

T. C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bi-BAZLI HT_c SÜPERİLETKENLERDE FİZİKSEL ÖZELLİKLER
İLE BİRLİKTE TERMOELEKTRİK GÜÇ VE TERMAL İLETKENLİK
KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

13/191

MEHMET ALİ AKSAN

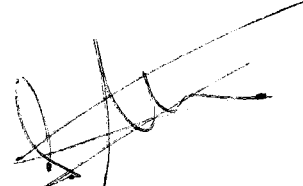
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

MALATYA
Haziran 2003

13/191
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALATYA

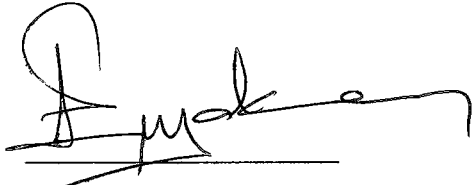
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü' ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.



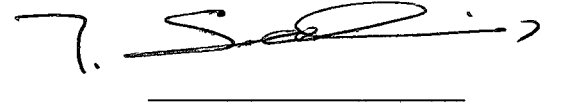
(İmza)

Prof. Dr. Selçuk ATALAY



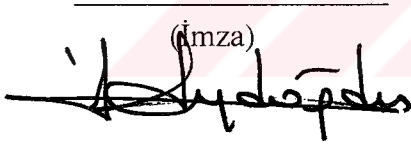
(İmza)

Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI



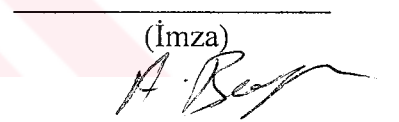
(İmza)

Prof. Dr. Turgay SEÇKİN



(İmza)

Doç. Dr. Yıldırım AYDOĞDU



(İmza)

Doç. Dr. Ali BAYRI

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

22.7.2003

UZAKTAN EĞİTİM MERKEZİ
DOKTORA TEZİ MERKEZİ
1997



Doç. Dr. Ali SAHİN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

Bi-BAZLI HT_c SÜPERİLETKENLERDE FİZİKSEL ÖZELLİKLER İLE BİRLİKTE TERMOELEKTRİK GÜÇ VE TERMAL İLETKENLİK KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet Ali AKSAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

161 + xviii sayfa

2003

Danışman: Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI

Bu çalışmada Bi₂Sr₂Ca₂Cu_{3-x}L_xO_{10+δ} (L=Mo (0.5≤x≤2.0), Er (x=0.5≤x≤1.0) ve Pr (x=0.5)) nominal kompozisyonlu sistemler cam-seramik yöntemiyle hazırlanmıştır. Elde edilen amorf örnekler farklı periyotlarda ve sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuştur. Örneklerin termal, yapısal ve elektriksel özellikleri DTA, XRD, SEM, R-T, S(T) ve κ(T) ölçümleri ile incelenmiştir. Kristalleşme için aktivasyon enerjileri Augis-Bennett ve Kissinger Metotları kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Mo-katkılı örneklerde aktivasyon enerjisinin azaldığını ve Er ve Pr-katkılı sistemlerde ise arttığını ortaya koymaktadır. Avrami Parametresi, *n*, Ozawa denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen *n* değerleri Mo ve Er-katkılı sistemde düşük katkılama seviyelerinde çekirdeklenmenin ve 3-boyutta parabolik büyümenin aynı anda olduğunu ve yüksek katkılama seviyelerinde ise sadece 3-boyutta parabolik büyüme olduğunu göstermektedir. Pr-katkılaması yapıldığında ise numunede sadece 3-boyutta parabolik büyüme olmaktadır.

Mo-katkılı sistemde katkılama seviyesi arttıkça camlaşma azalmıştır. Bununla birlikte, Er ve Pr-katkılı sistemlerde tamamen cam örnekler elde edilebilmiştir. XRD sonuçlarından Mo ve Er-katkılaması sonucu yapıda ana faz Bi-2212 olmuş ve Pr-katkılaması durumunda ise ana faz Bi-2201 olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda, örneklerde safsızlık fazlarının olduğu çok fazlı bir yapı meydana gelmiştir.

SEM fotoğraflarından Mo-katkılı sistemde iğne şeklinde, bir kristalleşmenin olduğu görülmüştür. Er-katkılı sistemde rasgele yönelmiş yapraksı bir kristalleşme meydana gelirken Pr-katkılı sistemde ise rasgele yönelmiş tanecikli bir yapı oluşmuştur.

R-T sonuçlarına göre sistemdeki katkı miktarı arttıkça *T_c*' de azalma olduğu gözlenmiştir. Özellikle Pr-katkılaması durumunda oldukça düşük bir *T_c* değeri elde edilmiştir. Presland Metodu kullanılarak hesaplanan Cu-O düzlemi başına hole konsantrasyonu sonuçları Mo ve Er-katkılı örneklerin Bi-2212 sisteminin hole konsantrasyonu bölgesinde ve Pr-katkılı örneğin ise Bi-2201 sisteminin hole konsantrasyonu bölgesinde olduğunu göstermiştir.

Mo ve Pr-katkılaması sonucu negatif termoelektrik güç, S(T), değeri elde edilmiştir. Bununla birlikte, Er-katkılaması sonucu ise pozitif S(T) değeri elde

edilmiştir. Elde edilen $S(T)$ verileri Lineer terimli çift band modeli ve Xin' in çift band modeli kullanılarak analiz edilmiştir.

$\kappa(T)$ ölçümleri sonucu T_c' nin hemen altında termal iletkenlikte ani bir artma olduğu bulunmuştur. Fonon ortalama serbest yolundaki artmayı gösteren bu maksimum pikin büyüklüğü katkılama seviyesi arttıkça düşmüştür.

Anahtar kelimeler: Cam-seramikler, hole konsantrasyonu, termoelektrik güç, termal iletkenlik, kristalleşme için aktivasyon enerjisi, Avrami parametresi



ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF THE THERMOELECTRIC POWER AND THERMAL CONDUCTIVITY PROPERTIES TOGETHER WITH THE PHYSICAL PROPERTIES IN Bi-BASED HT_c SUPERCONDUCTORS

Mehmet Ali AKSAN

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

161 + xviii pages

2003

Supervisor: Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI

In this study, the systems with nominal compositions $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{3-x}L_xO_{10+\delta}$ ($L=Mo$ ($0.5 \leq x \leq 2.0$), Er ($x=0.5 \leq x \leq 1.0$) and Pr ($x=0.5$)) were prepared by glass-ceramic method. The samples obtained were heat treated at different periods and temperatures. The thermal, structural and electrical properties of the samples were investigated by means of DTA, XRD, SEM, R-T, $S(T)$ and $\kappa(T)$. The crystallization activation energies of the samples were computed by using Augis-Bennett and Kissinger Methods. The results obtained showed that the activation energy decreased in the Mo-substituted samples and increased in the Er and Pr-substituted samples. The Avrami parameter, n , were computed by using Ozawa's equation. The obtained n values suggested that in the lower substitution levels for the Mo and Er-substituted systems, nucleation and three-dimensional parabolic growth occurred simultaneously and in the higher substitution levels, only three-dimensional parabolic growth occurred. When Pr was substituted, only three-dimensional parabolic growth was occurred on the sample.

For the Mo-substituted system, when the Mo concentration increased the glassification in the samples decreased. However, fully glass samples were obtained in the Er and Pr-substituted samples. From the XRD results, for the Mo and Er-substitutions the main phase in the structure was found to be Bi-2212 ($n=2$). In the case of the Pr-substitution, the main phase was obtained to be Bi-2201 ($n=1$) phase. In addition, for all the samples prepared, the multiphase formations including impurities has been obtained.

The SEM micrographs showed that the needle-like grains have grown in the Mo-substituted samples. In the Er-substituted samples, randomly oriented flake like grains were formed on the sample surfaces. But, randomly oriented granular formation was obtained in the Pr-substituted sample.

The R-T results obtained indicated that T_c decreases with the increase of the substitutions. Especially, in the case of the Pr substitution, the lower T_c value was obtained comparing to the Mo and Er-substituted systems. The hole concentration results per Cu-O planes, computed by using Presland's formula, showed that the Mo and Er-substituted systems were found to be in the hole concentration region of Bi-2212

and the Pr-substituted system was found to be in the hole concentration region of Bi-2201.

The negative thermoelectric power, $S(T)$, was obtained with the substitution of Mo and Pr. However, the positive $S(T)$ value was obtained for the Er substitution. The $S(T)$ data obtained were analyzed by using the two band model with the linear T term and Xin's two band model.

The $\kappa(T)$ measurements showed that a sharp rise was obtained just below T_c . The magnitude of this peak in κ below T_c , which is associated with the increase in the phonon mean free path decreased with the substitutions.

Keywords: Glass-ceramics, hole concentration, thermoelectric power, thermal conductivity, activation energy for crystallization, Avrami parameter



TEŞEKKÜR

Deneyleirim, deney sonuçlarının değerdendirilmesi ve tezim süresince benden her türlü desteğini ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI' ya

Deney sonuçlarının değerdendirilmesi sırasında bana yardımlarda bulunan ve bilgisel yönde destekte bulunan sayın Yrd. Doç. Dr. Yakup BALCI' ya,

Sayın bölüm başkanımız Prof. Dr. Selçuk ATALAY' a,

X-ışını ölçümleri sırasında bana yardım eden Uzman Kadir TOY' a

Elektron mikroskobu ölçümleri sırasında bana çok değerli vakitlerini ayıran Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliğinden Öğretim Görevlisi Erman UZGUR' a,

DTA ölçümlerim için bana yardımcı olan Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünden Arş. Grv. Galip İÇDUYGU ve Arş. Grv. Süleyman KÖYTEPE' ye,

Bilgisayarındaki softwareleri açarak kullanmamı sağlayan Fizik Bölümünden Arş. Grv. Olgun Adem KAYA' ya

Doktora süresince bana her türlü desteği veren Eşim E. Nesligül AKSAN ve oğlum M. Meriç AKSAN' a sonsuz

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Elektron-Elektron Çiftlenmesi ve Cooper Çiftleri (BCS Teorisi).....	4
2.2. Rezonans Valans Band (RVB) Teorisi; Anderson Teorisi (Yaklaşımı).....	7
2.3. Diğer Teorik Yaklaşımlar.....	8
2.4. Süperiletkenlerde Fiziksel Özellikler.....	9
2.5. Süperiletkenlerde Termal İletim Özellikleri.....	13
2.5.1. Metallerde Termoelektrik Güç.....	13
2.5.1.1. Difüzyon Termoelektrik Gücü.....	14
2.5.1.2. Fonon-Çekim (Fonon-Drag) Termoelektrik Gücü.....	16
2.5.2. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerde Termoelektrik Güç.....	18
2.5.2.1. Lineer Terimli Çift Band Modeli.....	21
2.5.2.2. Nagosa-Lee Modeli.....	21
2.5.2.3. Phenomenological Dar Band Modeli.....	22
2.5.2.4. Xin' in Çift Band Modeli.....	23
2.6. Termal İletkenlik.....	24
2.6.1. İletim Mekanizması.....	24
2.6.2. Metallerin Isı İletkenliği.....	27
2.6.3. Wiedemann-Franz Yasası.....	27
2.6.4. Fourier Yasası.....	28
2.6.5. Termal İletkenliği Etkileyen Faktörler.....	30
2.6.5.1. Umklapp Etkisi.....	30
2.6.5.2. Örgü Kusurları.....	33
2.6.6. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerde Termal İletkenlik.....	34

3. HT_c SÜPERİLETKEN AİLELERİ.....	36
3.1. BSCCO Süperiletken Ailesi ve Genel Faz Oluşumu.....	37
3.1.1. $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$ (n=1) Fazı.....	37
3.1.2. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (n=2) Sistemi.....	38
3.1.3. $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (n=3) Sistemi.....	39
3.1.4. BSCCO Fazlarının Reaksiyon Mekanizması.....	41
3.2. BSCCO Sisteminde CuO Düzlemlerinin Önemi.....	44
3.3. BSCCO Sistemine Yapılan Katkılamalar.....	46
3.3.1. Bi, Sr ve Ca yerine yapılan Katkılamalar.....	46
3.3.2. Cu Yerine Yapılan Katkılamalar.....	47
3.4. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Hazırlama Yöntemleri.....	50
3.4.1. Katıhal Reaksiyon Yöntemi.....	51
3.4.2. Sol-Jel Yöntemi.....	51
3.4.3. Cam-Seramik Yöntemi.....	52
3.5. Genel Cam Seramik Oluşumu.....	52
3.5.1. HT_c Cam-Seramik Süperiletkenler.....	54
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	58
4.1. Örneklerin Hazırlanması.....	58
4.2. Isıl İşlemler.....	58
4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	59
4.4. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD).....	60
4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM).....	60
4.6. Direnç Ölçümleri (R-T).....	61
4.7. Termoelektrik Güç S(T) Ölçümleri.....	61
4.8. Termal İletkenlik $\kappa(T)$ Ölçümleri.....	62
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	63
5.1. $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{2.5}Mo_{0.5}O_{10+\delta}$ Sistemi.....	63
5.1.1. DTA Sonuçları.....	63
5.1.2. X-Işını (XRD) Sonuçları.....	66
5.1.3. Direnç Ölçüm (R-T) Sonuçları.....	68
5.1.4. Hole Konsantrasyonu.....	69
5.2. $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_2MoO_{10+\delta}$ Sistemi.....	70
5.2.1. DTA Sonuçları.....	70

5.2.2. X-Işını (XRD) Sonuçları.....	73
5.2.3. Direnç Ölçüm (R-T) Sonuçları.....	74
5.2.4. Hole Konsantrasyonu.....	76
5.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{1.5}\text{Mo}_{1.5}\text{O}_{10+\delta}$ Sistemi.....	76
5.3.1. DTA Sonuçları.....	76
5.3.2. X-Işını (XRD) Sonuçları.....	78
5.3.3. Direnç Ölçüm (R-T) Sonuçları.....	80
5.3.4. Hole Konsantrasyonu.....	81
5.4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuMo}_2\text{O}_{10+\delta}$ Sistemi.....	82
5.4.1. DTA Sonuçları.....	82
5.5. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x)\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) Sistemine Ait SEM Sonuçları.....	84
5.6. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) Sistemine Ait Termoelektrik Güç S(T) Sonuçları.....	86
5.7. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) Sistemine Ait Termal İletkenlik $\kappa(T)$ Sonuçları.....	88
5.8. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ Sistemi.....	89
5.8.1. DTA Sonuçları.....	89
5.8.2. X-Işını (XRD) Sonuçları.....	92
5.8.3. Direnç Ölçüm (R-T) Sonuçları.....	94
5.8.4. Hole Konsantrasyonu.....	95
5.9. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ErO}_{10+\delta}$ Sistemi.....	96
5.9.1. DTA Sonuçları.....	96
5.9.2. X-Işını (XRD) Sonuçları.....	98
5.9.3. Direnç Ölçüm (R-T) Sonuçları.....	99
5.9.4. Hole Konsantrasyonu.....	101
5.10. SEM Sonuçları.....	101
5.11. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) Sistemine Ait Termoelektrik Güç S(T) Sonuçları.....	103
5.12. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) Sistemine Ait Termal İletkenlik $\kappa(T)$ Sonuçları.....	104
5.13. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ Sistemi.....	105
5.13.1. DTA Sonuçları.....	105

5.13.2. X-Işını (XRD) Sonuçları.....	108
5.13.3. Direnç Ölçüm (R-T) Sonuçları.....	109
5.13.4. Hole Konsantrasyonu.....	110
5.14. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Pr}_x)\text{O}_{10+\delta}$ ($x=0.5$) Sistemine Ait SEM Sonuçları.....	111
5.15. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ Sistemine Ait Termoelektrik Güç S(T) Sonuçları.....	111
5.16. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ Sistemine Ait Termal İletkenlik $\kappa(T)$ Sonuçları.....	113
6. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	114
6.1. Katkılamaların Termal Özelliklere Olan Etkisi.....	114
6.2. Katkılamaların Cam Oluşumuna Olan Etkisi.....	119
6.3. Katkılamaların Yapısal Özelliklere Olan Etkisi.....	121
6.4. Katkılamaların mikroyapısal özelliklere olan etkisi.....	124
6.5. Katkılamaların Elektriksel Özelliklere Olan Etkisi.....	124
6.6. Katkılamaların Termoelektrik Güce (S(T)) Olan Etkisi.....	126
6.7. Katkılamaların Termal İletkenlik $\kappa(T)$ Özelliklerine Olan Etkisi.....	135
6.8. Genel Sonuç.....	137
6.9. İleri Çalışmalar.....	142
7. KAYNAKLAR.....	143
Özgeçmiş.....	157

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	BCS teorisinin şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.2.	İki elektron E_f' nin üzerinde $\hbar \omega_q$ kalınlığında bir tabakada bulunduğu zaman etkileşen iki elektronun \vec{k} -dalga vektörlerinin gösterilmesi.....	5
Şekil 2.3.	Bir süperiletken malzemede saçılma prosesi.....	6
Şekil 2.4.	(a) I. tip süperiletkenlik ve (b) II. tip süperiletkenliğin uygulanan alana karşı diamanyetizma etkisi.....	10
Şekil 2.5.	Karışık durumda bir II. tip süperiletkende transport akım yoğunluğu \vec{J} , manyetik akı \vec{B} ve Lorentz kuvveti \vec{F}_L arasındaki etkileşme.....	12
Şekil 2.6.	Bakır'ın S(T) grafiği.....	15
Şekil 2.7.	İki ucu T_1 ve T_2 sıcaklıklarında 2 rezervuar ile termal kontak halindeki katı bir sistem.....	25
Şekil 2.8.	İki boyutlu kare örgüde $\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G}$ Umklapp fonon saçılması.....	31
Şekil 2.9.	Umklapp etkisi ile meydana gelen elektron-fonon saçılması.....	32
Şekil 3.1.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ sisteminin kristal yapısı.....	38
Şekil 3.2.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sisteminin kristal yapısı.....	39
Şekil 3.3.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ sisteminin kristal yapısı.....	40
Şekil 3.4.	Bi-bazlı süperiletken sistemi için faz diyagram eğrisi.....	44
Şekil 3.5.	Bakır ve bizmut düzlemleri arasındaki yük transferi.....	45
Şekil 3.6.	M_2O_3 şeklindeki bir iyonun iki boyutta temsil edilmesi a) kristal formda ve b) cam formda.....	53
Şekil 4.1.	Termoelektrik güç ölçümleri için şematik diyagram.....	62
Şekil 5.1.	x=0.5-Mo katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) $\alpha=5$ °C/dk, b) $\alpha=10$ °C/dk, c) $\alpha=20$ °C/dk ve d) $\alpha=30$ °C/dk.....	63
Şekil 5.2.	x=0.5-Mo katkılı numunede kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.....	66
Şekil 5.3.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD grafikleri; a) Cam, b) 855°C' de 60 saat ısıl işlem görmüş, c) 855°C' de 120 saat ısıl işlem görmüş ve d) 855°C' de 240 saat ısıl işlem görmüş örnekler.....	67
Şekil 5.4.	a) 855°C' de 60 saat, b) 855°C' de 120 saat ve c) 855°C' de 240 saat ısıl işlem görmüş $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait direnç-sıcaklık (R-T) grafikleri.....	69
Şekil 5.5.	x=1.0-Mo katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) $\alpha=5$ °C/dk, b) $\alpha=10$ °C/dk, c) $\alpha=20$ °C/dk ve d) $\alpha=30$ °C/dk.....	71
Şekil 5.6.	x=1.0-Mo katkılı numunede kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.....	72
Şekil 5.7.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD grafikleri; a) Cam, b) 840°C' de 60 saat ısıl işlem görmüş, c) 840°C' de 120 saat ısıl	

Şekil 5.8.	işlem görmüş ve d) 840 ⁰ C' de 240 saat ısıtım işlem görmüş örnekler a) 840 ⁰ C' de 60 saat, b) 840 ⁰ C' de 120 saat ve c) 840 ⁰ C' de 240 saat ısıtım işlem görmüş Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₂ MoO _{10+δ} numunesine ait direnç-sıcaklık (R-T) grafikleri.....	74
Şekil 5.9.	x=1.5-Mo katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) α=5 ⁰ C/dk, b) α=10 ⁰ C/dk, c) α=20 ⁰ C/dk ve d) α=30 ⁰ C/dk.....	75
Şekil 5.10.	x=1.5-Mo katkılı numunede kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.....	77
Şekil 5.11.	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu _{1.5} Mo _{1.5} O _{10+δ} numunesine ait XRD grafikleri; a) eritilip hızlı soğutulduktan sonra, b) 830 ⁰ C' de 60 saat ısıtım işlem görmüş, c) 830 ⁰ C' de 120 saat ısıtım işlem görmüş ve d) 830 ⁰ C' de 120 saat ısıtım işlem görmüş örnekler.....	78
Şekil 5.12.	a) 830 ⁰ C' de 60 saat, b) 830 ⁰ C' de 120 saat ve c) 830 ⁰ C' de 240 saat ısıtım işlem görmüş Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu _{1.5} Mo _{1.5} O _{10+δ} numunesine ait direnç-sıcaklık (R-T) grafikleri.....	79
Şekil 5.13.	x=2.0 Mo katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) α=5 ⁰ C/dk, b) α=10 ⁰ C/dk, c) α=20 ⁰ C/dk ve d) α=30 ⁰ C/dk.....	80
Şekil 5.14.	x=2.0-Mo katkılı numunede kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.....	82
Şekil 5.15.	x=0.5 Mo-katkılı numunenin (a) 400 büyütme ve (b) 1000 büyütme ile alınmış elektron mikroskobu fotoğrafları.....	83
Şekil 5.16.	x=1.0 Mo-katkılı numunenin (a) 400 büyütme ve (b) 1000 büyütme ile alınmış elektron mikroskobu fotoğrafları.....	85
Şekil 5.17.	x=1.5 Mo-katkılı numunenin (a) 400 büyütme ve (b) 1000 büyütme ile alınmış elektron mikroskobu fotoğrafları.....	85
Şekil 5.18.	(◇) 855 ⁰ C' de 60 saat ısıtım işlem görmüş x=0.5-Mo katkılı, (□) 840 ⁰ C' de 120 saat ısıtım işlem görmüş x=1.0-Mo katkılı ve (●) 830 ⁰ C' de 120 saat ısıtım işlem görmüş x=1.5-Mo katkılı numunelerin (S-T) grafikleri.....	86
Şekil 5.19.	(◆) 855 ⁰ C' de 60 saat ısıtım işlem görmüş x=0.5-Mo katkılı, (□) 840 ⁰ C' de 120 saat ısıtım işlem görmüş x=1.0-Mo katkılı ve (▲) 830 ⁰ C' de 120 saat ısıtım işlem görmüş x=1.5-Mo katkılı numunelerin (K-T) grafikleri.....	87
Şekil 5.20.	x=0.5-Er katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) α=5 ⁰ C/dk, b) α=10 ⁰ C/dk, c) α=20 ⁰ C/dk ve d) α=30 ⁰ C/dk.....	89
Şekil 5.21.	x=0.5-Er katkılı numunede kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.....	90
Şekil 5.22.	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu _{2.5} Er _{0.5} O _{10+δ} numunesine ait XRD grafikleri; a) Cam, b) 890 ⁰ C' de 60 saat ısıtım işlem görmüş, c) 890 ⁰ C' de 120 saat ısıtım işlem görmüş ve d) 890 ⁰ C' de 240 saat ısıtım işlem görmüş örnekler.....	91
Şekil 5.23.	a) 890 ⁰ C' de 60 saat, b) 890 ⁰ C' de 120 saat ve c) 890 ⁰ C' de 240 saat ısıtım işlem görmüş Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu _{2.5} Er _{0.5} O _{10+δ} numunesine ait direnç-sıcaklık (R-T) grafikleri.....	92
		94

Şekil 5.24.	x=1.0-Er katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) $\alpha=5$ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, b) $\alpha=10$ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, c) $\alpha=20$ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ve d) $\alpha=30$ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$	96
Şekil 5.25.	x=1.0-Er katkılı numunede kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.....	97
Şekil 5.26.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ErO}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD grafikleri; a) Cam, b) 900°C ' de 60 saat ısıtım işlem görmüş, c) 900°C ' de 120 saat ısıtım işlem görmüş ve d) 900°C ' de 240 saat ısıtım işlem görmüş örnekler	99
Şekil 5.27.	a) 900°C ' de 60 saat, b) 900°C ' de 120 saat ve c) 900°C ' de 240 saat ısıtım işlem görmüş $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ErO}_{10+\delta}$ numunesine ait direnç-sıcaklık (R-T) grafikleri.....	100
Şekil 5.28.	a) x=0.5 Er-katkılı numunenin 400 büyütme ile alınmış elektron mikroskobu fotoğrafı, b) numunenin kesitten alınan görüntüsü ve yüzeyinde oluşan wishkerler.....	102
Şekil 5.29.	a) x=1.0 Er-katkılı numunenin 400 büyütme ile alınmış elektron mikroskobu fotoğrafı, b) numunenin kesitten alınan görüntüsü ve yüzeyinde oluşan wishkerler.....	102
Şekil 5.30.	(\diamond) 890°C ' de 240 saat ısıtım işlem görmüş x=0.5-Er katkılı, (Δ) 900°C ' de 240 saat ısıtım işlem görmüş x=1.0-Er katkılı numunelerin (S-T) grafikleri.....	103
Şekil 5.31.	(\square) 890°C ' de 240 saat ısıtım işlem görmüş x=0.5-Er katkılı, (\blacklozenge) 900°C ' de 240 saat ısıtım işlem görmüş x=1.0-Er katkılı numunelerin (κ -T) grafikleri.....	105
Şekil 5.32.	x=0.5-Pr katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) $\alpha=5$ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, b) $\alpha=10$ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, c) $\alpha=20$ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ve d) $\alpha=30$ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$	106
Şekil 5.33.	x=0.5-Pr katkılı numunede kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.....	107
Şekil 5.34.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD grafikleri; a) Cam, b) 850°C ' de 40 saat ısıtım işlem görmüş, c) 850°C ' de 60 saat ısıtım işlem görmüş ve d) 850°C ' de 120 saat ısıtım işlem görmüş örnekler	108
Şekil 5.35.	a) 850°C ' de 40 saat, b) 850°C ' de 60 saat ve c) 850°C ' de 120 saat ısıtım işlem görmüş $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait direnç-sıcaklık (R-T) grafikleri.....	110
Şekil 5.36.	x=0.5 Pr-katkılı numunenin 2500 büyütme ile alınmış taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı.....	111
Şekil 5.37.	(\blacklozenge) 850°C ' de 60 saat ısıtım işlem görmüş x=0.5-Pr katkılı numunenin (S-T) grafiği.....	112
Şekil 5.38.	850°C ' de 240 saat ısıtım işlem görmüş x=0.5-Pr katkılı numunenin (κ -T) grafiği.....	113
Şekil 6.1.	Mo ve Er ve Pr-katkılı sistemlerde E_a ' nın katkı miktarına (x) göre değişimi.....	116
Şekil 6.2.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$ sisteminde $\ln\alpha'$ ya karşı $\ln(-\ln(1-\phi))$ grafiği; a) x=0.5, b) x=1.0, c) x=1.5 ve d) x=2.0 numuneleri.....	117
Şekil 6.3.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x)\text{O}_{10+\delta}$ ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Pr}_x)\text{O}_{10+\delta}$ sisteminde $\ln\alpha'$ ya karşı $\ln(-\ln(1-\phi))$ grafiği; a) x=0.5-Er, b) x=1.0-Er ve c) x=0.5-Pr numuneleri.....	118

Şekil 6.4.	Mo katkılması ile elde edilen camların XRD grafikleri; a) $x=0.5$ numunesi, b) $x=1.0$ numunesi, c) $x=1.5$ numunesi ve d) $x=2.0$ numunesi.....	120
Şekil 6.5.	Er ve Pr-katkılamaları ile elde edilen camların XRD grafikleri; a) $x=0.5$ -Er, b) $x=1.0$ -Er ve c) $x=0.5$ -Pr numunesi.....	121
Şekil 6.6.	Hazırlanan örneklerde katkılama ile T_c ' nin değişimi.....	126
Şekil 6.7.	(a) Er-katkılı ve (b) Mo ve Pr-katkılı sistemlerin ($S/T-T^2$) grafikleri.....	129
Şekil 6.8.	Mo-katkılı sistemde Lineer terimli çift band modeline göre elde edilen grafikler.....	130
Şekil 6.9.	Er-katkılı sistemde Lineer terimli çift band modeline göre elde edilen grafikler.....	131
Şekil 6.10.	Pr-katkılı sistemde Lineer terimli çift band modeline göre elde edilen grafikler.....	132
Şekil 6.11.	Mo-katkılı sistemde X_{in} ' in çift band modeline göre elde edilen grafikler.....	133
Şekil 6.12.	Er-katkılı sistemde X_{in} ' in çift band modeline göre elde edilen grafikler.....	134
Şekil 6.13.	Pr-katkılı sistemde X_{in} ' in çift band modeline göre elde edilen grafikler.....	135

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	Bi-2201 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemde bulunan en yakın oksijen atomlarının sayısı.....	37
Çizelge 3.2.	Bi-2212 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemde bulunan en yakın oksijen atomlarının sayısı.....	39
Çizelge 3.3.	Bi-2223 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemde bulunan en yakın oksijen atomlarının sayısı.....	40
Çizelge 3.4.	Farklı mekanizmalarda Avrami katsayısının olası değerleri.....	42
Çizelge 3.5.	Bazı BSCCO cam-seramik süperiletken sistemler için kristalleşme aktivasyon enerjisi.....	56
Çizelge 5.1.	$x=0.5$ Mo katkılması ile elde edilen DTA verileri.....	64
Çizelge 5.2.	Katkısız ve $x=0.5$ oranında Mo-katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan kristalleşme aktivasyon enerjileri.....	65
Çizelge 5.3.	$x=0.5$ Mo katkılı numunenin kristalografik özellikleri.....	68
Çizelge 5.4.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ sistemine ait elektriksel ölçüm ve hole konsantrasyonu sonuçları.....	70
Çizelge 5.5.	$x=1.0$ Mo katkılması ile elde edilen DTA verileri.....	72
Çizelge 5.6.	$x=1.0$ oranında Mo-katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjisi ve diğer katkılama seviyeleri ile karşılaştırılması.....	72
Çizelge 5.7.	$x=1.0$ Mo katkılı numunenin kristalografik özellikleri.....	74
Çizelge 5.8.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{10+\delta}$ sistemine ait elektriksel ölçüm ve hole konsantrasyonu sonuçları.....	76
Çizelge 5.9.	$x=1.5$ Mo katkılması ile elde edilen DTA verileri.....	77
Çizelge 5.10.	$x=1.5$ oranında Mo-katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjisi ve diğer katkılama seviyeleri ile karşılaştırılması.....	78
Çizelge 5.11.	$x=1.5$ Mo katkılı numunenin kristalografik özellikleri.....	80
Çizelge 5.12.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{1.5}\text{Mo}_{1.5}\text{O}_{10+\delta}$ sistemine ait elektriksel ölçüm ve hole konsantrasyonu sonuçları.....	81
Çizelge 5.13.	$x=2.0$ Mo katkılması ile elde edilen DTA verileri.....	83
Çizelge 5.14.	$x=2.0$ oranında Mo-katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjisi ve diğer katkılama seviyeleri ile karşılaştırılması.....	84
Çizelge 5.15.	Mo-katkılı sistemde elde edilen T_{pik} değerleri.....	87
Çizelge 5.16.	$x=0.5$ Er katkılması ile elde edilen DTA verileri.....	90
Çizelge 5.17.	Katkısız ve $x=0.5$ oranında Er katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	91
Çizelge 5.18.	$x=0.5$ Er katkılı numunenin kristalografik özellikleri.....	93
Çizelge 5.19.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ sistemine ait elektriksel ölçüm ve hole konsantrasyonu sonuçları.....	95
Çizelge 5.20.	$x=1.0$ Er katkılması ile elde edilen DTA verileri.....	97
Çizelge 5.21.	$x=1.0$ oranında Er-katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjisi ve diğer katkılama seviyeleri ile karşılaştırılması.....	98
Çizelge 5.22.	$x=1.0$ Er katkılı numunenin kristalografik özellikleri.....	99
Çizelge 5.23.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ErO}_{10+\delta}$ sistemine ait elektriksel ölçüm ve hole konsantrasyonu sonuçları.....	101

Çizelge 5.24.	Er-katkılı sistemde elde edilen T_{pik} değerleri.....	104
Çizelge 5.25.	x=0.5 Pr katkılıması ile elde edilen DTA verileri.....	106
Çizelge 5.26.	Katkısız ve x=0.5 oranında Pr katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	107
Çizelge 5.27.	x=0.5 Pr katkılı numunenin kristalografik özellikleri.....	109
Çizelge 5.28.	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{2.5}Pr_{0.5}O_{10+\delta}$ sistemine ait elektriksel ölçüm ve hole konsantrasyonu sonuçları.....	111
Çizelge 5.29.	Pr-katkılı sistemde elde edilen T_{pik} değeri.....	112
Çizelge 6.1.	Mo, Er ve Pr-katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	115
Çizelge 6.2.	Cu-yerine katkı yapılmış Bi-2223 sistemde Avrami parametresi, n	118
Çizelge 6.3.	Cu yerine Mo katkılı Bi-2223 sisteminde kristal hücre parametrelerinin değişimi.....	122
Çizelge 6.4.	Cu yerine Er katkılı Bi-2223 sisteminde kristal hücre parametrelerinin değişimi.....	123
Çizelge 6.5.	Cu yerine Pr katkılı Bi-2223 sisteminde kristal hücre parametrelerinin değişimi.....	123
Çizelge 6.6.	Katkılama ile fonon-çekim sıcaklığının değişimi.....	128
Çizelge 6.7.	Mo katkılı sistemde Lineer terimli çift band modeli kullanılarak elde edilen katsayılar.....	130
Çizelge 6.8.	Er katkılı sistemde Lineer terimli çift band modeli kullanılarak elde edilen katsayılar.....	131
Çizelge 6.9.	Pr katkılı sistemde Lineer terimli çift band modeli kullanılarak elde edilen katsayılar.....	132
Çizelge 6.10.	Mo katkılı sistemde Xin' in çift band modeli kullanılarak elde edilen katsayılar.....	133
Çizelge 6.11.	Er katkılı sistemde Xin' in çift band modeli kullanılarak elde edilen katsayılar.....	133
Çizelge 6.12.	Pr katkılı sistemde Xin' in çift band modeli kullanılarak elde edilen katsayılar.....	134
Çizelge 6.13.	Cu yerine yapılan katkılama ile bu çalışmada hazırlanan sistemlerin T_c sıcaklıklarının karşılaştırılması.....	138

SİMGELER VE KISALTMALAR

HT_c	Yüksek sıcaklık süperiletkenliği
LT_c	Düşük sıcaklık süperiletkenliği
T_c	Kritik sıcaklık
T_0	Sıfır direnç sıcaklığı
ΔT	$T_c - T_0$
\vec{k}	Elektron dalga vektörü
\vec{q}	Fonon dalga vektörü
\vec{k}_f	Fermi uzayındaki dalga vektörü
E_f	Fermi enerjisi
ΔE	Etkileşme enerjisi
$g(E_f)$	Durum yoğunluğu
V	Etkileşme potansiyeli
Δ	Bir süperiletken sistemde taban ve uyarılmış durumlar bir enerji aralığı
J_c	Kritik akım yoğunluğu
H_c	Kritik manyetik alan
I_c	Kritik akım
A	Numunenin kesit alanı
ΔM	$M_+ - M_-$ (M_+ pozitif manyetizasyon ve M_- negatif manyetizasyonu gösterir)
λ	Sızma derinliği
ξ	Uyum uzunluğu (coherence length)
κ	Ginzburg-Landau parametresi
m	Elektronun kütlesi
e	Elektronun yükü
c	Işık hızı
n_s	Süperiletimi meydana getiren elektronların yoğunluğu
\vec{F}_L	Lorentz kuvveti
\vec{j}	II. tip süperiletkende transport akım yoğunluğu
\vec{B}	manyetik akı
S	Termoelektrik güç
\vec{E}	Elektrostatik potansiyelin yarattığı elektrik alan
$\vec{\nabla}T$	Düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri arasındaki sıcaklık gradyenti
l	Ortalama serbest yol
S_d	Difüzyon termoelektrik gücü
$\sigma(\varepsilon)$	ε enerjili taşıyıcıların iletkenliği
k	Boltzmann sabiti
θ_D	Debye sıcaklığı
ε_k	\vec{k} dalga vektörünün enerjisi
S_g	Fonon-çekim (fonon-drag) termoelektrik gücü
U	Akustik enerji
P_x	U akustik enerjisinin konuma bağlı olarak azalmasına karşılık gelen yayılma basıncı
F_x	Yük dengesizliğine eşlik eden elektrostatik orjinli zıt yönde oluşacak kuvvet
n_0	Yük yoğunluğu

F_x	Yük dengesizliğine eşlik eden elektrostatik orjinli zıt yönde oluşacak kuvvet
n_0	Yük yoğunluğu
E_x	x-yönünde oluşan elektrik alan
C_g	Fononik ısı sığası
E_0	Lineer terimli çift band modeline göre Fermi seviyesi civarındaki Lorenzian rezonansının merkezi
γ	Rezonansın genişliği
α	Lineerlik katsayısı
S_F	Nagosa-Lee modeline göre Fermi durumundaki termoelektrik güç
S_B	Nagosa-Lee modeline göre Maxwellian durumundaki termoelektrik güç
ρ	Cu-O düzlemi başına hole konsantrasyonu
μ	Kimyasal potansiyel
σ^+	Hollerden gelen elektriksel iletkenlik
σ^-	Elektronlardan gelen elektriksel iletkenlik
E_c	Band aralığının merkezinden iletim bandının altına kadar ölçülen enerjid
A	Xin' in çift band modeline göre Cu-O düzlemlerindeki hareketli hole katkısını gösterir
λ	Tabakalar için band yapısındaki enerji aralığını bulmak için kullanılmaktadır ($\lambda=E_c/k$ ve $E_c=E_g/2$)
E_g	Enerji band aralığı
\vec{J}_U	Sistem boyunca taşınan akı
κ	Termal iletkenlik katsayısı
κ_e	Elektronik termal iletkenlik
κ_L	Örgü termal iletkenliği
κ_{xy}	Enine termal iletkenlik (Rughi-Leduc etkisi)
ρ_U	Enerji yoğunluğu
$\overline{c_z}$	Moleküler hızın z-yönündeki bileşenin mutlak değer ortalaması
$\rho_U(2)\overline{c_z}$	T_2 sıcaklığındaki sistemin bir ucunun enerji karakteristik akısı
$\rho_U(1)\overline{c_z}$	T_1 sıcaklığındaki sistemin bir ucunun enerji karakteristik akısı
\hat{C}_V	Sabit hacimde ısı sığasıdır
L	Lorentz sabiti
τ_{el}	Elektronlar için gevşeme zamanı
\hbar	Planck sabiti
q_x	Isı transfer hızı
ρ	Özdirenç
\vec{G}	Ters örgü vektörü
D	Kristal boyutu
f	Çekirdeklenme-büyüme için dönüşme kesri
u	Küresel şekilde dönüşüme uğramış bölgelerin ara yüzeyinin birim alanı başına izotropik büyüme hızı
I_v	Çekirdeklenme hızı
τ	Çekirdeklenme zamanı
K	Zamana bağlı reaksiyon hız sabiti
n	Avrami parametresi
T_{endo}	1. endotermik aktivitenin görüldüğü sıcaklık
T_{KM}	2. endotermik aktivitenin görüldüğü kısmi erime sıcaklığı
α	DTA' da kullanılan ısıtma hızı

R	Gaz sabiti ($R=8.314 \text{ J/molK}$)
E_a	Kristalleşme için aktivasyon enerjisi
T_0	Mutlak sıcaklık (273 K)
L	Scherrer Modeline göre hesaplanan kristal büyüklüğü
t	x-ışını desenlerinde piklerin yarı genişliği (Full Width Half Maximum, FWHM)
θ	X-ışını pik açısı
λ	X-ışını dalga boyu
T_{pik}	S(T) ölçümlerinde termoelektrik gücün pik verdiği sıcaklık
ϕ	Bir T sıcaklığında kristalleşme pikinin kısmi alanının kristalleşme ekzotermünün toplam alanına oranı
T_g	Fonon-çekim termoelektrik gücünün başladığı sıcaklık



1. GİRİŞ

Süperiletkenlik çalışmaları 20 yy başlarında ve o dönemin teorik fizikçilerinin de ilgisini çeken beklenmedik deneysel buluşlarla başlamıştır. Bu buluşlardan en önemlisi; 1908’ de Hollanda’ nın Lieden Üniversitesinde Kamerling Onnes’ in Helyumu sıvılaştırması ve 1911’ de de metalik cıvanın mutlak sıfırda elektriksel direncinin kaybolduğunu bulmasıdır. Daha sonra, 1933’ de Berlin’ de Walter Meissner ve Robert Ochsenfeld’ in süperiletken maddelerin manyetik alanı dışladığını bulmaları ile süperiletkenlik konusunda çalışmalar hızlanmıştır. 1986 yılında ise Johanne George Bednorz ve Karl Alexander Müller’ in ilk oksitli yüksek sıcaklık (HT_c) süperiletkeni bulmaları ile tüm dünyada hızlı bir gelişim göstermiştir [1].

Tarihsel olarak ilk süperiletkenlik deneyi 1911’ de Onnes’ in Cıva ile yaptığı deney ile başlar [2]. Onnes metallerde elektriksel direncin niçin sıcaklığa bağlı olduğunu açıklarken Einstein’ in kuantum osilatörler teorisinin etkisinde kalmıştı. Buna göre, eğer moleküllerin termal titreşimleri akımın akmasına engel olur ve bu titreşimler düşük sıcaklıklarda çok küçük olursa o zaman Einstein’ in osilatörleri düşük sıcaklıklarda metallerdeki direnç düşmesini açıklayabilirdi. Bu durumda mutlak sıfıra yaklaşıldıkça saf metalin öz direnci sonsuza gitmek yerine sıfıra doğru azalacaktı. Bu sanıyı ispatlamak için Onnes yaptığı deneyde cıvanın öz direncinin 4.2 K’ de sıfıra düştüğünü gözledi [3]. Bu sıcaklıktaki direnç düşmesinin çok ani olması ancak Einstein modeli ile açıklanabilmekteydi. Bu bağlamda devam eden deneyler sonucunda 1914’ de Kurşunun 7.2 K’ de ve Niobiumun 9.2 K’ de süperiletken hale geçtiği belirlendi [4,5].

1933’ de Meissner ve Ochsenfeld kritik sıcaklıkta bulunan bir süperiletkene dışarıdan manyetik alan uygulandığında süperiletken malzemenin bu manyetik alanı dışarıladığını gözlediler [6]. Böylece süperiletkenlerin sadece mükemmel bir iletken değil aynı zamanda mükemmel bir diamagnet oldukları da keşfedilmiş oldu. Bu durum Fizikte Meissner etkisi olarak adlandırıldı ve süperiletkenlik için önemli bir dönüm noktası oldu. Fakat o yıllarda hala süperiletkenlik için bir kuantum mekaniksel temel oluşturulamamıştı. 1935’ de Heinz ve Fritz London sızma derinliğini “dışarıdan uygulanan statik manyetik akı bir süperiletken malzemeye sızabilir” şeklinde açıkladılar [7]. 1950’ ye kadar hala bir mikroskobik teori oturtulamamıştı ama bulmacanın parçaları yavaş yavaş bir araya geliyordu. 1950 yılında Vitaly Ginzburg ve Lev Landau, Landau’ nun ikinci dereceden faz analizleri ile süperiletkenlerin elektrodinamik denklemlerini ilişkilendirmeyi başardılar [8]. Sonuçta Schrödinger denklemine benzer

bir kısmi diferensiyel denklem kullanarak kompleks düzen parametresi ile süperiletken durumu açıkladılar. 1950' lerin başında Herbert Fröhlich altın ve gümüş gibi iyi iletkenlerin süperiletken olmadıklarını gördü. Yine Fröhlich süperiletken geçiş sıcaklığının saf metaller için örgüdeki iyonların kütlelerinin karekökü ile ters orantılı olduğunu da buldu [1].

1957' de Moskova' da Alexei Abrikosov II. tip süperiletkenler olarak isimlendirilen yeni tip süperiletken sınıfını buldu [9]. Bu tip süperiletkenler bir manyetik alanda negatif bir yüzey enerjisine sahip oldukları için kararsızdılar. Böylece, süperiletken durumda belli bir manyetik alan değerine kadar manyetik alan numuneye sızıyordu. Bu değer geçildiğinde numune hala süperiletken olmasına rağmen manyetik alan süperiletken malzemeye kısmen sızıyor ve numune içinde karışık durumu (mixed state) oluşturuyordu.

1957' de John Bardeen, Leon Cooper ve J. Robert Schrieffer BCS teorisi olarak bilinen ilk mikroskobik teoriyi ortaya koymayı başardılar [10]. Bu teoriye göre mutlak sıfırda bir elektron-fonon-elektron etkileşmesi olmakta ve süperiletimi Cooper çiftleri olarak ta adlandırılan elektron çiftleri oluşturmaktaydı.

1971' de Nb_3Ga ($T_c=21$ K) [11], 1973' de Nb_3Ge ($T_c=23.2$ K) [5] süperiletken metal alaşımları keşfedildi. Ancak 1911' den 1986 yılına kadar 300' den fazla metal ve alaşımın düşük sıcaklıklarda (<20 K) süperiletken olduğu gözlenmiştir.

1986' da J. G. Bednorz ve K. A. Müller 35 K' lik geçiş sıcaklığına sahip ve CuO tabakalarından oluşan oksit bazlı La-Ba-Cu-O yüksek sıcaklık süperiletken ailesini keşfettiler. Bu oksitli bileşiklerde elde edilen en yüksek geçiş sıcaklığı olarak kabul edildi [12].

1987' de C. W. Mitchell vd. ~20 K geçiş sıcaklığına sahip Bi-Sr-Cu-O süperiletken sistemini buldular [13]. Yine aynı yıl içinde M. K. Wu vd. LaBaCuO sisteminde Lantanyum yerine Yitriyum koyarak Y-Ba-Cu-O süperiletken sistemini keşfettiler [14]. Bu sistemin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı ~92 K olarak bulundu.

1988' de H. Maeda vd. Bi-Sr-Cu-O sistemine Ca ekleyerek geçiş sıcaklığını 80 K' ne yükseltti [15]. Daha sonra bu sistemde Ca ve Cu tabakalarının sayısının artırıldığında geçiş sıcaklığının 110 K kadar yükseldiği görüldü [16,17]. Böylece, Bi-bazlı süperiletken sisteminde $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ denkleminde ve n=1, 2 ve 3' e bağlı olarak üç farklı faz olduğu bulundu.

1989' un başlarında 120 K' nin üstünde geçiş sıcaklığına sahip Tl-Ba-Ca-Cu-O süperiletken ailesi keşfedildi [18,19].

1993' de Hg-Ba-Cu-O sistemi bulundu [20]. Bu sistemin geçiş sıcaklığının normal şartlarda 133 K ve yüksek basınç altında 164 K olduğu görüldü [21]. Ancak hem TlBaCaCuO ve hem de HgBaCuO sistemlerinin BiSrCaCuO sistemininkine benzer denklemlerle farklı fazları olduğu gözlenmiştir.

Son olarak 2001 yılında dünyadaki bütün araştırma gruplarını heyecanlandıran MgB₂ metal-alaşım süperiletkeni keşfedildi [22]. Bu sistemin geçiş sıcaklığı 39 K olarak bulundu. Sistem BCS teorisine uyduğu için de hem teorisyenlerin hem de deneysel çalışan grupların büyük ilgisini çekmiştir.

Günümüzde HT_c süperiletken sistemleri üzerine yoğun çalışmalar halen devam etmektedir. Özellikle, teknolojik uygulama alanlarında önemli mesafeler alınmış bulunmaktadır. Hazırlanan numuneler tel, şerit, film veya çeşitli geometrik şekiller haline getirilerek tren raylarında, uzay çalışmalarında, SQUID' larda, yüksek manyetik alan yaratan magnetlerde, süper bilgisayarlarda, tıpta ve daha bir çok noktada teknolojiye uygulanabilmektedir.

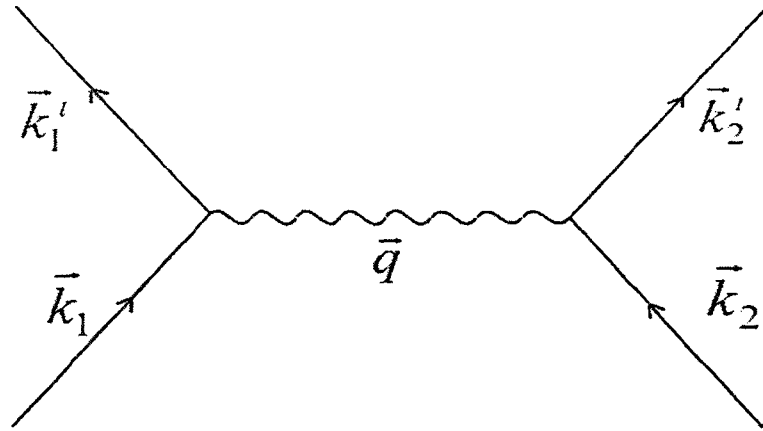
Bu çalışmada Bi-Sr-Ca-Cu-O süperiletken ailesi baz alınarak nominal kompozisyonu $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{3-x}L_xO_{10+\delta}$ (L=Mo, Er ve Pr, $0.5 \leq x \leq 2.0$) olan sistemler cam-seramik yöntemiyle hazırlandı. Kristalleşme için gerekli ısı işlemlerden sonra sistemde yapılan katkılamların fiziksel ve termal özelliklerde ortaya çıkardığı değişimler başta kristal yapı değişimleri, sıcaklığa karşı elektriksel direnç değişimi, hole yoğunluğu, termoelektrik güç, termal iletkenlik ve kristalleşme aktivasyon enerjileri kapsamında detaylı olarak ele alınmıştır. Ortaya çıkan yeni alt sistemlerin teknolojiye getirisi de ayrıca tartışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Yaklaşık 90 yıllık çalışmalar sonucunda yüzlerce ve hatta binlerce metal, metal-alaşım, seramikler, değişik polimerik yapılar ve diğer organik bileşiklerin incelenmesi sonucunda sadece saf metaller ve saf (tek fazlı) metal-alaşım için bir teori geliştirilebilmiştir (BCS, 1957). Ancak, bunların dışındaki malzemeler için henüz tam ve kesin bir teori ortaya konamamıştır. Kullanılan malzemelerin yapılarındaki ve/veya doğasındaki karmaşıklık ortaya konan teorilerin kısa ömürlü olmasını sağlayıp teoriden ziyade teorik yaklaşımlar olarak literatürde yer alması gerektiğini ortaya koymaktadır. Yüksek geçiş sıcaklığına sahip oksitli bileşiklerin 1987' de bulunmasından 1995 yılına kadar 200 civarında teorinin ortaya atılmış olması ancak günümüzde bunların tamamının birer yaklaşım olarak kaldığı bu durumun en güzel delili olarak görülmektedir.

2.1. Elektron-Elektron Çiftlenmesi ve Cooper Çiftleri (BCS Teorisi)

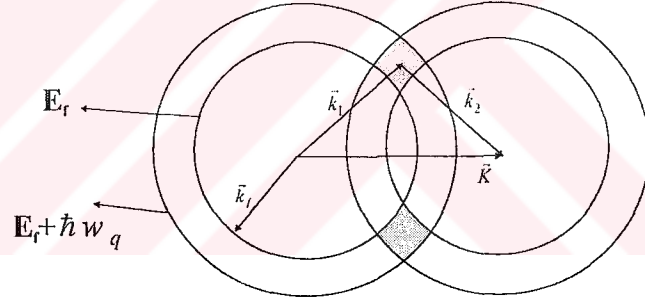
J. Bardeen, L. Cooper ve J. R. Schrieffer' in soyadlarının baş harflerini alan BCS teorisi mutlak sıfır civarında Fermi yüzeyine yakın, dar bir enerji aralığında bulunan elektronların net çekim etkileşmesi üzerine kurulmuştur. Şekil 2.1 [23]. Bir kristal örgüden elektronlar geçirildiğinde örgü fononlar yayarak elektronlara doğru deforme olur.



Şekil 2.1. BCS teorisinin şematik gösterimi. İki elektron arasındaki çekici etkileşim bir fonon yardımıyla olmaktadır \vec{k} elektron dalga vektörü ve \vec{q} fonon dalga vektörünü göstermektedir.

Böylece, elektron çevresinde pozitif yük yoğunluğu (polarizasyon) meydana gelir. Eğer bu polarizasyon bulutu civarında ikinci bir elektron varsa ikinci elektron bu deformasyonu görür. İkinci elektron polarizasyondan etkilenir ve yayılan fononu absorblayarak daha düşük enerji durumuna geçer. Böylece, iki elektron arasında fonon yardımıyla bir çekici etkileşme meydana gelir (Coulomb etkileşmesi).

Elektronlar arasındaki çekici etkileşme taban durum enerjisinde bir azalmaya neden olur. Esas olarak düzenlenme zıt spinli ve zıt dalga vektörlü elektronlar arasında çiftlenme ile olmaktadır. Daha açık olarak ideal durumu göz önüne alalım: Fermi uzayında elektron gazının bir Fermi küresini doldurduğunu düşünelim. \vec{k}_f 'nin (Fermi uzayındaki dalga vektörü) altındaki bütün durumlar E_f enerji düzeyinde iken \vec{k}_f 'nin üstündekiler boştur. Bu sistemde $[\vec{k}_1, E(\vec{k}_1)]$ ve $[\vec{k}_2, E(\vec{k}_2)]$ olmak üzere iki elektron durumu olsun. Fonon alış-verişini içeren etkileşme sadece $|E(\vec{k} + \vec{q}) - E(\vec{k})| \leq \hbar \omega_q$ için meydana gelecektir ve $\vec{K} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \text{sbt}$ olmak üzere yeni bir durum meydana gelir.



Şekil 2.2. İki elektron E_f 'nin üzerinde $\hbar \omega_q$ kalınlığında bir tabakada bulunduğu zaman etkileşen iki elektronun \vec{k} -dalga vektörlerinin gösterilmesi.

Elektron çiftinin enerjisi elektronların tek tek enerjilerinin toplamıdır ve etkileşme enerjisi ΔE 'dir. Sistemin ψ_{12} dalga fonksiyonuna katkıda bulunan terimlerin sayısı büyüdükçe ΔE 'de büyümektedir. $\vec{K} = 0$ durumunda ΔE en büyük değerine ulaşacaktır. Bu durum E_f 'nin hemen üstünde iki elektron olarak görülebilir. Etkileşme, elektronlar sadece $E(\vec{k}_i) \leq E_f + \hbar \omega_q$ enerjileri ile Fermi küresinin dışında ise meydana gelir, Şekil 2.2.

İki elektronun spinleri Pauli dışarılanma ilkesine göre antiparaleldir. Sistemin toplam enerjisi hesaplandığında,

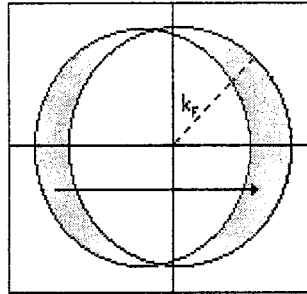
$$E = 2E_f - 2\hbar\omega_q \exp[-2/g(E_f)V] \quad (2.1)$$

olarak elde edilmektedir. Burada, $g(E_f)$; durum yoğunluğu ve V ; etkileşme potansiyelidir. Denklem (2.1)' den elektron çiftinin minimum enerjisi etkileşme olmadığında $2E_f$ ' den daha küçüktür. Bu durumda, elektron çiftinin en düşük enerji durumu band enerjisidir. Burada Fermi yüzeyinin altındaki durumlardan üstündeki durumlara elektron çiftinin uyarılması düşük enerji durumuna götürür. O zaman dolu Fermi küresi kararsızdır. Böylece, elektron çiftlerini (Copper çiftlerini) oluşturarak sistem bir enerji kazancı sağlar. Bir çiftteki elektronlar aynı enerji durumundalarsa zıt dalga vektörüne ve zıt spine sahiptirler.

Elektronlar arasındaki çekim etkileşmesi taban durumunu üst uyarılmış durumdan ayırır. Bir süperiletkende uyarılmış durum

$$\bar{\epsilon}(k) = \sqrt{\epsilon^2 - \Delta^2} \quad (2.2)$$

olarak verilmektedir. Taban ve uyarılmış durumlar bir enerji aralığı (Δ) ile ayrılmaktadır. Üstelik bir saçılma işleminde (elektron sistemine enerji transferi) bir parçacık asla tek yaratılmaz, her zaman çiftler halinde yaratılırlar ve etkileşmeyen elektron gazının elektron-hole çiftine karşılık gelirler. Bu nedenle, taban durumunun dışındaki uyarılma için eşik enerjisi 2Δ ' dir. Mutlak sıfır civarında elektronların enerjisi yasak enerji aralığını atlayacak kadar büyük değildir ve böylece Cooper çiftleri bozulamayacağından enerjilerini örgüyü aktaramazlar. Çiftler birbirinden ayrılamayacağına göre sonsuza kadar hareket ederler.



Şekil 2.3. Bir elektrik alanda Fermi küresi içindeki bütün elektronlar \vec{k} -uzayında yer değiştirirler. Elektrik alan kaldırıldığında Fermi küresinin içindeki ve dışındaki iki taralı bölge arasındaki geçiş ile denge yeniden sağlanır. Bir süperiletken elektron gazında yasak enerji aralığı da yer değiştirecektir. Böylece, saçılma prosesi sadece 2Δ ' lık enerji elde edilirse meydana gelecektir.

Bu sonuç elektron gazının süperiletken özelliklerinin yorumlanmasına izin verir. Şekil 2.3' de anlatıldığı gibi, elektron gazının akım-taşıma durumu bir elektrik alan uygulandığında \vec{k} -uzayında Fermi küresinin yer değiştirmesiyle de oluşacağı bilinmektedir. Alan kaldırıldığında fononların absorpsiyonu veya yayılması ile elektron orjinal Fermi küresine yeniden saçılır, böylece bir saçılma işlemi ile denge sağlanmış olur. Bu işlem etkileşmeyen elektron gazında meydana gelir. Fermi küresinin yer değiştirmesi çok küçük ise, yani Şekil 2.3' ün sol tarafındaki taralı bölgede elektronların hiç biri 2Δ ' dan daha yüksek enerjiye sahip değil ise akım-taşıma durumunda bir gevşeme meydana gelmez. Böylece akım dirençsiz akar.

Saçılma sırasında 2Δ minimum enerjisini elde etmek için gerekli olan durum bizi Cooper çiftlerinin ve single-quasi-parçacıklarının uyarılmış durumda birlikte olduğu gerçeğine götürür. Cooper çiftleri dirençsiz akarken, bireysel parçacıklar saçılırlar [24].

Bütün bu sonuçlar kullanılarak BCS teorisi şu şekilde özetlenebilir:

- 1- Ortamın serbest elektron gazı olması gerekir ki bağlı boson durumuna ulaşılsın.
- 2- Cooper çiftleri arasındaki uzaklık yaklaşık olarak 10 nm. boyutunda olmalıdır (Uyum uzunluğu)
- 3- İletim elektron yoğunluğunun fazla olması gerekir. Aksi takdirde çekici Coulomb etkileşmeleri elektron-fonon-elektron etkileşmesini perdeleyebilir.

2.2. Rezonans Valans Band (RVB) Teorisi; Anderson Teorisi (Yaklaşımı)

Bu yaklaşım aslında BSC teorisinin genel sonuçlarına daha farklı bir boyut kazandırmaktadır. Ancak modellemenin bazı bölümlerindeki matematiğin yetersiz kalmasından dolayı son yıllarda geniş kitleler tarafından kabul görmemektedir.

Bu modelde tek elektron spinleri örgü noktalarında lokalize olurlar ve diğer örgü noktalarındaki elektronlarla etkileşirler. Böylece yapıda bir antiferromanyetik düzenleme olur. Böylece, bosonik bir şekillenme meydana gelir. Atomlar arası yer değiştirme, ara yere girme ve yük perdelemesi gibi durumlarda zıt spinli komşu elektronlar arasında bir çekici etkileşme olur. Bu örgüye bir alıcı iyon yerleştirilirse lokalize elektron çiftleri ağında holler ortaya çıkar. Etkileşme örgü noktalarına yerleşmiş Cooper çiftleri ile olur ve bu çiftler termodinamik olarak kararlıdır. Bu kararlılık süperiletim durumunu ortaya çıkarır [25-27].

2.3. Diğer Teorik Yaklaşımlar

Varma tarafından geliştirilen bir teoride, sistemde bir Landau-Fermi sıvısı oluşmaktadır [28]. Paramanyetizmadan antiferromanyetizmaya geçişte olduğu gibi symmetry-breaking geçişi sırasında bir kırılma meydana gelir. Ağır fermiyonik metallerde bu türden bir geçiş yüksek basınçta bir süperiletkenliğe götürür. Yani süperiletkenliğin başladığı nokta symmetry-breaking geçişinin olduğu noktadır. Bu teori bir çok metalik süperiletkenler için iyi sonuçlar vermiştir. Bununla birlikte, HT_c ' ler asla bir Landau-Fermi sıvısı oluşturmazlar ve HT_c ' lerde Landau-Fermi teorisi süperiletken geçiş sıcaklığı civarında etkisiz kalmaktadır.

Süperiletkenler için bir başka teorik yaklaşım Ogg-Schafroth tarafından ortaya konulan yaklaşımdır (Crossover geçiş teorisi) [29]. Değişik süperiletken materyallerin süperiletken davranışını ele alan bu yaklaşım yüksek yoğunluklu, zayıf bağlı, metalik elektronların oluşturduğu Cooper çiftlerinin BCS teorisi ile düşük yoğunluklu, sıkı bağlı, izole bipolaronların Bose-Einstein yoğunlaşması arasındaki BCS-Bose-Einstein geçişi üzerine kurulmuştur. Sistemde crossover geçişine yaklaşıldıkça HT_c süperiletkenliği, hem Fermi tarafında hem de Mott-Yalıtkan geçişinin Bose-Einstein tarafında eş zamanlı olarak ortaya çıkar. Bu da kütle, yük ve spin dalgalanma bölgesinde elektronik Bose-Einstein yoğunlaşmasına benzemektedir. Sonuçta bu teori HT_c ' ler için kesin bir tanımlama yapamamaktadır.

Blackstead-Dow yaklaşımında ise geleneksel modellerdekinden farklı olarak seramiklerin kristal yapılarının farklı kısımlarındaki iletim özellikleri ele alınmaktadır [30]. Burada tartışılan en önemli eleman "zincir düzlem" olarak bilinen kristalin bir bölgesinde yerleşmiş oksijenlerdir. Daha önceki tartışmalarda "cuprate düzlem" olarak bilinen zincir düzleme komşu bölgenin süperiletkenlikten sorumlu olduğu kabul edilmekteydi. Çünkü, burası seramikte süperiletkenlikten sorumlu metalik kısmı oluşturmaktadır. Ama, Blackstead ve Dow bu düzlemin gerçekte oksijen atomlarını metalik süperiletken duruma sıkıştıran bir örs "anvil" olarak hareket ettiğini söylediler. Diğer araştırmacıların gözden kaçırdıkları şeyin oksijenin olması gerektiğinden daha düşük değerlik durumunda olduğunu öne sürdüler. Ayrıca, cuprate düzlemine yakın bir kristal yapıda bulunan bir manyetik iyon süperiletkenliği etkilemez iken, zincir düzleminde bulunan manyetik iyon geçiş sıcaklığını hızlı bir şekilde düşürmekte ve süperiletkenliği yok etmekteydi. Bu nedenle, süperiletkenliğin cuprate düzleminde değil

zincir düzleminde olması gerektiğini önerdiler. Bununla birlikte, bu teoriyi destekleyen herhangi bir deneysel veriye henüz literatürde rastlanmamıştır.

2.4. Süperiletkenlerde Fiziksel Özellikler

Bir örnekte genel olarak süperiletkenlik üç fiziksel temelle tanımlanabilmektedir; kritik geçiş sıcaklığı, T_c , kritik akım yoğunluğu, J_c ve kritik manyetik alan, H_c . Ancak, bu üç özelliği tamamlayıcı unsurlar olarak Meissner etkisi, Uyum uzunluğu (coherence length) ve manyetizasyon (diamanyetizma) gibi fiziksel özellikler de karakterizasyonda göz önüne alınabilmektedir.

Kritik geçiş sıcaklığı, T_c , örneğin metalik özelliklerinin değişmeye başladığı sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Direnç-sıcaklık (R-T) eğrisinde materyalin süperiletken olmaya başladığı başlangıç ve bitiş noktası arasındaki fark, ΔT , süperiletken malzemenin kalitesini göstermektedir. Aralığın dar olması örneklerin daha kaliteli, saf ve homojen yapıda olduğunu, aralığın geniş olması malzemenin çok fazlı ve homojen yapıda olmadığı ve dolayısıyla fiziksel özellikler açısından düşük kalitede olduğunu gösterir [31].

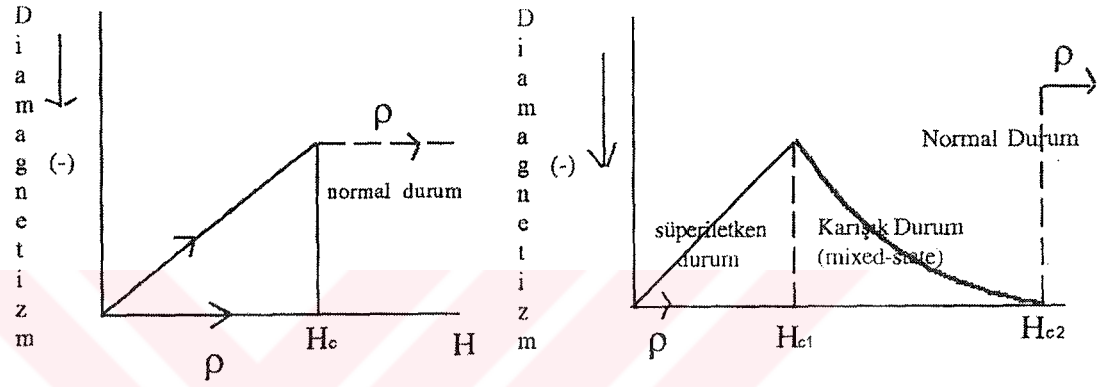
Bir süperiletken numunenin kritik akım yoğunluğu J_c ($J_c = I_c/A$, burada I_c ; kritik akım ve A ; numunenin kesit alanı) hem iç (intrinsic) hem de dış (extrinsic) faktörler ile sınırlanır. Bir iletkenin iç J_c sınırlaması akı tuzaklamasının gücü ile belirlenmektedir. Filament özellikler, gözeneklilik, mikro-çatlaklar, yapı kusurları ve diğer safsızlıklar gibi dış sınırlamalar J_c ' yi azaltabilir ve bu da iletkenin J_c kritik akım yoğunluğunda azalma olması anlamına gelir. Yapıda farklı yönelmeye sahip taneciklerin oluşturduğu kusurlardan, ikincil faz safsızlıklarından, gözeneklilik ve mikro-çatlaklardan kaçınmak genellikle imkansız olduğu için çoğu kez HT_c numunelerde bu faktörler iç sınırlamalar olarak ta kabul edilmektedir.

Kritik akım yoğunluğu transport ve manyetik olmak üzere iki farklı yöntemle bulunmaktadır. Transport akım yoğunluğu deneysel bir yöntem olup direk (I-V, akım-gerilim) karakteristiğinden bulunmaktadır. Manyetik akım yoğunluğu ise Bean formülü ile yarı deneysel olarak hesaplanmaktadır [32]:

$$J_m = \frac{20(\Delta M)}{a \left(1 - \frac{a}{3b}\right)} \text{ Acm}^{-2} \quad (2.3)$$

burada $\Delta M = M_+ - M_-$ (M_+ pozitif manyetizasyon ve M_- negatif manyetizasyonu gösterir), a ve b dikdörtgen olarak alınan numunenin boyutlarıdır.

Genel olarak süperiletkenler I. tip ve II. tip olarak bilinen iki temel sınıftan oluşmaktadır. I. tip süperiletkenler (saf metaller ve tek fazlı alaşımlar) kritik alan değeri H_c ' ye kadar uygulanan manyetik alanı dışlarlar ve sadece yüzeylerindeki ince bir tabaka içinde süper akım taşırlar. Ancak H_c alanı geçildiğinde malzeme keskin bir şekilde normal hale geçer [33], Şekil 2.1.(a).



Şekil 2.4. (a) I. tip süperiletkenlik ve (b) II. tip süperiletkenliğin uygulanana karşı diamanyetizma etkisi

II. tip süperiletkenlerde (saf olmayan alaşımlar, oksitli bileşikler) uygulanan manyetik alan H_{c1} değerine gelinceye kadar manyetik alan çizgileri dışlanır. H_{c1} değeri geçildiğinde manyetik alan çizgileri kısmen dışlanır ama numune hala süperiletkendir. H_{c1} ' in üstünde materyal hala süperiletken olmasına rağmen, manyetik alan materyale nüfuz edebilmektedir. Burada manyetik alan Abrikosov Vortex formunda bulunmaktadır ve deneysel olarak alanın akı kuantası şeklinde nüfuz ettiği bulunmuştur [34-36]. H_{c2} değerine gelindiğinde manyetik alan çizgileri tamamen numuneye girer ve süperiletkenlik yok olur. H_{c1} ile H_{c2} arasındaki bölgede süperiletken içerisinde öbekler halinde manyetik akı oluşur ve bu bölge karışık durum (mixed-state) olarak isimlendirilir, Şekil 2.1.(b). Bu öbekler halindeki manyetik akı (magnetic flux) fluxon olarak bilinen kuantumlardan ibaret fluxoidler olarak II. tip süperiletkenlere sızarlar. II. tip süperiletkenler I. tip süperiletkenlerden teknolojik olarak daha kullanışlıdır.

Normal durumda bir HT_c süperiletken numune manyetik bir materyal değildir. Bu nedenle, malzeme normal durumda bir manyetik alana konulduğunda manyetik alan çizgileri malzemedan geçer. Eğer örnek kritik sıcaklığın, T_c , altına soğutulursa örnek

yüzeyinde uygulanan manyetik alana zıt, girdap (vortex) şeklinde bir manyetik alan oluşur ve bu durumda dış manyetik alan çizgileri dışlanır. Bu olaya Meissner etkisi denilmektedir [11]. Meissner etkisi seramik bir malzemenin metalik özellik göstermesinin en büyük kanıtıdır.

Homojen bir süperiletken malzeme ince bir yalıtkan ile ikiye ayrıldığında ve hiçbir uyarılma olmadığında Cooper çiftleri birinci süperiletkenin Fermi yüzeyinden ikinci süperiletkenin Fermi Yüzeyine geçemez. Numunenin herhangi bir tarafına çok küçük bir gerilim uygulandığında gerilim uygulanan kısmın elektron konsantrasyonunda artma olur. Fazla elektronlar diğer tarafa doğru akma eğilimi gösterirler. Bir taraftan diğerine taşınma işlemi iki süperiletkeni ayıran bariyerden ancak kuantum mekaniksel olarak tünelleme ile olmaktadır. Bu durum Josephson Etkisi olarak tanımlanmaktadır [37]. Tünelleme 3 şekilde meydana gelir:

- 1.) DC-Josephson Etkisi; numuneye bir DC voltaj uygulandığında eklem boyunca DC akımın akmasıdır.
- 2.) AC-Josephson Etkisi; uygulanan bir DC voltaj ile eklem boyunca sinüzoidal akımın akmasıdır.
- 3.) Örneğe manyetik alan uygulayarak bir osilasyon yaratılması sonucu meydana getirilen Josephson etkisidir.

Bir süperiletken numunenin diamanyetik özelliği numunenin içinden akım geçmesini engeller. Dış bir manyetik alan numune içinde bir anda sıfıra düşmez, düşüş üsteldir. Dış manyetik alana karşı oluşan perdeleme akımı içinden aktığı tabakanın kalınlığına eşit bir uzaklığa kadar azalır ve sonra da sıfıra düşer. Bu uzaklığa sızma derinliği (λ) denir [38]. Sızma derinliği teorik olarak

$$\lambda = \left(\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{1/2} \text{ \AA} \quad (2.4)$$

ile verilir. Burada, m ; elektronun kütlesi, c ; ışık hızı, n_s ; süperiletimi meydana getiren elektronların yoğunluğu ve e ; elektronun yüküdür. Sızma derinliği sabit değildir ve sıcaklıkla değişir. Bununla birlikte, düşük sıcaklıklarda hemen hemen sıcaklıktan bağımsızdır ve karakteristik λ_0 değerine eşittir. Yüksek sıcaklık süperiletkenleri için sızma derinliği yaklaşık 1200-4000 Å arasındadır.

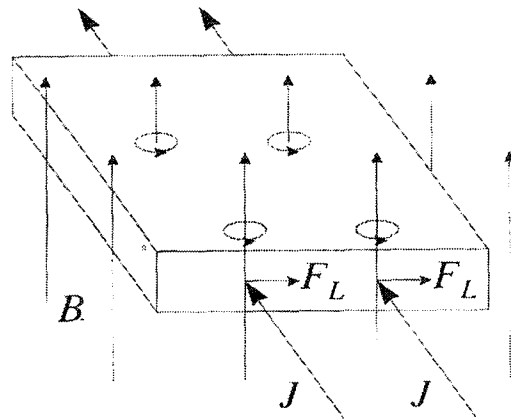
Uyum uzunluğu (coherence length) süperiletken içinde konuma bağlı manyetik alan olduğunda elektron yoğunluğunun sabit kaldığı uzunluktur, yani elektron çiftlerin bozulmadan bir arada bulunabileceği mesafedir. Uyum uzunluğu, konuma bağlı manyetik alanda önemli ölçüde değişmeyen enerji band aralığının da bir ölçüsüdür. Bu durum, uyum uzunluğunun normal ve süperiletken fazlar arasındaki ara seviyenin minimum ölçüsü olduğunu da göstermektedir [37].

Uyum uzunluğu II. tip süperiletkenlerin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. II. tip süperiletkenlerin uyum uzunluğu I. tip süperiletkenlerin uyum uzunluğundan daha kısadır. II. tip süperiletkenlerde uyum uzunluğunun kısa olmasının nedeni elektron saçılmasıdır. Bu durumda uyum uzunluğu ortalama serbest yola da bağlı olur [26].

Ginzburg-Landau parametresi, κ , sızma derinliğinin uyum uzunluğuna oranıdır ($\kappa = \lambda/\xi$). κ 'nın $1/\sqrt{2}$ 'den büyük veya küçük olmasına göre süperiletkenler I. tip veya II. tip süperiletkenler olarak sınıflandırılırlar. Eğer $\kappa < 1/\sqrt{2}$ ise örnek I. tip, $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ise örnek II. tip süperiletkendir.

Karışık durumda II. tip iletkenin bir transport akım yoğunluğu, J , geçirildiğinde akım taşıyan elektronlar ve fluxoidler arasında bir elektromanyetik etkileşme oluşur. \vec{F}_L Lorentz kuvveti her bir fluxoid üzerine hem akı hemde taşıyıcı (transport) akım yönüne dik açılarda etki eder [39], Şekil 2.5.

$$\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{B} \quad (2.5)$$



Şekil 2.5. Karışık durumda bir II. tip süperiletkenin transport akım yoğunluğu \vec{J} , manyetik akı \vec{B} ve Lorentz kuvveti \vec{F}_L arasındaki etkileşme.

Tuzaklama kuvveti (pinning-force) fluxoidleri hareket ettirmeye çalışan \vec{F}_L Lorentz kuvvetine eşit olduğu sürece fluxoidler hareket etmeden kalır ve numunenin sıfır direnci devam eder. Burada fluxoidler süperiletken olmayan (safsızlık) bölgelerde bulunurlar. Süperiletken olmayan fazlar, yapı kusurları veya katkılamlar (inclusions) tuzaklama merkezleri (pinning-centers) olarak davranırlar. Bir fluxoid bir başka fluxoidi ittiği için de her bir fluxoid tuzaklanmış olur.

Sürücü kuvvet olarak hareket eden \vec{F}_L Lorentz kuvvetinin artması ile de akı çizgileri hareket etmeye başlar ve yapı içerisinde bir enerji saçılması meydana gelir. Bu durum II. tip süperiletkenlerde kuantumsal boyutta elektriksel direnç oluşturmaktadır.

2.5. Süperiletkenlerde Termal İletim Özellikleri

Termoelektrik güç (thermoelectric power) ve termal iletkenlik (thermal conductivity) ölçümleri katılarda elektriksel iletimden sorumlu taşıyıcıların tabiatını anlamak için yapılan iletim (transport) çalışmaları arasında oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Ayrıca, iletim özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip band aralığı (energy band gap) hakkında da ciddi ipuçları vermektedir. Örneğin termoelektrik gücün işareti elektriksel iletimde baskın olan yük taşıyıcıların işaretini belirlemektedir. Ancak, bu mekanizmaları anlayabilmek için öncelikle metallerde durumun incelenmesi süperiletkenlik ile ilgili çalışma yapan gruplar içerisinde bir gelenek haline gelmiştir. Çünkü, elektriksel iletim detaylandırıldığında HT_c oksit süperiletkenlerin oldukça iyi metalik özellik gösterdikleri 1986' dan beri bilinmektedir.

2.5.1. Metallerde Termoelektrik Güç

Bir metale hiçbir akım uygulanmandan metalin iki ucu arasında bir sıcaklık farkı oluşturulduğunda düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri arasında kararlı bir elektrostatik potansiyel farkı oluşur. Bu durumda sıcaklık gradyenti ile mutlak termoelektrik güç, S ,

$$S = \frac{\vec{E}}{\vec{\nabla}T} \quad (2.6)$$

ile tanımlanmaktadır [40]. Burada \vec{E} ; elektrostatik potansiyelin yarattığı elektrik alan ve $\vec{\nabla}T$; düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri arasındaki sıcaklık gradyentidir. Bir ucundan ısıtılmış bir materyalin iki ucu arasındaki voltaj farkının işareti materyalde n-tipi mi yoksa p-tipi mi iletkenlik olduğu hakkında önemli bilgiler vermektedir.

Termoelektrik parametrelerin işaret ve büyüklüğünü belirlemede serbest elektron gazı teorisi yetersiz kalmaktadır. Çünkü sıcaklık gradyenti ile hareket eden elektronların uğradığı saçılma etkileri bu teoride göz önüne alınmamaktadır [41]. Çeşitli etkileşmeler sonucu oluşan saçılma metalde bir direnç oluşmasına neden olmaktadır. O zaman termoelektrik özellikler incelenirken ortalama serbest yol, l , önemli olmaktadır. Sıcaklık gradyenti yönünde hareket eden elektronların ortalama serbest yolu ile gradyente ters yönde hareket eden elektronların ortalama serbest yolu aynı ise saçılmanın termoelektrik güç üzerinde etkili olmaması beklenir. Ama, eğer ortalama serbest yol enerjiden bağımsız ise soğuk uca doğru hareket eden yüksek enerjili elektronlar sıcak uca doğru hareket eden elektronlardan daha az saçılmaya uğrayacaklardır. Başka bir deyişle, daha enerjik elektronlar daha küçük açıyla saçılacaktır. Böylece, artan yönde negatif bir termoelektrik güç oluşacaktır. Fakat, sıcaklık gradyenti yönünde hareket eden daha yavaş elektronlar daha çok saçılmaya uğrarlar. Bu da azalan önde termoelektrik güce neden olur. Bir müddet sonra da termoelektrik güç işaret değiştirir ve pozitif olur.

Termoelektrik güç difüzyon ve fonon-çekim (fonon-drag) olmak üzere iki katkıdan oluşmaktadır.

2.5.1.1. Difüzyon Termoelektrik Gücü

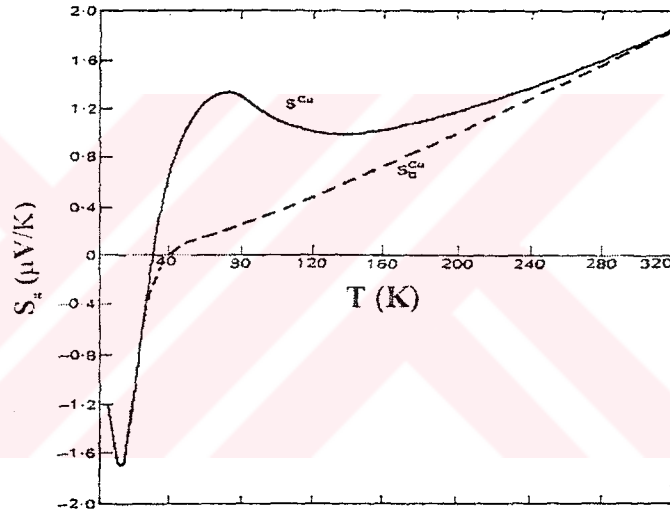
Difüzyon termoelektrik gücü lokal bir T sıcaklığında termal dengede olduğu varsayılan rasgele dağılmış saçılma merkezleri ile etkileşen elektron sisteminin termoelektrik güce olan katkısıdır. Metallerde difüzyon termoelektrik gücü için en genel ifade Mott tarafından çıkartılmış olan

$$S_d = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left\{ \frac{d \ln \sigma(\epsilon)}{dE} \right\}_{E_f} \quad (2.7)$$

denklemleri ile verilmektedir [42]. Burada, $\sigma(\varepsilon)$; ε enerjili taşıyıcıların iletkenliği, k ; Boltzmann sabiti, e ; elektron yükü ve E_F ; Fermi enerjisidir. Bu denklem;

- i) Sıcaklık gradyenti ve elektrik alandaki saçılma için gevşeme zamanı
- ii) $T > \theta_D$ sıcaklığındaki elastik saçılma ve
- iii) $E_F \gg kT$ yi sağlayan Fermi yüzeyinin şekli üzerinde hiçbir sınırlama olmadığı kabul edilerek çıkartılmıştır [43].

Denklem (2.7)' deki $\sigma(\varepsilon)$ sabit bir enerji yüzeyi üzerinden bir ortalamadır. Ama, yüzeyin farklı kısımları $\sigma(\varepsilon)$ ' ye farklı katkılarda bulunurlar. Anizotropi, elektron-fonon veya elektron-safsızlık saçılması gibi saçılma etkilerinin kaynağına bağlıdır. Anizotropide meydana gelecek farklılıklar iletim özelliklerinin değişmesinde önemlidir.



Şekil 2.6. Bakır'ın termoelektrik güç sıcaklık (S-T) grafiği. Kesikli çizgi difüzyon termoelektrik gücü, düz çizgi gerçek termoelektrik gücünü göstermektedir. Yaklaşık 70 K'de gözlenen pik fonon-çekim (fonon-drag) termoelektrik gücünü göstermektedir.

Herhangi bir \vec{k} dalga vektörlü bir parçacığın enerjisi (ε_k), Fermi enerjisini (ε_F) geçtiğinde sistemin entropisi işaret değiştirir. Böylece, etkin termal kuvvet bu Fermi enerjisinde işaret değiştirmektedir. Elektron dağılımının tümü için net difüzyon hareketinin yönü Fermi enerjisinin altında veya üstünde taşıyıcılar arasındaki dengenin bir sonucudur. Termoelektrik güç düşük sıcaklıklarda T^3 ile yüksek sıcaklıklarda T^{-1} ile değişen $0.4\theta_D$ ' nin komşuluğunda bir maksimuma ulaşarak sıcaklığa bağlılık gösterir. Deneysel çalışmalar denklem (2.7) ile belirtilen termoelektrik gücün sıcaklıkla lineer olarak değişmesinden sapmalar olabileceğini ortaya koymuştur. Bu sapmaların fonon

çekiminden dolayı olduğu bilinmektedir. Şekil 2.6.' da bu durum Cu için gösterilmiştir [41].

2.5.1.2. Fonon-Çekim (Fonon-Drag) Termoelektrik Gücü

Kristalleşmiş bir katıda termal gradyent örgü titreşimleri yoluyla bir ısı iletimi indükler. Bu şartlar altında sadece elektron değil fonon dağılımı da dengeden ayrılacaktır ve sıcaklık gradyenti ile numunenin sıcak kısmından soğuk kısmına doğru net bir fonon akısı meydana gelecektir.

Sıcaklık gradyenti ile oluşan fonon akımının bir sonucu olarak metal içindeki bir elektronun $-\vec{\nabla}T$ yönünde hareket eden bir fononu absorblaması zıt yönde hareket eden fononu absorblamasından daha fazla olasılığa sahiptir. Bu nedenle, elektron dağılımı $-\vec{\nabla}T$ boyunca fononları absorblayacak şekilde yönelecek ve fonon akımı boyunca bir çekme (dragging) olacaktır. Böylece, elektronlar numunenin soğuk ucunda birikmeye başlayacaktır. Bu yük dengesizliği akan elektronlar üzerinde geciktirici bir kuvvet oluşturur ve bir iç elektrik alan meydana gelir. Bir süre sonra dengeye ulaşılır ve son derece kararlı bir durum oluşur. Bu durumda toplam elektrik akımı sıfır olur. Açıkçası fononik saçılma merkezlerinin lokal T sıcaklığında termal dengede olduğu düşünülürse fonon-çekimi termoelektrik alana ek bir katkı meydana getirir.

S_g ile gösterilen bu fonon-çekim termoelektrik gücünün büyüklüğü ve sıcaklığa bağlılığı şu şekilde kurulabilir: Yüklü ve ses absorblayabilen parçacıklardan oluşmuş izotropik bir ortamda x-yönünde yayılan akustik bir dalga göz önüne alalım. U akustik enerjisinin konuma bağlı olarak azalmasına karşılık gelen yayılma basıncı

$$P_x = -\left(\frac{dU}{dx}\right) \quad (2.8)$$

dir. Kararlı durumda birim alan başına bu kuvvet yukarıda bahsedilen yük dengesizliğine eşlik eden elektrostatik orjinli zıt yönde oluşacak F_x kuvveti ile karşılanır:

$$F_x = -n_0 e E_x \quad (2.9)$$

Burada n_0 ; yük yoğunluğu, e ; elektron yükü ve E_x ; x-yönünde oluşan elektrik alanıdır. Bu durum fononik bir yapıya uygulanırsa termal fononların enerji yoğunluğu değişimi

$$dU/dx = \left(C_g/3 \right) (dT/dx) \quad (2.10)$$

olur. Burada C_g ; fononik ısı sığası, dT/dx ; sıcaklık gradyentidir. Bu nedenle sıfır akımı sağlayacak elektrostatik alan

$$E_x = \left(C_g/3n_0e \right) (dT/dx) \quad (2.11)$$

olur ve termoelektrik güç

$$S_g = C_g/3n_0e \quad (2.12)$$

dir. Oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda bir metalin hemen hemen bütün ısı sığasının fononların uyarılmasından dolayı olduğu hatırlanırsa S_g ' nin düşük sıcaklıklar haricinde ($T \leq 2-5K$) S_d ' den (S_d difüzyon termoelektrik gücü) daha büyük olması beklenmektedir. Yaklaşık mutlak sıfırdan herhangi bir sıcaklığa çıkıldığında toplam termoelektrik güç

$$S = S_d + S_g = a_e C_e + a_g C_g = AT + BT^3 \quad (2.13)$$

olur.

Yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe örgünün titreşim genliği arttığı için örgü potansiyeli içindeki harmonik olmayan terimlerden dolayı fonon-fonon saçılması önem kazanır. S_g ' nin büyüklüğü sadece fonon spektrumunun dengeden ayrılmasına değil aynı zamanda fonon dağılımı tekrar oluşurken fonon-elektron saçılmasına da bağlıdır. $T \gg \theta_D$ durumunda C_g sabittir.

Düşük sıcaklık bölgesinde bir metalde fonon titreşimi azalacağından baskın fonon saçılma mekanizması elektron-fonon saçılması olacaktır. Deneysel olarak düşük sıcaklıklarda denklem (2.13)' den sapmalar olduğu görülmüştür. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda denklem (2.13) Debye modeline göre de iyi bir yaklaşımdır. Bununla

birlikte, gerçekte Debye sıcaklığı T^3 ün uyduğu sıcaklık bölgesinde dalgalanmalar meydana gelebilmektedir.

2.5.2. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerde Termoelektrik Güç

Yüksek sıcaklık (HT_c) süperiletkenlerinin keşfedilmesinden sonra bu materyallerin termoelektrik gücü ile ilgili önemli çalışmalar yapılmıştır. Süperiletkenlikte önemli problemlerden birisi yük taşıyıcılarının (elektronik yapı) doğasıdır [44,45]. Termoelektrik güç tamamen elektronik orijinli olduğundan ve materyalin uçları arasındaki sıcaklık farkının yük taşıyıcılarının enerjisinde değişme yaratacağından malzemenin elektronik yapısı hakkında önemli bilgiler verebilmektedir [46,47].

HT_c süperiletkenlerde termoelektrik gücün pozitif olması iletimin hole tipi (p-tipi), negatif olması ise iletimin elektron tipi (n-tipi) olduğunu göstermektedir. HT_c süperiletkenlerde termoelektrik güç pozitif işaretli olmasına rağmen termoelektrik gücün sıcaklıkla değişimi negatif eğilimli olabilmektedir. Bu durum sıcaklık azaldıkça sistemdeki hole konsantrasyonunun artmasına bağlanmaktadır. Gözlenen bir diğer fiziksel özellik ise T_c ' nin hemen üstündeki sıcaklıklarda termoelektrik gücün geniş maksimum bir pik vermesidir. T_c ' ye yakın sıcaklıklarda gözlenen bu pikin fonon-çekiminden (fonon-drag) dolayı olabileceği düşünülmekle birlikte, süperiletken durumda enerji aralığında (energy gap) meydana gelen açılmadan dolayı da olabileceği tartışılmaktadır [48-53].

Süperiletken malzemelere yapılan taşıyıcı konsantrasyonu katkılanması (değişik oksijen konsantrasyonu) ile termoelektrik gücün nasıl değiştiği de önemli bir sorudur. Hemen hemen bütün HT_c süperiletken ailelerinde taşıyıcı konsantrasyonu katkılanması ile aynı türden davranış gözlenmiştir. Yüksek konsantrasyonda katkılanma yapılmış sistem için termoelektrik güç negatif, küçük ve sıcaklıkla da yaklaşık olarak lineer değişmektedir. Düşük konsantrasyonda katkılanma yapılmış sistemlerde termoelektrik güç pozitif, büyük değerde ve yüksek sıcaklıklarda sıcaklıktan da bağımsızdır. Optimum taşıyıcı konsantrasyonu içeren sistemlerde termoelektrik güç 800 K' den oda sıcaklığına azaltıldığında yaklaşık lineer olarak azalmakta ve daha düşük sıcaklıklara inildikçe de bir maksimum gösterdikten sonra sıfıra düşmektedir [54,55].

Belli oksijen konsantrasyonundaki La-bazlı süperiletken seramiklerde T_c ' ye kadar termoelektrik güç sıcaklıkla lineer olarak değişmektedir. Ancak, faz geçişinden

hemen önce yine maksimum pik gözlenir. Sonuç olarak La-bazlı süperiletkenlerde termoelektrik gücün sıcaklıkla lineer değiştiği ve sistemde elektron-fonon çiftleniminde bir artış meydana geldiği gözlenmiştir [56]. Bununla birlikte, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ sisteminde iki tür taşıyıcının olabileceği de bazı bilim adamları tarafından ortaya atılmış olsa da bu durum deneysel olarak gözlenememiştir [57].

Y-bazlı süperiletken sisteminde termoelektrik gücün değeri küçüktür. Belli oksijen konsantrasyonuna sahip sistemde T_c ' ye kadar termoelektrik güç sıcaklıkla lineer olarak değişir. Ancak, faz geçişinden hemen önce bir maksimum pik gözlenmektedir [58,59]. Y-bazlı seramiklerinde termoelektrik gücün değeri tamamen oksijen içeriğine bağlı olup oksijen içeriği $\delta=6.52$ ' den 6.94 ' e artarken termoelektrik gücün değeri azalmakta ve 6.98 ' te ise pozitiften negatife işaret değiştirmektedir [60]. T_c ' nin hemen üstünde süperiletken dalgalanmalardan dolayı fonon akımındaki artma ve taşıyıcı yoğunluğundaki azalma fonon-drag termoelektrik gücünde artışa neden olur [61]. Bununla birlikte, 100 K civarında pikin keskinliğine katkıda bulunan mekanizmayı anlamak zordur. Çünkü, süperiletken çiftler difüzyon kadar fonon-dragdan meydana gelen termoelektrik voltajı da kesmeye çalışırlar. Böylece, süperiletken durumda termoelektrik güçte beklenen etki sıfıra doğru bir azalmadır. Eğer hole çiftlerinin karşılıklı ekileşmesi fononlarla olan etkileşmelerini azaltırsa fonon-drag etkisi ana etki olacaktır.

Ancak, bu pikin çıkışı hakkında farklı düşünceler de vardır. Örneğin, Radhakrishnan ve arkadaşları T_c civarındaki pikin fonon-dragdan dolayı olmadığını öne sürdüler [62]. Termoelektrik güçteki artışın elektron-fonon etkileşmesi ile yavaş yavaş değiştiği ve bu nedenle de pikin elektron-fonon etkileşmesinden başka bir şey olduğunu düşünmüşlerdir. Kaiser ise, T_c yapıdaki bozulmanın artması ile azalıyorsa elektron-fonon etkileşmesinin fonon-dragdan ayrılabilceğini önermiştir [63].

Bununla birlikte, Y-123 sisteminde bazı durumlarda T_c civarında maksimum bir pik gözlenmeden hemen önce termoelektrik güçte bir minimum gözlenebilmektedir. Bu minimum termoelektrik gücün (S_{min}) gözlendiği sıcaklığın altında CuO_2 düzlemlerinden iletkenliğe katkı, bu sıcaklığın üstünde ise CuO zincirlerinden iletkenliğe katkı geldiğini göstermektedir. Düzlemlerin termoelektrik güce katkısı negatif eğime sahip iken zincirlerin katkısı pozitif eğimli olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, termoelektrik güçte görülecek lineer artış CuO zincirlerinden önemli bir katkı geldiğini göstermektedir [64-70].

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ sisteminde $n=3$ fazı için termoelektrik çok küçük ve sıcaklıkla yaklaşık lineer olarak değişmektedir [71]. $n=2$ sistemi üzerinde yapılan deneylerde tavlama ile azalan büyük bir termoelektrik güç göstermektedir [72]. $n=1$ sisteminde ise yapıdaki oksijen miktarı arttıkça termoelektrik gücün azaldığı ve negatif bir eğimle pozitiften negatife işaret değiştiği gözlenmiştir [73].

Bi-bazlı süperiletken seramiklerde termoelektrik güç (S) sıcaklığa daha ilginç bir bağıllık göstermiştir. Bu süperiletken ailesinde T_c civarında termoelektrik güçte (S) önce bir maksimum gözlenir ve daha sonra termoelektrik güç aniden sıfıra düşer. Bu düşme tamamen hole çiftlenmesinden dolayıdır [74]. Bununla birlikte, elektronik iletimde her ne kadar holler baskın olsa da HT_c süperiletkenlerde normal durum iletkenliğine elektronlarında katkıda bulunabileceği bilinmektedir.

Bi-bazlı HT_c cam-seramik süperiletkenler üzerine az sayıda yapılmış olan çalışmalar (katkılama/doping) ile termoelektrik gücün oldukça farklı şekilde değiştiğini göstermektedir. Örneğin, Bi-4334 cam-seramik sisteminde termoelektrik gücün lineer olmayan davranış gösterdiği bulunmuştur [75]. Böyle bir lineer olmayan davranış fonon-çekim (fonon-drag) etkisine bağlanmaktadır. Sistemde negatif termoelektrik güç elde edilmiştir. S-T grafiğinde 110 K civarında negatif bir pik meydana geldikten sonra 80 K' de termoelektrik güç sıfır olmaktadır.

Cu yerine Fe katkılanmış Bi-4334 sisteminde de benzer termoelektrik güç özellikleri elde edildi. Sistemde yine lineer olmayan bir davranış olduğu görülmüştür. Yapıda oluşan Cu-O-Fe, Fe-O-Fe gibi safsızlık fazlarının oluşumunun bu lineer olmayan davranıştan sorumlu olduğu düşünülmektedir. Diğer yandan, Bi yerine Pb katkılanmış Bi-4334 cam seramik sisteminde de pozitif termoelektrik güç elde edilmiştir [77]. Oda sıcaklığından T_c ' ye kadar termoelektrik güçte bir artma olduğu görülmüştür. T_c civarında geniş bir pik elde edildikten sonra termoelektrik güç sıfıra düştü. 290 K' nin altında termoelektrik güçte gözlenen negatiftten pozitifte geçiş bu süperiletken sisteminde elektronik iletimde hem elektronların hemde hollerin aynı anda yer aldığını göstermektedir.

Bi-2212 cam seramik sistemi ile Al_2O_3 ve BaZrO_3 tutucular üzerinde yapılan ince filmlerde manyetik alanın termoelektrik güce etkisi incelenmiştir [78]. Manyetik alanın yüksek sıcaklıklarda termoelektrik güç özellikleri üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, T_c civarında termoelektrik güçteki düşme manyetik alan ile keskin olmaktadır. 85 K civarında ise termoelektrik gücün işareti pozitiften negatife

değişmektedir. Bu durumun düşük sıcaklıklarda manyetik alan ile çiftlerin bozulmasından dolayı meydana gelebileceği öne sürülmektedir.

Termoelektrik güç çalışmaları sonucu elde edilen veriler değişik modellere göre analiz edilebilmektedir. Ancak bu modeller kolay açıklanabilen ifadelerle sahip oldukları kadar bir çoğu tamamen varsayımlara dayanmaktadır. Bir çok model ortaya atılmasına rağmen en çok kabul edilen ve kullanılan modeller “Lineer terimli çift band modeli” [79,80], “Nagosa-Lee modeli” [81], “Phenomenological dar band modeli” [82,83] ve “Xin’ in çift band modeli” [84] olarak sıralanabilirler.

2.5.2.1. Lineer terimli çift band modeli

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin S-T davranışı karışık valanslı ağır fermion sistemlerinin davranışına benzemektedir [79]. Forro ve arkadaşları yüksek sıcaklık süperiletkenleri için Fermi seviyesi civarındaki Lorenzian rezonansını alarak aşağıdaki denklemi çıkardılar [80];

$$S = \frac{AT}{B^2 + T^2} + \alpha T \quad (2.14)$$

burada

$$A = 2 \frac{E_0 - E_F}{e} \quad \text{ve} \quad B^2 = 3 \frac{(E_0 - E_F)^2 + \gamma^2}{\pi^2 k_B^2} \quad (2.15)$$

dir. E_0 , γ ve α sırasıyla rezonansın merkezi, genişliği ve lineerlik katsayısıdır. Bu modele göre hole konsantrasyonunun artması ile Fermi seviyesinin bandın altına doğru kayması beklenir. Bu da $(E_0 - E_F)$ ’ nin azalması anlamına gelmektedir.

Her ne kadar bu model bütün HT_c sistemlerine uygulanabilir değilse de bazı HT_c sistemlerinde başarılı sonuçlar vermiştir.

2.5.2.2. Nagosa-Lee modeli

Rezonans valans band teorisini kullanarak Nagosa-Lee süperiletken materyaller için termoelektrik gücü

$$S=S_F + S_B \quad (2.16)$$

olarak ifade ettiler [81]. Burada Fermi ve Maxwellian durumları kullanılarak bulunan S_F ve S_B ;

$$S_B = \frac{k_B}{e} \left[1 - \ln \frac{2\pi p}{mk_B T} \right] \quad (2.17)$$

ve

$$S_F = - \left[\frac{k_B}{e} \right] \frac{k_B T}{E_F} \quad (2.18)$$

olarak yazılır. p ; Cu-O düzlemi başına hole konsantrasyonu ve m ; Bosonik taşıyıcıların kütlesidir. Ikegawa denklem (2.17)' ye bir F parametresi (fitting parametresi) ekleyerek ifadeyi daha kullanışlı duruma getirmiştir [82].

$$S = \frac{k_B}{e} \left[1 - F \ln \left(\frac{2\pi p G}{T} \right) - \frac{T}{H} \right] \quad (2.19)$$

Burada, G ($\approx m^{-1}$) ve H ($\approx E_f$) exchange enerjisi J ($\approx 1000K$) boyutundadır. Bu model HT_c sistemlerinde pek başarılı sonuçlar vermemiştir.

2.5.2.3. Phenomenological dar band modeli

Gasumyants $\rho(T)$, $S(T)$ ve $R_H(T)$ özelliklerini açıklamak için Y123 sisteminde oksijen içeriğinin ve farklı katyon katkılanmasının bir fonksiyonu olarak Fermi seviyesine yakın bir bölgede elektron durum yoğunluğunda dar bir pikin olduğunu kabul eden band spektrum modelini kullanmıştır [83]. E_F Fermi seviyesi bu dar bandda bulunursa pikin dar olması transport özelliklerini belirler. Bu model üç parametre içerir; Birincisi, F elektronların bandı doldurma derecesidir, elektronların sayısının banddaki toplam durumların sayısına oranı ile verilir. TEP' in işareti ve değeri bu parametreye

bağlıdır. İkinci parametre W_D etkin band genişliği ve üçüncü parametre W_σ elektronlar için enerji aralığının genişliğidir. Bu yaklaşıma göre TEP;

$$S = -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{W_\sigma^*}{\text{Sinh}W_\sigma^*} [e^{-\mu^*} + \text{Cosh}W_\sigma^* - \frac{1}{W_\sigma^*} (\text{Cosh}\mu^* + \text{Cosh}W_\sigma^*) \times \ln \frac{e^{\mu^*} + e^{W_\sigma^*}}{e^{\mu^*} + e^{-W_\sigma^*}}] - \mu^* \right\} \quad (2.20)$$

$$\mu^* = \mu/k_B T = \ln \frac{\text{Sinh}(FW_D^*)}{\text{Sinh}[(1-F)W_D^*]} \quad (2.21)$$

olarak yazılabilir. Burada, μ kimyasal potansiyel ve $W_D^* = W_D/2k_B T$ ve $W_\sigma^* = W_\sigma/2k_B T$ dir. Yapılan çalışmalar bu modelin özellikle Y-bazlı süperiletkenler için tutarlı sonuçlar verdiğini göstermiştir [84].

2.5.2.4. Xin' in çift band modeli

HT_c süperiletkenlerde hole ve elektron türü taşıyıcılar olmak üzere iki tür taşıyıcı vardır. BSCCO sisteminde hole tipi iletkenlik Cu-O düzleminde bulunurken, Bi-O düzlemlerinin elektron tipi iletme katkıda bulunduğu bilinmektedir. Bu maksatla Xin ve arkadaşları deneysel datalara uygun “Çift band modeli” ni ortaya koydular [85]. Bu modelde termoelektrik güç (S)

$$S = (S^+ \sigma^+ + S^- \sigma^-) / \sigma \quad (2.22)$$

dır. Burada, $\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$ valans ve iletim bandlarından gelen katkıların toplamıdır. Yarı klasik modelde hollerden gelen katkı

$$S^+ = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} \left[\frac{k_B T}{E_F} \right] \left[\frac{d \ln \sigma^+(E)}{d \ln E} \right] \quad (2.23)$$

ile verilmektedir. σ^+ hollerden gelen elektriksel iletkenliktir. Bununla birlikte, dejenere Cu-O düzlemleri göz önüne alındığında denklem (2.23)' e dejenerelik faktörü g eklenir.

$$S^+ = -g \frac{\pi^2 k_B}{3 e} \left[\frac{k_B T}{E_F} \right] \left[\frac{d \ln \sigma^+(E)}{d \ln E} \right] \quad (2.24)$$

İletim band elektronlarından gelen katkı aşağıdaki bağıntı ile verilir:

$$S^- = + \frac{k_B}{e} \left[\frac{E_c}{kT} + \frac{d \ln \tau(E)}{d \ln E} \right] \quad (2.25)$$

Burada, E_c ; band aralığının merkezinden iletim bandının altına kadar ölçülen enerjidir. $\sigma^+ \propto 1/T$ dir, çünkü Cu-O düzlemleri metaliktir. Buna karşılık $\sigma^- \propto \exp(-E_c/kT)$ ' dir. $\sigma^+ \gg \sigma^-$ olduğu farz edilerek

$$S = AT + (B\lambda + CT) \exp(-\lambda/T) \quad (2.26)$$

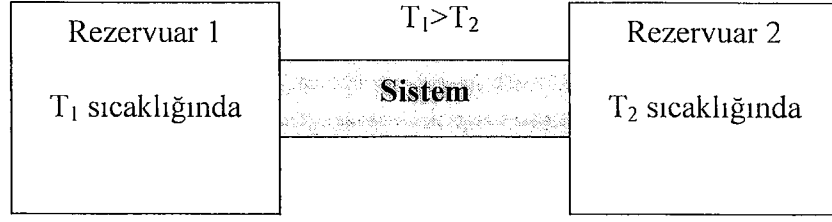
ifadesi elde edilmiştir. İfade de A, B, C ve λ sabit parametrelerdir. Burada önemli olan bu parametreleri bulmaktır. A, Cu-O düzlemlerindeki hareketli hole katkısını göstermektedir. $\lambda = E_c/k$ ve $E_c = E_g/2$ olduğundan λ , tabakalar için band yapısındaki enerji aralığını bulmak için kullanılmaktadır. E_c band aralığının merkezinden iletim bandının altına kadar ölçülen enerji ve E_g enerji band aralığıdır. Yapılan çalışmalar bu model yardımıyla hesaplanan band aralığının deneysel verilerle uyum içinde olduğunu göstermektedir [86,87].

Bi-bazlı süperiletkenlerin termoelektrik gücünü analiz etmek için başka modellerde geliştirilmiştir. Ancak, bunlar çalışma grupları tarafından çeşitli noksanlıkları veya uyum eksikliklerinden dolayı kabul görmemiştir [88,89].

2.6. Termal İletkenlik

2.6.1. İletim Mekanizması

Şekil 2.7' de görüldüğü gibi termal dengede olmayan katı bir sistem ele alalım.



Şekil 2.7. İki ucu T_1 ve T_2 sıcaklıklarında 2 rezervuar ile termal kontak halindeki katı bir sistem.

$T_1 > T_2$ olduğundan 1. rezervuardan 2. rezervuar'a enerji akışı olacaktır. Böyle bir enerji akışı sistemin toplam entropisini artıracaktır [90]. Bu durumda sistem boyunca taşınan akı¹

$$\vec{J}_U = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (2.27)$$

olur, burada κ ; termal iletkenlik katsayısı ve $\vec{\nabla} T$; sıcaklık gradyentidir. Enerji akışı bir parçacığın hızı ile enerji yoğunluğunun çarpımı olarak yazılabilir. Buna göre ρ_U enerji yoğunluğu ve $\overline{c_z}$ moleküler hızın z-yönündeki bileşenin mutlak değer ortalaması olmak üzere z-yönündeki net enerji akışı

$$J_U = [\rho_U(2) - \rho_U(1)] \overline{c_z} = \hat{C}_V (T_2 - T_1) \overline{c_z} \quad (2.28)$$

eşitliği ile ifade edilemeyeceği sorusunu cevaplamak gerekmektedir. $\rho_U(2) \overline{c_z}$, T_2 sıcaklığındaki sistemin bir ucunun enerji karakteristik akısı ve $\rho_U(1) \overline{c_z}$, T_1 sıcaklığındaki sistemin diğer ucunun karakteristik enerji akısıdır. İki akı arasındaki fark net akıyı vermektedir. Moleküller sistemin bir ucundan diğerine çarpışmadan hareket ederse denklem (2.28) doğru olacaktır. Ancak, bütün transport problemlerinde çarpışmalar enerji iletim hızını büyük ölçüde azaltmaktadır. Bu durumda, denklem (2.28) yeniden düzenlenmelidir ve aşağıdaki varsayım göz önüne alınmalıdır:

¹ Enerji iletim hızı sıcaklık gradyenti ile orantılıdır. Bu durumda akı

$$\text{akı} = (\text{katsayı}) \times (\text{sürücü kuvvet})$$

ile verilmektedir. Herhangi bir A vektörünün akısı birim zamanda birim yüzeyden geçen A'nın net miktarıdır ve j_A ile gösterilir.

Moleküller ancak ortalama serbest yol (l) mesafesinde çarpışmadan hareket edebilirler. Herhangi bir z -noktasında olan bir çarpışmada moleküller $T(z)$ lokal sıcaklığında ve $\rho_U(z)$ lokal enerji yoğunluğunda bulunurlar. Böylece $+z$ noktasında bulunan bir düzlemde z -yönünde $\frac{1}{2}\rho_U(z-l)\bar{c}_z$, 'ye eşit ve $-z$ noktasında bulunan bir düzlemde z -yönünde $\frac{1}{2}\rho_U(z+l)\bar{c}_z$, 'ye eşit bir enerji akısı vardır. Bu durumda net akı

$$J_U = \frac{1}{2}[\rho_U(z-l) - \rho_U(z+l)]\bar{c}_z = -l \frac{\partial \rho_U}{\partial z} \bar{c}_z = -l \frac{\partial \rho_U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \bar{c}_z \quad (2.29)$$

$$= -l \hat{C}_V \bar{c}_z \frac{\partial T}{\partial z}$$

ile ifade edilir. Burada

$$\hat{C}_V = \frac{\partial \rho_U}{\partial T} \quad (2.30)$$

sabit hacimde ısı sığasıdır.

Denklem (2.29)' deki l , z -ekseni üzerinde l_z olmalıdır ve $l_z \bar{c}_z$, 'nin ortalaması alınmalıdır. Bu durumda, $\langle l_z \bar{c}_z \rangle = \frac{1}{3} l \bar{c}$ olduğundan enerji akısı

$$J_U = -\frac{1}{3} \hat{C}_V l \bar{c} \frac{dT}{dz} \quad (2.31)$$

şeklinde yazılır. Bir katıda genel termal iletkenlik katsayısı ise

$$\kappa = \frac{1}{3} \hat{C}_V l \bar{c} \quad (2.32)$$

olarak yazılır. Eğer enerji hiçbir etkileşme olmadan sistemin bir ucundan diğer ucuna gitmiş olsaydı ısı akısı sıcaklık gradyentine değil uzunluk ne olursa olsun iki uç arasındaki ΔT sıcaklık farkına bağlı olurdu.

2.6.2. Metallerin Isı İletkenliği

Birim hacimdeki ısı sığası C_V , hızı \bar{c} ve ortalama serbest yolu l olan parçacıkların termal iletkenlik katsayısı $\kappa_e = (1/3)C_V \bar{c} l$ olarak denklem (2.32) ile verilir.

$C_V = \pi^2 n k_B E / 2 E_F$ eşitliği denklem (2.32) de yazılırsa

$$\kappa_e = \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{3 m \bar{c}^2} \bar{c} l = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3 m} \quad (2.33)$$

ifadesi bulunur. Burada n ; elektron yoğunluğu ve $l = \bar{c} \tau$ dur.

Saf metallerde elektronik katkı tüm sıcaklıklarda daha büyüktür. Saf olmayan veya örgü kusurlu alaşımlarda elektron serbest yolu azalacağı için fonon katkısı elektronik katkıya yakın olabilir.

2.6.3. Wiedemann-Franz Yasası

Bu yasa, çok düşük olmayan sıcaklıklarda ısı iletkenlik katsayısının elektriksel iletkenlik katsayısına oranının metalin cinsinden bağımsız ve sıcaklıkla doğru orantılı olduğunu belirtir:

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T n \tau / 3 m}{n e^2 \tau / m} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (2.34)$$

Lorentz sabiti

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.72 \times 10^{-13} \text{ esu/K}^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ watt.ohm/K}^2 \quad (2.35)$$

olarak tanımlanırsa

$$L = \frac{\kappa_e}{\sigma T} \quad (2.36)$$

elde edilir [91]. Bu sonuç n elektron yoğunluğundan ve m kütlesinden bağımsızdır. Bu nedenle Lorentz sabiti sadece k_B ve e sabitlerine bağlı olduğundan hemen hemen bütün metaller için aynı değeri alır.

Wiedemann-Franz yasası genelde sıcaklığa bağlı olarak farklı davranışlar sergiler. Yüksek sıcaklıklarda ($T \gg \theta_D$) meydana gelen elektron-fonon çarpışmaları büyük momentum aktarımlı çarpışmalardır. Bundan dolayı bu türden çarpışmalar gerekli elektriksel direnci oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklık bölgesinde elektriksel ve termal direnç için gevşeme zamanları benzerdir ve bu nedenle yüksek sıcaklık bölgesinde Wiedemann-Franz yasasına uyulur [92].

Düşük sıcaklıklarda ($T < \theta_D$) çarpışmanın etkinliği hareketin başlangıç doğrultusu boyunca elektronun momentumundaki kayıp ile ölçülebilir ve küçük θ saçılma açılarında bu değer $\hbar q^2 / 2k_f$ dir. Bu nedenle, bu da fononlar için düşük sıcaklıklarda T^2 ile orantılı olmaktadır. Bu şartlarda, elektriksel özdirenci hesaplamakta kullanılan $1/\tau_{el}$ oranı

$$\frac{1}{\tau_{el}} = \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \frac{1}{\tau_f} \propto T^5 \quad (2.37)$$

olarak yazılır. Bu durumda, özdirenç ise T^5 ile orantılı olur. Bu nedenle de, düşük sıcaklık bölgesinde Wiedemann-Franz yasası işlemez.

Çok düşük sıcaklıklarda ($T \ll \theta_D$) baskın saçılma mekanizması elektron-fonon çarpışmalarıdır. Bu çarpışmalar esnektir ve bunlar beraberlerinde büyük momentum değişiklikleri getirmektedirler. Bu sebeple elektriksel ve termal gevşeme zamanları benzerdir ve çok düşük sıcaklıklarda yine Wiedemann-Franz yasasına uyulur.

2.6.4. Fourier Yasası

Wiedemann-Franz yasası toplam termal iletkenliğe elektronların katkısını gösterirken Fourier yasası toplam termal iletkenlik hakkında bilgi vermektedir. Bir metal numunede ısı transfer hızının numunenin kesit alanına oranı sıcaklık gradyenti ile orantılıdır:

$$\frac{q_x}{A} = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (2.38)$$

burada q_x ; ısı transfer hızı, A; numunenin kesit alanıdır. (2.38) denklemini integre edildiğinde

$$\kappa = \frac{q(x_2 - x_1)}{A(T_2 - T_1)} \quad (2.39)$$

veya

$$\kappa = \frac{q}{A} \frac{\Delta x}{\Delta T} \quad (2.40)$$

ifadesi elde edilir. Bu durumda termal iletkenlik katsayısı özdirence benzer olarak ($\rho = RL/A$)

$$\kappa = q \frac{L}{A} \quad (2.41)$$

olarak yazılabilir. q yerine

$$q = \frac{P}{\Delta T} = \frac{I^2 R}{\Delta T} \quad (2.42)$$

yazılırsa

$$\kappa = \frac{I^2 R}{A} \frac{L}{\Delta T} \quad (2.43)$$

toplam termal iletkenlik denklemi bulunur. Bu denklem düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa kadar bütün sıcaklık aralığındaki toplam termal iletkenliğin deneysel olarak bulunmasında kullanılmaktadır. Özellikle, düşük sıcaklık bölgesinde önem kazanan örgü termal iletkenliği denklem (2.43)' ten denklem (2.34)' ün çıkarılması ile hesaplanır:

$$\kappa_L = \kappa - \kappa_e \quad (2.44)$$

Burada κ , deneysel olarak ölçülen termal iletkenlik ve κ_L ; örgü termal iletkenliğidir.

2.6.5. Termal İletkenliği Etkileyen Faktörler

Metallerde fononların, iletim mekanizması üzerinde oldukça etkili oldukları bilinmektedir. Fononların yapıda homojen bir fonon gazı oluşturdukları düşünülürse bir fonon için ortalama serbest yol başlıca şu faktörlerle belirlenir: fonon-fonon, fonon-elektron ve fononların safsızlık veya kristal kusurlarından saçılmaları.

2.6.5.1. Umklapp Etkisi

Atomlar arası kuvvet sadece harmonik olsaydı farklı fononlar arasında saçılma olmazdı ve ortalama serbest yol sadece kristal yüzeyleri ve örgü kusurlarıyla sınırlı olurdu [91].

Harmonik olmayan örgü etkileşmeleri durumunda farklı fononlar arasındaki etkileşmeler ortalama serbest yolu kısaltır. Bu durumda termal iletkenliğe katkıda bulunan kristaldeki fononları lokal olarak dengeye getiren bir mekanizma olması gerekmektedir.

Fononların kristal yüzeyinden ve örgü kusurlarından saçılmalarında saçılan fononun enerjisi ile gelen fononun enerjisi aynı kalmakta ve bir momentum değişimi olmamaktadır. 3 fonon olayı olarak bilinen Normal etkide

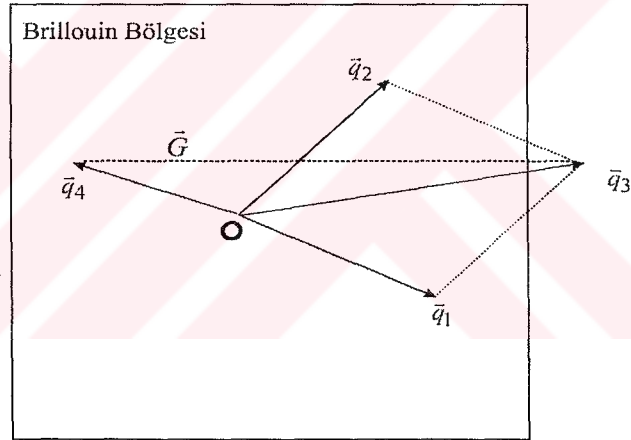
$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 \quad (2.45)$$

olduğundan toplam momentum değişmez ve korunur. Bundan dolayı herhangi bir T sıcaklığında dengede olan bir fonon dağılımı Normal etki saçılması ile değişmeden kristal boyunca sabit hızla sürüklenir. Böylece, momentum değişmediğinden ısısal denge sağlanamaz.

Isısal dirence neden olan etkileşme Umklapp etkileşmesidir [93]. Kristallerde dalga etkileşmeleri sırasında toplam dalga vektöründeki değişim Normal etkideki gibi sıfır olmayıp \vec{G} ters örgü vektörüne eşittir:

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G} \quad (2.46)$$

Şekil 2.8' de görülebileceği gibi \vec{q}_1 ve \vec{q}_2 dalga vektörlü iki fonon etkileşir ve oluşan \vec{q}_3 vektörlü 3. fonon Brillouin Bölgesi dışında yer alırsa bu vektöre bir \vec{G} ters örgü vektörü eklenerek 1. Brillouin Bölgesi içine taşınır. Çarpışma ile oluşan etkin fonon vektörü \vec{q}_4 , \vec{q}_1 ve \vec{q}_2 fononlarının her ikisine de hemen hemen zıt yönde yönelir. Bu türden bir etki fonon momentumunun değişmesinde oldukça etkilidir ve yüksek sıcaklıklarda fonon ortalama serbest yolundan sorumludur.



Şekil 2.8. İki boyutlu kare örgüde $\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G}$ Umklapp fonon saçılması.

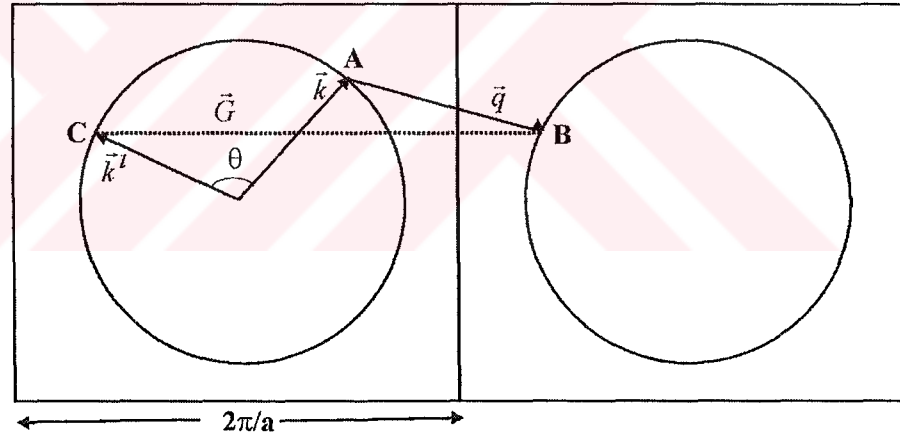
Yüksek sıcaklıklarda hemen hemen fononların tümü uyarılır. Böylece, fononların büyük kısmı büyük bir momentum değişimi ortaya çıkaracak şekilde Umklapp etkisi ile saçılırlar. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen Umklapp etkisinde \vec{q}_1 ve \vec{q}_2 dalga vektörlü fononların enerjisi $(k_B\theta/2)$ boyutundadır. Saçılmanın olabilmesi için saçılan fononların dalga vektörlerinin $1/2 \vec{G}$ boyutunda olması gerekmektedir. Çünkü, etkileşen iki fonon düşük \vec{q} dalga vektöründe olurlarsa bunların saçılmaları sonucu 1. Brillouin Bölgesi dışında herhangi bir fonon dalga vektörü

bulunamaz. Umklapp etkisinde de Normal etkideki gibi enerji korunumu sağlanmaktadır, ancak momentum korunmamaktadır [91].

Fonon-fonon etkileşmesinde ortaya çıkan Umklapp etkisinin yüksek sıcaklıklarda etkili olacağı açıktır. Bununla birlikte, elektron-fonon etkileşmesinde elektronlarla fononlar arasında meydana gelen Umklapp saçılması düşük sıcaklıklardaki elektriksel direncin başlıca nedenidir. Burada da elektron-fonon saçılması bir \vec{G} ters örgü vektörü ile olduğu için elektron momentumundaki değişme oldukça büyük olmaktadır:

$$\vec{k} - \vec{k}' \pm \vec{q} = \vec{G} \quad (2.47)$$

Umklapp etkisi ile meydana gelen elektron-fonon saçılmasında da yine momentum korunmaz. İki basit kübik Brillouin bölgesindeki Umklapp saçılması Şekil 2.9.' da gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Umklapp etkisi ile meydana gelen elektron-fonon saçılması. \vec{k} dalga vektörlü bir elektron bir fonon yayarak θ açısı ile \vec{k}' ne saçılır.

Fermi yüzeyindeki \vec{k} dalga vektörlü bir elektron ile \vec{q} dalga vektörlü bir fonon etkileştiğinde 1. bölgedeki Fermi küresi üzerindeki A noktasından 2. bölgedeki Fermi küresi üzerindeki B noktasına geçiş olur. Bu durumda \vec{G} ters örgü vektörü B noktasını 1. bölgedeki C noktasına geri getirir. Geçiş sırasında \vec{k} vektörü θ açısı kadar değişir. Bununla birlikte, düşük sıcaklıklarda Fermi yüzeyi Brillouin bölgesine yakın değilse Umklapp etkisi meydana gelmez. Ancak, noble metallerdeki gibi birbirine değen birden

çok Fermi yüzeyinde \bar{q} vektörleri küçük bile olsa düşük sıcaklıklara kadar devam eden bir Umklapp etkisi meydana gelir [42].

2.6.5.2. Örgü Kusurları

Fononların saçılmalarında; kristal yüzeyleri, elementlerde bulunan izotopik kütleleri, kimyasal katkılarları, örgü kusurları ve amorf yapıları göz önünde bulundurmak gerekir [11].

Bir metalde mükemmel periyodikliği bozan dislokasyonlar, tane sınırları ve safsızlıklar gibi kristal kusurları da fononların saçılmasına neden olacaktır [91-93]. Örneğin, ana atomdan farklı kütledeki katkı atomu, örgü dalgasının safsızlık üzerinde saçılmasına neden olur. Kütlece farklılık ve safsızlık yoğunluğunun fazla olması gibi kusurlar daha fazla saçılma olmasına ve böylece daha kısa ortalama serbest yola neden olmaktadır. Bununla birlikte, düşük sıcaklıklarda uyarılmış olan az sayıdaki fononun dalga boyu o kadar büyüktür ki bu safsızlıklar artık etkin saçılma merkezleri olamazlar. Bu durumda, düşük sıcaklıklarda termal iletkenlik sıcaklığa T^3 şeklinde bağlı olmaktadır. Ancak, T^3 bağımlılığının olduğu sıcaklık bölgesi ile fonon sayısının $\exp(\theta/2T)$ olarak değiştiği sıcaklık bölgesi arasındaki maksimum termal iletkenlik büyük ölçüde safsızlıklar tarafından kontrol edilmektedir.

Düşük sıcaklıklarda Umklapp etkisi için gerekli yüksek enerjili fononların sayısında üstel azalma olacağından Umklapp etkisi ısı iletkenliğini sınırlamakta yetersiz kalır. Fonon ortalama serbest yolu kristal boyutları ile kıyaslanabilir olduğu zaman termal iletkenlik katsayısının kristal büyüklüğüne ve biçimine bağlılığı büyüklük veya boyut etkisi (size effect) olarak bilinir. Bu durumda, fonon ortalama serbest yolu sabit kalır ve D-kristal boyutu ile orantılı olur;

$$K \approx C_v \nu D \quad (2.48)$$

Eşitliğin sağ tarafında sıcaklığa bağlı tek terim C_v ısı sığası olup düşük sıcaklıklarda T^3 ile değişmektedir.

Kristalin her bakımdan mükemmel olduğu durumlarda stokiyometride bulunan kimyasal elementlerin izotoplarının dağılımı da fonon saçılmasına neden olmaktadır. Bazı numunelerde izotoplar tarafından fononların saçılması fonon-fonon saçılması ile kıyaslanabilmektedir.

2.6.6. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerde Termal İletkenlik

Termal iletkenlik bir süperiletkenin termal kararlılığını yansıtabilmekte, normal ve süperiletken durumlarda yük taşıyıcılarının saçılma mekanizması hakkında da önemli bilgiler verebilmektedir [94]. Son yıllardaki çalışmalar [95-100] taşıyıcılar tarafından oluşturulan termal iletiminin fononlar tarafından oluşturulan termal iletime kıyasla daha küçük olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerde (HT_c) $T > T_c$ için termal iletkenlik, κ , sıcaklığa bağlı değildir. Bununla birlikte, κ , T_c geçiş sıcaklığında hızlı bir şekilde artar ve $T < T_c$ sıcaklığında ise yavaşça sıfıra düşer. Bu düşmenin bütün HT_c süperiletkenlerde gözlenen ortak bir davranış olarak bilinmektedir [95,101-103].

Süperiletken bir örnekte, T_c geçiş sıcaklığında taşıyıcılar çift oluşturmakta ve fonon-taşıyıcı saçılmasında azalma meydana gelmektedir. Bu durumda, yük taşıyıcıları süperiletken durumda çiftlenir ve fononlar çarpışmalar ile momentumlarını artık kaybetmezler. Özellikle T_c ' nin hemen üstünde termal iletkenlikte meydana gelen hızlı artışın taşıyıcılar tarafından fonon saçılmasında meydana gelen azalmanın sonucu olarak örgü ısı iletimindeki artışı yansıttığına inanılmaktadır [104-108].

Seramik süperiletkenlerde termal iletkenlik genelde fononlar tarafından taşınmaktadır. Fakat, elektronik ve fononik ısı akımlarının birbirinden ayrılması aslında çok zordur. Bu ayrım Wiedemann-Franz Yasasına (WFL) göre yapılmaktadır. WFL yasası κ_e elektronik termal iletkenlik için bir üst limit oluşturmaktadır [109]. İletkenliğin ölçülen değeri (σ) ve WFL kullanılarak $T > T_c$ için örgü termal iletkenliği veya fonon termal iletkenliği denklem (2.44) ile belirlenebilir. Yüksek sıcaklık bölgesine doğru gidildikçe κ_L örgü termal iletkenliğinin fonon sayısındaki artma ile artması beklenir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda Umklapp etkisi de exponansiyel olarak yükselmektedir. Bu durum fononik iletimin artmasını engellemektedir. Böylece, κ_L örgü termal iletkenliği yüksek sıcaklıklarda küçük bir değerde kalmakta ve sıcaklıkla artmamaktadır. Bununla birlikte, sıcaklık azaldıkça örgü termal iletkenliği azalmaktadır. T_c civarında fononların ortalama serbest yolu artmakta ve böylece, κ_L örgü termal iletkenliğinde bir maksimum elde edilmektedir [110].

κ_L ile κ_e ' yi birbirinden ayırmanın bir başka yolu da κ' nın manyetik alana olan bağıllığını incelemektir [111-113]. Ayrıca, enine termal iletkenliği, κ_{xy} , ölçmek te faydalıdır. Bu termal iletkenlik "Rughi-Leduc etkisi" veya "Termal Hall etkisi" olarak isimlendirilmektedir [114,115]. Rughi-Leduc etkisi Hall olayının termal benzeridir.

Burada fononlar κ_{xy} ' ye katkıda bulunmadıkları için κ_{xy} tamamen elektronik orjinlidir. κ_{xy} ' nin T_c ' nin hemen altında artması parçacık ortalama serbest yolunun arttığını göstermesi bakımından önemlidir.

Normalde elektronik termal iletkenlik, κ_e , süperiletken çiftlerin oluşması ile azalmaktadır. Çift yapan taşıyıcılar ısı akımı taşımazlar, çünkü süperiletken durumda çiftler diamanyetik özellik gösterirler. Örneklerin ρ öz dirençleri yüksek olursa metalik fazda κ ' ya elektronik katkı önemsiz olur ($\kappa_e/\kappa < \%1.2$). Bu durumda numunelerin termal iletkenliğine fononik olarak bakılabilmektedir. Sıcaklık azaldıkça fononlar tarafından taşıyıcıların saçılması Lorentz sayısı L ' de azalmaya neden olacağından κ_e beklenildiğinden daha küçük olabilmektedir. $T/T_c=0.2-0.3$ olduğunda $\kappa_e(T) / \kappa_e(T_c)$ maksimum değere ulaşmaktadır [116,117].

Düşük sıcaklık süperiletkenlerde elektronik termal iletkenlik örgü termal iletkenliğinden büyüktür ama yüksek sıcaklık süperiletkenlerde T_c ' nin hemen üstünde örgü termal iletkenliği toplam termal iletkenliğin %90' ını oluşturmaktadır [97].

Polikristal bir örnekte meydana gelecek olan gözeneklilik (porosity) materyal yoğunluğundaki azalmadan dolayı κ_L örgü termal iletkenliğinde azalmaya neden olmaktadır. Ayrıca tek kristallerde gözlenen izotropik özellikler rasgele yönelmiş taneciklerden dolayı polikristallerde gözlenememektedir. Üstelik, küçük boyuttaki tanecikler tek kristal örneklere kıyasla fonon ortalama serbest yolunda bir üst sınır meydana getirmekte ve kristal boyutundaki küçülme termal iletkenliğin maksimumunda bir kayma oluşturmaktadır. Bu durumda fonon ortalama yolu yüksek sıcaklıklarda Umklapp etkisinden dolayı neredeyse kristal boyutlarına ulaşabilmektedir [61,107,118].

3. HT_c SÜPERİLETKEN AİLELERİ

HT_c sistemlerinin keşfedilmesinden sonra sistemlerin kristal yapılarının çözülmesi için yoğun çalışmalar yapılmıştır. Genel olarak, perovskite türü yapı sergileyen HT_c oksit süperiletkenlerin tetragonal ve ortorombik olmak üzere iki tip kristal simetri sergiledikleri ve bazı HT_c ' lerde de yapıdaki oksijen miktarının yapının türünün oluşmasında oldukça önemli rol oynadığı belirlenmiştir. Örneğin, $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ sisteminin katyon stokiyometrisi 1-2-3 şeklindedir. Kristal simetrisi oksijen içeriğine bağlı olarak ortorombik veya tetragonal olabilmektedir. Oksijensiz ortamda $YBa_2Cu_3O_6$ şeklinde hazırlanmış sistem tetragonal simetridir. Birim hücre parametreleri $a(=b)=3.9018 \text{ \AA}$ ve $c=11.9403 \text{ \AA}$ ' dur. Bununla birlikte, oksijen ortamında hazırlanmış $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ sistemi ortorombiktir ve birim hücre parametreleri $a=3.827 \text{ \AA}$, $b=3.822 \text{ \AA}$ ve $c=11.682 \text{ \AA}$ ' dur ($T_c=92 \text{ K}$) [119]. CuO yapısı ise zincir şeklinde olup tabakalı değildir.

TlBaCaCuO süperiletken ailesinin genel formülü $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ ($n=1, 2$ ve 3) dür ve Bi-bazlı sistem ile yakın topolojik ilişkiye sahiptir [120]. Daha sonra $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3+\delta}$ ($n=1, 2, 3, 4$ ve 5) sisteminin de süperiletken olduğu bulunmuştur [121]. Tl-bazlı HT_c sistemi Bi-bazlı sistemden Tl-O ve Bi-O tabakalarının yerleşmesi ile ayrılırlar. Tl-O tabakaları arası mesafe Bi-O tabakaları arası mesafeden daha kısa olduğundan tabakalar arası sıkı bir bağlantı vardır. Kristal yapı tetragonal ve birim hücre parametreleri $n=1$ için $a(=b)=3.9021 \text{ \AA}$ ve $c=23.205 \text{ \AA}$, $n=2$ için $a(=b)=3.9023 \text{ \AA}$ ve $c=29.402 \text{ \AA}$ ve $n=3$ için $a(=b)=3.9027 \text{ \AA}$ ve $c=36.018 \text{ \AA}$ ' dur. $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3+\delta}$ sisteminde BaO/CuO/CaO.../CuO/BaO yığınları arasında oktahedral düzende bir tane Tl-O tabakası vardır. Yapı tetragonal simetridir ve birim hücre parametreleri yaklaşık olarak $a(=b)=3.8125 \text{ \AA}$ ve $c=5.4+3.4n \text{ \AA}$ ($n=1-5$)' dur ($n=1$ için süperiletken malzeme değil, $n=2$ için $T_c=90 \text{ K}$, $n=3$ için $T_c=110 \text{ K}$, $n=4$ için $T_c=122 \text{ K}$ ve $n=5$ için $T_c=115 \text{ K}$).

$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ ($n=1,2$ ve 3) sistemi de tetragonal simetridir. $n=1$ sisteminin birim hücre parametresi $a(=b)=3.8755 \text{ \AA}$ ve $c=9.4952 \text{ \AA}$ ' dur ($T_c=96 \text{ K}$). Sisteme bir Ca ilave edildiğinde $n=2$ fazı ($T_c=127 \text{ K}$) ve iki Ca ilave edildiğinde $n=3$ fazı ($T_c=136 \text{ K}$) rahatlıkla elde edilebilmektedir. $n=2$ fazı için örgü sabitleri $a(=b)=3.8601 \text{ \AA}$ ve $c=12.725 \text{ \AA}$ ve $n=3$ fazı için birim hücre parametreleri $a(=b)=3.888 \text{ \AA}$ ve $c=16.102 \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir [122].

3.1. BSCCO Süperiletken Ailesi ve Genel Faz Oluşumu

1987' de Mitchell vd. 10-20 K' lik geçiş sıcaklığına sahip Bi-Sr-Cu-O oksit süperiletken ailesini keşfettikten sonra sistem üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaya başlanmıştır [13]. 1988' de Maeda vd. sisteme Ca ekleyerek geçiş sıcaklığını Ca konsantrasyonuna bağlı olarak ~80 K ve daha sonra da ~110 K' ne çıktığı bulmuştur [15-17]. Böylece, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ genel formülüne uyacak şekilde sistemdeki CuO düzlemlerinin sayısına bağlı olarak, n=1 (2201), n=2 (2212) ve n=3 (2223) olmak üzere 3 farklı faza sahip olduğu belirlenmiştir.

3.1.1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (n=1) Fazı

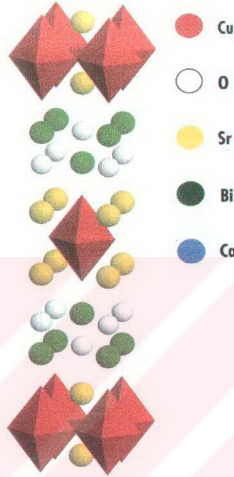
Düşük sıcaklık fazı ($T_c \sim 20$ K) olarak bilinen Bi-2201 (n=1) sistemi BiO/SrO/CuO/SrO/BiO şeklinde bir istiflenmeye sahip olup Ca içermez. Bu faz iki Sr-O2 tabakası arasına yerleşmiş kare piramit şeklinde Cu-O1 (1.9 Å) den oluşmaktadır. Kare piramitteki Cu atomları altı tane oksijen ile çevrilidir. O2 oksijenleri Cu-O tabakalarının (Cu-O2, 2.58 Å) hemen üstünde ve altında yer almaktadır ve bunlar son derece uzun CuO6 oktahedrası meydana getirirler, Şekil 3.1 ve Çizelge 3.1.

Çizelge 3.1. Bi-2201 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemde bulunan en yakın oksijen atomlarının sayısı [123].

Bağ	Bağ Uzunluğu (Å)	Oksijen Sayısı
Cu-O (1)	1.90	4
Cu-O (2)	2.58	2
Bi-O (2)	2.00	1
Bi-O (3)	2.20	1
	2.70	2
	3.21	1
	3.28	1
Sr-O (1)	2.53	2
	2.94	2
Sr-O (2)	2.95	1
	2.81	2
	2.68	1
Sr-O (3)	2.87	1

Sr' un yakın komşuluğunda ortalama 2.7 Å' luk mesafede dokuz oksijen atomu vardır. Bi-O2 bandı 2.0 Å' luk bir mesafede Bi' u Sr-O2 tabakasına bağlar. Bi-O3 bandı

ise 2.2' den 3.28 Å' a kadar oldukça bozuk oktahedral düzenleme oluşturmaktadır. c-eksenine paralel bu uzun Bi-O3 bandı oldukça zayıf tabakalar arası bağlanma sergiler. Bu faz genelde hacim merkezli tetragonal yapıya sahiptir. Birim hücre parametreleri a=b=3.790Å veya 5.4Å, c=24.401Å' dur [124].



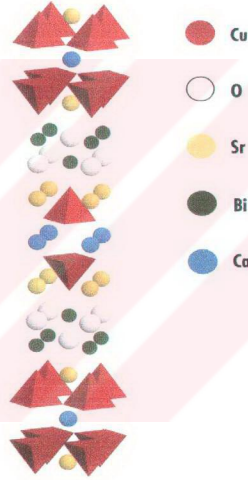
Şekil 3.1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ sisteminin kristal yapısı [125].

3.1.2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (n=2) Sistemi

Bu faz 85-90 K arasında süperiletkenliğe geçmektedir. Bi-2212 (n=2) fazının kristal yapısı n=1 fazının kristal yapısına benzemektedir. Bu iki yapı arasındaki fark Sr/Cu/Sr sıralamasında ortaya çıkmaktadır [126]. Öyle ki; n=1 fazındaki CuO düzlemi arasına Ca atomu yerleşmiştir ve bu düzlemde oksijen bulunmamaktadır. Şekil 3.2' de gösterildiği gibi n=2 fazında yapı BiO/SrO/CuO/Ca/CuO/SrO/BiO şeklinde bir istiflenmeye sahiptir. Sistemdeki Cu atomu kare piramidin köşelerine yerleşmiş beş oksijen ile çevrilmiştir ve birim hücrede iki tane CuO düzlemi vardır. Birim hücre uygulanan ısı işlemlere göre tetragonal veya orthorombik olabilmektedir. Birim hücre parametreleri orthorombik yapı için; a=5.391Å, b=5.401Å ve c=30.802 Å ve tetragonal yapı için; a(b)=5.410 Å ve c=30.600Å' dur. Sistemin bağ yapısı ise Tablo 3.2' de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Bi-2212 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemde bulunan en yakın oksijen atomlarının sayısı [127].

Bağ	Bağ Uzunluğu (Å)	Oksijen Sayısı
Ca-O (1)	2.52	8
Cu-O (1)	1.91	4
Cu-O (2)	2.16	1
Bi-O (2)	2.22	1
Bi-O (3)	2.71	4
	2.97	1
Sr-O (1)	2.56	4
Sr-O (2)	2.74	4
Sr-O (3)	2.91	1



Şekil 3.2. Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+n} sisteminin kristal yapısı [125].

3.1.3. Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+n} (n=3) Sistemi

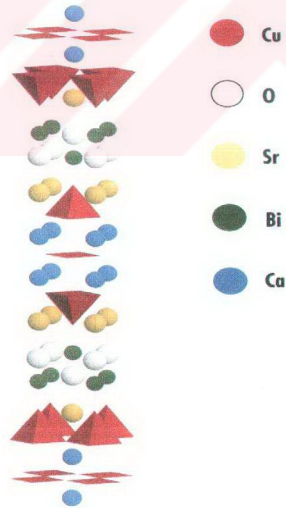
Bi-2223 (n=3) fazı yüksek sıcaklık fazı olarak bilinmektedir ($T_c=110$ K). Bi-2212 fazından farkı Sr/Ca/Sr tabakaları arasına yerleşmiş ilave Cu-O ve Ca düzlemlerinden kaynaklanmaktadır. Bu fazda c-ekseni boyunca BiO tabakaları arasında üç tane CuO tabakası bulunmaktadır, Şekil 3.3.

BiO/SrO/CuO₂/CaO/CuO₂/CaO/CuO₂/SrO/BiO şeklinde c-ekseni boyunca düzlemsel bir istiflenme söz konusudur. Cu₂ atomları Bi-2212 fazındaki gibi kare

piramit şeklinde dört oksijen atomu ile çevrilmiştir. CaO tabakaları arasında bulunan Cu1 atomu ise düz kare şeklinde düzenlenmiş oksijen atomları ile çevrilidir. Bu yapıda birim hücre tetragonaldır ve birim hücre parametreleri $a=b=5.420 \text{ \AA}$ ve $c=37.101 \text{ \AA}$ dur [128]. Sistemin bağ uzunlukları Tablo 3.3' te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Bi-2223 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemde bulunan en yakın oksijen atomlarının sayısı [128].

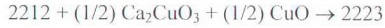
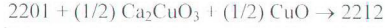
Bağ	Bağ Uzunluğu (Å)	Oksijen Sayısı
Ca-O (1)	2.48	8
Cu (1)-O (1)	1.91	4
Cu (1)-O (2)	2.31	1
Cu (2)-O (1)	1.91	4
Sr-O (1)	2.65	4
Sr-O (2)	2.77	4
Sr-O (3)	2.99	1
Bi-O (2)	2.03	1
Bi-O (3)	1.87	1
	2.77	2
	3.35	1
	3.15	1
	3.82	1



Şekil 3.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ sisteminin kristal yapısı [125].

3.1.4. BSCCO Fazlarının Reaksiyon Mekanizması

Bi-2212 ve Bi-2223 fazlarının oluşum reaksiyonlarının aşağıdaki şekilde yazıldığı tüm gruplar tarafından kabul edilmektedir [129,130]:



Bi-2223 (n=3) fazının ideal yapısı tabaka yığılma (istiflenme) hataları, oksijen düzensizliği, kation düzensizliği ve diğer periyodik olmayan davranışlardan dolayı oldukça karmaşıktır. Bu nedenle, Bi-bazlı süperiletkenlerde 2223 (n=3) fazını saf olarak elde etmek oldukça zordur. Ayrıca, Bi-2223 fazının oluşum hızı diğer fazların oluşum hızları ile kıyaslandığında çok yavaştır. Bu problem esasen Bi elementinden kaynaklanmaktadır. Bi' un her ne kadar aktifliği fazla gibi görünse de yapıya dağılması (difüzyonu) ve Sr, Ca ve Cu elementleri ile reaksiyonu yavaştır. Özellikle Ca ve Cu' ın konsantrasyonu artırdığında bu durum daha belirgin şekilde ortaya çıkmaktadır. Bi' un yapı içerisinde daha aktif olmasını sağlamak için sisteme belirli konsantrasyonlarda Pb ilave edilmektedir. Pb, Bi' un aktifliğini artırmakta ve yapıya rahatça difüz olmasını ve dolayısıyla da Ca ve Cu ile reaksiyonu da hızlandırmaktadır [131,132]. Sisteme Bi yerine Pb eklenmesi, erime sıcaklığını düşürür, tavlama sıcaklık aralığını genişletir ve 2212 fazından 2223 fazının oluşma kinetiğini artırır [133]. Bununla birlikte, sistemde Pb' un artması yüksek sıcaklık fazının (2223) oluşmasını engelleyen Ca_2PbO_4 safsızlık fazının oluşmasına da neden olmaktadır [134]. Ancak, bu durum uygun ısı işlemleri ile ortadan kaldırılabilmektedir.

Numune hazırlama metodları da 2223 fazının oluşumunda büyük bir etkiye sahiptir. Yapıyı oluşturan oksit bileşikler yüksek sıcaklıklarda ısı işlem gördüklerinde buharlaşabilmekte ve istenilen kompozisyonun ötesinde bir stokiometriye ulaşabilmektedir. Bu tip etkilerin ısı işlemleri ile telafi edilmesi ise çoğu zaman mümkün olmamakta ve sonuç olarak düzensiz "off-stoichiometric" Bi-2223 fazının oluşumu gerçekleşmektedir.

2223 fazı büyük oranda 2212 fazından ve ikincil fazlardan oluşmaktadır. Oluşum mekanizması mikroyapısal gelişim analizine dayandırılmaktadır. 2223' ün oluşması için birkaç mekanizma öne sürülmüştür. Bunlardan en çok kabul görenleri "çekirdeklenme-büyüme mekanizması" ve "interkalasyon (intercalation) mekanizması"

dır. Ama, bu mekanizmalardan hiç birisi tek başına 2223' ün oluşmasından sorumlu değildir.

Çekirdeklenme-büyüme yeni oluşacak 2223 taneciklerinin ya mevcut 2212 tanecikleri üzerinde ya da doğrudan sıvı fazdan çekirdeklendiğini ve büyüdüğünü anlatmak için kullanılan bir terimdir. Bir çok araştırmacı bu sonuca ulaşmak için X-ışını kırınım desenlerini kullanmışlardır. Kingery [135] ve Avrami [136] f çekirdeklenme-büyüme için dönüşme kesrinin

$$f = 1 - \exp \left[-\frac{4\pi}{3} u^3 \int_0^t I_v(t-\tau)^3 d\tau \right] \quad (3.1)$$

ile verildiğini göstermişlerdir. Burada, u ; küresel şekilde dönüşüme uğramış bölgelerin ara yüzeyinin birim alanı başına izotropik büyüme hızı, I_v ; çekirdeklenme hızı ve τ , çekirdeklenme zamanıdır.

Genelde çekirdeklenme-büyüme hızları için fonksiyonlardaki değişimler

$$f = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (3.2)$$

formundaki bağıntılara götürür. Burada, f ; çekirdeklenme-büyüme dönüşüm kesri, K ; zamana bağlı reaksiyon hız sabiti ve n ; Avrami katsayısıdır ve sabit çekirdeklenme hızında 2 ile 4 arasında ve sabit sayıdaki çekirdeklerin büyümesi durumunda 1 ile 3 arasında değişir. Çizelge 3.4 farklı mekanizmalar için Avrami sabitinin değerlerini göstermektedir.

Çizelge 3.4. Farklı mekanizmalarda Avrami katsayısının olası değerleri [137].

Reaksiyon Mekanizması	Avrami Katsayısı, n	Reaksiyon Mekanizması	Avrami Katsayısı, n
Sabit Çekirdeklenme Hızı		Sabit sayıdaki çekirdeklerin büyümesi	
1-boyutlu büyüme	2	1-boyutlu büyüme	1
2-boyutlu büyüme	3	2-boyutlu büyüme	2
3-boyutlu büyüme	4	3-boyutlu büyüme	3

Bu oluşum kinetiği kullanılarak yapılan bir çok çalışmada BSCCO için n değerinin 1 ile 2.5 arasında olduğu bulunmuştur [138-142]. BSCCO sisteminin en önemli özelliklerinden birisi tanecik büyümesinin anizotropik oluşudur. Yukarıda bahsedilen iki boyutta çekirdeklenme-büyüme mekanizması Bi-2212 fazının tabaka (katmanlı) şekilde oluşumu (büyümesi) ile uyusmaktadır. Günümüze kadarki mikroyapısal çalışmalar 2223 fazının 2212 ve diğer ikincil fazların çözünmesi ile oluşan sıvı fazdan çökeltme ile oluştuğunu ortaya koymaktadır [143-149]. Bi-2223 fazının oluşumunda Grivel vd ısıtma işlem süresince 2212 taneciklerinin büzüldüğünü buna karşın aynı anda yeni bir yönelim ve morfolojide 2223 kristallerinin oluştuğunu göstermişlerdir [150]. Isıtma işlemi ile herhangi bir anda örneğin sadece küçük bir kesrinin sıvı durumunda olduğu ve kalan katı kısmın sıvı ve katı kısımdan büyüyecek kristaller için bir tutucu (substrate) olarak davrandığı gözlenmiştir [148,149]. Kristaller bu tutucu üzerinde büyümektedir. O zaman Bi-2223 kristallerinin henüz ayrılmamış ("decompose" olmamış) Bi-2212 taneciklerinin kristal yüzeyleri üzerinde çekirdeklenme ve büyüme olasılığı artmaktadır.

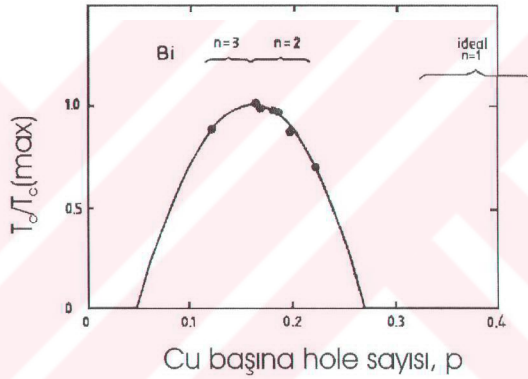
İnterkalasyon (Intercalation) 2212 tanecikleri üzerinde direkt olarak yapıya Ca/Cu-O tabakalarının yerleşmesi yoluyla 2223 taneciklerinin oluştuğu mekanizmadır [151-154]. Yani, ek Ca ve Cu yapıya difüzyon olur. Isıtma işleminin ilk evresinde (2223 oluşmadan önce) 2212 tanecikleri yapı içerisinde kısmen çözünür. Daha sonra büyük bir doku üzerinde 2223 oluşmaya başlar. Böylece, 2212 tabaka tabaka 2223 fazına dönüşmüş olur.

Sıcaklık ve kısmi oksijen basıncı (pO_2) da 2223 fazının oluşmasında önemli bir etkiye sahiptir. 2223 için yapılan çalışmaların çoğu hava ortamında yapılmaktadır. Ancak, hazırlama ortamının 2223 fazının oluşumuna etkisinin incelendiği bir çok çalışma da mevcuttur. Örneğin, nitrojen ortamında ısıtma işlemi yapıldığında Bi-2223 fazı ayrılmakta ve oluşan fazlar ise oldukça kararsız olmaktadır [155,156]. Yapılan çalışmalar 2223' ün büyük oranda oksijen ortamında oluştuğunu göstermektedir [157-159]. Düşük oksijen basıncında Bi-2223' ün, Bi-2212 ve süperiletken olmayan ikincil fazlara ayrıştığı ve bu ayrışmanın tersinmez olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda 2223 fazının optimum oluşum şartlarının $820^{\circ}C \leq T \leq 880^{\circ}C$ ve $0.01 \leq pO_2 \leq 0.50$ de olduğu belirlenmiştir [155]. Böylece, 2223 fazı dar bir sıcaklık aralığında ve kısmi oksijen basıncında karardır. Yapıdaki oksijen düzensizliği ile taşıyıcı konsantrasyonunda değişme olduğu ve bu düzensizliğin 2223 fazı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu da yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Ayrıca, oksijen

düzensizliğine sahip Bi-2223 fazının kristal yapısının yarı kararlı olduğu da bulunmuştur [160].

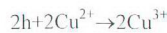
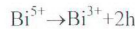
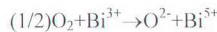
3.2. BSCCO Sisteminde CuO Düzlemlerinin Önemi

BSCCO süperiletken sisteminde, süperiletken geçiş sıcaklığının kontrolünde Bi-O ve Cu-O tabakaları önemli roller oynarlar [161]. p-tipi taşıyıcılar (holler) Cu-O düzlemlerinde, n-tipi taşıyıcılar (elektronlar) ise Bi-O düzlemlerinde bulunurlar. Bi-2201 (n=1) ve 2212 (n=2) fazları aşırı hole konsantrasyonu içerirlerken, Bi-2223 (n=3) fazı için bu optimum değerdedir, Şekil 3.4 [162].

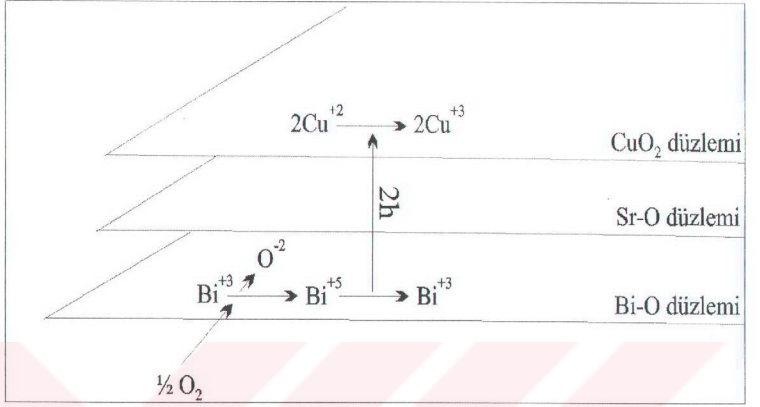


Şekil 3.4. Bi-bazlı süperiletken sistemi için faz diyagramı eğrisi [162].

Bi-bazlı süperiletken sisteminde geçiş sıcaklığının, T_c, Bi-O düzlemlerinden ziyade Cu-O düzlemlerindeki hole konsantrasyonuna önemli ölçüde bağlı olduğu belirlenmiştir. Genel olarak bakıldığında, Bi-O düzlemlerine oksijen eklendiğinde oksijenin verdiği elektronları karşılamak için holler Bi-O düzlemlerinden Cu-O düzlemlerine doğru hareket ederler. Böylece, bizmutun değeri hemen hemen değişmeden kalırken bakırın değeri artar, Şekil 3.5 [160, 163-166]:



Yapıdaki diğer düzlemler olan Sr-O ve Ca-O düzlemlerinin görevi ise Cu-O düzlemlerindeki hole konsantrasyonunu ayarlamaktır.



Şekil 3.5. Bakır ve bizmut düzlemleri arasındaki yük transferi

Süperiletkenlik için büyük öneme sahip Cu-O düzlemlerindeki hole konsantrasyonunu bulmak için kullanılan en önemli yöntem Presland Metodudur. Şekil 3.4' te verilen eğri ilk olarak Takagi [167] ve Torrance [168] tarafından La_{2-x}Sr_xCuO₄ süperiletken sistemi için tanımlanmış olup daha sonra oksit süperiletkenlerin bir kısmına ait (özellikle LSCO, BSCCO ve TBCCO) hole konsantrasyonuna karşı T_c verilerinin de bu eğri üzerinde olduğu bulunmuştur. Presland vd. Şekil 3.4' teki eğrinin

$$\frac{T_c}{T_c^{\max}} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \quad (3.3)$$

parabol denkleminde uyduğunu bulmuşlardır [169,170]. Burada T_c ; süperiletken geçiş sıcaklığını ve p ; Cu-O düzlemlerindeki hole konsantrasyonunu göstermektedir. Şekil 3.4' deki parantezler BSCCO sistemi için $n=1$, $n=2$ ve $n=3$ fazlarına ait hole konsantrasyon bölgelerini göstermektedir. $n=3$ fazı için T_c , 90 K ile T_c^{\max} 110 K arasında bulunmaktadır. Bu faz için p ' nin ortalama değeri 0.116' dan 0.16' ya kadardır. $n=2$ fazı için T_c 64 K ile 92 K arasında değişmektedir. Bu durumda hole konsantrasyonunun 0.16 ile 0.22 arasında değerlere sahip olduğu bulunmuştur. $n=1$ fazında ise hole yoğunluğu 0.32' den 0.44' e kadar değişmektedir. Buradan $n=1$ ve 2

fazlarının $n=3$ fazına göre yüksek hole konsantrasyonu bölgesinde bulunduğu rahatlıkla görülebilir. Bu durum $n=3$ fazında Bi_2O_2 tabakasından Cu-O düzlemlerine doğru hareket eden hollerin üç Cu-O tabakasına eşit olarak dağıldığını gösterir. $n=1$ fazındaki CuO_2 düzlemleri yüksek hole konsantrasyonuna sahip olduğundan sistem süperiletken olmayan metalik bölgede yer almaktadır. Ayrıca, sistemlerde Bi_2O_2 tabakasında bulunan ve c-ekseninin daralmasına veya açılmasına neden olan değişken oksijen miktarları da değişken aralıklarda hole yoğunluğuna sebep olmaktadır.

3.3. BSCCO Sistemine Yapılan Katkılamalar

3.3.1. Bi, Sr ve Ca yerine yapılan Katkılamalar

1988 yılından başlayarak araştırma grupları tarafından yapılan çalışmalarda BSCCO sisteminde Bi yerine Mo, Hg, Tl, Sb, Pb, Sn, Ga, Zn, V, B, Te gibi elementler katılanmıştır [171-183]. Özellikle, bu elementler arasında Pb katılması yapıldığında %20' ye kadar Pb' un yapıda Bi' un aktifliğini artırarak Bi-2223 fazının oluşum kinetiğini artırdığı görülmüştür. Ancak, Pb' un yapıda daha fazla artmasının Bi-2223 fazının oluşumuna engel olan CaPbO_4 safsızlığının oluşmasına neden olduğu belirlenmiştir. Diğer katkılamalarda ise sonuçların çoğu yapısal parametrelerde önemli değişiklikler meydana gelmediğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte, katkılama ile sistemin elektronik yapısı bozulduğundan taşıyıcı konsantrasyonunda değişimler olduğu belirlenmiştir. Bu da T_c ' de azalmaya neden olmaktadır. Tanecik ara yüzeyinde safsızlık fazlarının oluşması ve safsızlıklar ile ana tanecikler arasındaki zayıf bağlantının sonucu olarak örneklerin kritik akım yoğunlukları da azalmıştır.

Her ne kadar HT_c BSCCO süperiletken sisteminin keşfedilmesinden bu zamana kadar katkılamaların çoğu Bi ve Cu yerine yapılsa da Ca ve Sr yerine de katkılamalar yapılmıştır. Ca ve Sr tabakalarının sistemde yük rezervuar blokları (charge reservuar blocks CRB) olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, bu bloklar, bloklar arası bağlantıları sağlamalarından ve yük dengesini ayarlamalarından dolayı HT_c ' ler üzerinde önemli roller oynarlar.

BSCCO sisteminde Sr yerine La [184] ve Ca yerine ise nadir toprak elementleri (Pr, Y, Ce, Er) ve Dy, Cd, La, Er, Ho, Tm [185-193] gibi elementler katılanmıştır. Bu tür katkılamalar sistemin süperiletken özellikleri üzerinde önemli etkiler meydana getirmiştir. Holler ile nadir toprak elementleri arasındaki manyetik etkileşmenin

oldukça zayıf olduğu görülmüştür. Deneyler düşük katkılama seviyelerinde kristal yapının çok fazla değişmediğini bununla birlikte yüksek katkılama seviyelerinde bir metal-yalıtkan geçişi meydana geldiğini göstermiştir. T_c ' deki azalmanın hole konumlarının doldurulmasından (hole-filling) dolayı olduğu belirlenmiştir. T_c ' deki azalmanın bir sonucu olarak başta kritik akım yoğunluğu olmak üzere sistemin diğer fiziksel, termal ve elektriksel özelliklerinde düşüşler olduğu görülmüştür.

3.3.2. Cu Yerine Yapılan Katkılamalar

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin en önemli elemanı iki boyutlu CuO düzlemidir. Diğer düzlemlere yapılan katkılamalardan farklı olarak Cu yerine yapılan katkılamaların etkisi çok daha güçlüdür. Çünkü, CuO düzlemlerinde meydana gelecek değişimler doğrudan materyalin süperiletkenlik özelliklerini etkilemektedir. Buna karşın, örneğin Ca ve Sr yerine yapılan katkılamalar yük rezervuarını etkilemektedir. HT_c süperiletkenlerde Cu yerine yapılan katkılamalardan dolayı CuO düzlemlerindeki taşıyıcıların saçılmasını artıran safsızlıklar ve/veya taşıyıcı konsantrasyonundaki değişimlerden dolayı başka bir faza (yalıtkan veya yarıiletken gibi) geçiş olabilmektedir.

Cu yerine yapılan katkılamalarda T_c ' de bir azalma olduğu belirlenmiştir. Bu azalma CuO düzlemlerindeki çift bozulmasına bağlanmaktadır [194]. Aynı zamanda, Cooper çiftlerinin çift olamamasından (unbinding) dolayı T_c ' deki azalma bir süperiletken-yalıtkan geçişine de neden olmaktadır [195]. Ayrıca, yapılan katkılama sonucu oluşan yapısal bozuklukların indüklediği taşıyıcı lokalizasyonu da T_c ' deki bu azalmayı artırmaktadır. Bundan başka, CuO düzlemlerinde oluşabilen nokta kusurları da süperiletkenliği bozabilmektedir. Çünkü, bu düzlemlerde bulunan nokta kusurları bakırın uzun düzen etkileşmesini bozmaktadır [196]. Cu(2) yerine 3d geçiş-metal iyonlarının katkılanmasının süperiletken özelliklere etkisi de yoğun şekilde çalışılmıştır.

X. L. Wang vd. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{8+y}$ ($y=0, 0.005, 0.013$ ve 0.022) sistemi üzerinde çalışmışlardır [197]. Cu yerine demir katkılanması ile T_c azalmış ve akı tuzaklanmasında artma meydana gelmiştir. Yapıya ekstra bir manyetik iyonun katılması vortex çiftlenmesini artırmaktadır. Fe manyetik bir iyon olduğundan vortex ile güçlü bir etkileşmeye girerek yapıdaki akı tuzaklanmasını (flux pinning) artırmaktadır. Ama, Fe'nin güçlü bir ferromanyetik iyon olmasından dolayı Cu düzlemlerine yerleşen daha

fazla Fe iyonu diamanyetik süperakımları kesecek ve CuO tabakalarındaki Cu' m uzun düzen çiftlenmesi bozulacaktır. Bu nedenle de, T_c ' de azalma olmaktadır.

$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.02})_3\text{O}_{10}$ sistemi Mössbauer Spectroscopy ile incelenmiştir [198]. Direnç ölçümlerinde herhangi bir anormallik gözlenmemiştir. Ancak, Mössbauer dataları X-ışını datalarında gözlenmeyen Bi-2223' den farklı fazların olduğunu ortaya koymuştur. Sıcaklığın fonksiyonu olarak yapılan Mössbauer çalışması numune süperiletken geçiş sıcaklığının altına soğutulduğunda Fe(Cu) atomlarının çevresindeki oksijen konumlarında yeni bir düzenleme olduğunu ortaya koymuştur. Dolayısıyla, T_c ' deki azalmanın bir sebebinin de bu olduğu düşünülmektedir.

H. Matsuhata vd. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{O}_y$ ($x=0, 0.02, 0.04$) sistemini incelemişlerdir [199]. Ni konsantrasyonuna bağlı olarak b-ekseni boyunca özdirençte keskin bir değişim olurken, buna karşın a ve c-ekseni boyunca özdirençte herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu iki sebebe dayandırılmıştır: Birincisi, elektronik yapıdaki değişim, ikincisi de kristal yapıdaki değişimdir. b-ekseni boyunca özdirençte görülen değişimi "Cu atomlarının bazılarının Ni atomları ile yer değiştirdiğinde Ni atomları civarındaki lokal yük nötrallığını sağlamak için Sr atomunun civarındaki oksijenler Cu-O tabakalarının civarına gelirler. Buna bağlı olarak da Ni atomları CuO düzlemi içerisinde a-yönünde bir sıra oluştururlar. Böylece, "b-yönündeki özdirençte keskin bir azalma meydana gelir" şeklinde açıklanmıştır.

H. L. Liu vd. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x=0.0215$) sistemini incelemişlerdir [200]. a-b düzlemi optiksel yansımaya ölçümleri sisteme yapılan Ni katkılanmasının elektronik yapıyı Fermi seviyesi civarında yeniden düzenlediğini ortaya koymuştur. Özellikle, düşük sıcaklık optiksel yansımaya çalışmaları Ni' in süperiletkenliği bozmaya başladığını göstermiştir. Bu durum taşıyıcıların ortamdan uzaklaşması ve düşük frekanslarda taşıyıcıların hareketliliğinin (mobilitesi) önemli ölçüde azalması ile açıklanmaya çalışılmıştır. Ni katkılanması ile CuO düzlemlerindeki taşıyıcılar lokalize olabileceği ve taşıyıcı saçılmasının da buna bağlı olarak artacağı ortaya konmuştur.

J. T. Market vd. Cu yerine manyetik olmayan Zn katkılanması ile T_c ' de ciddi bir azalma olduğunu bulmuşlardır [201]. Süperiletkenlikteki bu azalma manyetik çift bozulmasına ve çiftlenme potansiyelinde azalmaya bağlanmıştır. Ayrıca, Cu spinleri arasındaki manyetik korelasyon anormal şekilde artmakta ve süperiletkenlikte bozulma meydana gelmektedir [202,203].

A. V. Pop vd. $(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})(\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2})\text{Ca}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ ($x=0$ ve 0.02) sistemi üzerinde çalışmışlardır [204]. Fe katkılı örneklerde ρ -T eğrisinde bir kuyruk

gözlenmiştir. Bu kuyruk taşıyıcıların tanecikler arası dağılımına bağlanmaktadır. $d\rho/dT$ 'nin yarı maksimumundaki tanecikler arası geçiş genişliği, ΔT_c , manyetik alanın artması ile artmaktadır. Bu ΔT_c 'deki genişlemeden manyetik alanın artması ile tanecikler arası Josephson çiftlenmesi enerjisindeki azalmanın sorumlu olabileceğini öne sürmüşlerdir.

Y. -K. Kuo vd. $\text{Bi}_2(\text{SrCa})_{n+1}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_{8+8}$ ($0 \leq x < 0.26$) sistemini hazırlayıp incelemişlerdir [205]. Yapılan indüktans-sıcaklık (I-T) ölçümleri 110 ve 80 K' de bir düşme olduğunu göstermiştir. Ama, 2223 faz geçişinde L' deki azalmanın 2212 fazına kıyasla azalmadan 20 kat daha küçük olduğunu bulmuşlardır. Bu da 2223 fazının yapıda ancak %5 olduğunu göstermekte ve yapıda Co miktarı arttıkça 2223 fazındaki azalmanın hızlandığını ortaya koymaktadır. $x < 0.08$ için 2223 fazı ile karışık 2212 fazı, $0.08 < x < 0.1$ için 2212 fazı ile 2201 fazının karışımı ve $x > 0.1$ için 2201 fazının oluştuğunu gözlemişlerdir. Elektronik yapıda ise tıpkı Ni katkılı örneklerde görülen taşıyıcı lokalizasyonu olduğu belirlenmiştir.

S. Bhattacharya vd. $\text{Bi}_3\text{PbSr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_{4-m}\text{Mn}_m\text{O}_x$ ($0 \leq m \leq 0.06$) cam-seramik süperiletken sisteminin iletim (transport) özelliklerini araştırmışlardır [206]. Mn konsantrasyonuna bağlı olarak iletkenlik önce yavaş daha sonra hızlı bir şekilde düşüş göstermiştir. Bu azalmanın Cu-O-Mn ve Mn-O-Mn gibi safsızlık bantlarından dolayı olduğu ileri sürülmüştür. Süperiletken geçiş sıcaklığına kadar örnekler yarıiletken davranış sergilemiştir. T_c , 80 K' de elde edilmiş ve Mn içeriğine bağlı olarak çift bozulmasından (pair-breaking) dolayı T_0 15 ile 50 K arasında değişmiştir.

S. Chatterjee vd. Bi-4334 sisteminde Cu yerine Fe katkılanmasının sistemin iletim özelliklerine etkisini incelemişlerdir [76]. Süperiletken geçiş sıcaklığının katkılanma ile Cu-O-Fe ve Fe-O-Fe gibi yeni safsızlık bantlarının oluşmasından dolayı sürekli azaldığı ve yüksek katkılanma seviyelerinde Abrikosov-Gor'kov çift bozulma mekanizmasından dolayı süperiletkenliğin tamamen yok olduğu belirlenmiştir. Termoelektrik güç (S) sıcaklıkla lineer olmayan bir davranış göstermiş ve bu davranış fonon-çekim (fonon-drag) etkisine bağlanmıştır.

R. K. Nkum (BiPb)-2223 sisteminde Cu yerine V katkılanmasının ($0 \leq x \leq 0.1$) sistemin fiziksel özelliklerine etkisini incelemiştir [207]. Cu yerine yapılan katkılanma miktarı arttıkça 2223 fazından 2212 fazına geçiş olduğu bulunmuştur. Kristal yapı parametreleri a ve b-eksenlerinde değişim gözlenmezken c-ekseninde bir azalma olduğu belirlenmiştir. Bu durumda vanadyum sistemdeki faz uyumunu bozarak süperiletken özellikleri kötüleştirmektedir. Aynı zamanda, numunelerde taşıyıcı konsantrasyonu

katkılanma miktarının artması ile azalmaktadır. Böylece, süperiletkenlik özelliklerin bozulmasının süperiletken çiftlerin bozulmasından dolayı da olabileceği düşünülmüştür.

Q. Li vd. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+y}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) sistemi üzerine çalışmışlardır [208]. Katkılı örnekler çok fazlı olarak elde edilmiş ve T_c ' de Sn katkılanması ile sürekli azalma olduğu gözlenmiştir. XPS ölçümleri Sn iyonlarının Bi-2212 örgüsüne girdiğini ve Cu atomları ile yer değiştirdiğini göstermiştir. Sn manyetik olmayan bir iyon olduğundan Fe ve Co katkılı örneklerde görülen manyetik çift bozulma mekanizması Sn- katkılı örneklerde olmamaktadır. Bu nedenle, süperiletkenliğin bozulmasından boşluk doldurma (hole-filling) mekanizmasının sorumlu olabileceği öne sürülmüştür.

K. Kocabaş vd. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sb}_x\text{O}_y$ sisteminde Cu yerine Sb katkılanmasının etkisini incelemiştir ($0 \leq x \leq 0.2$) [209]. T_0 , $x=0.1$ oranındaki katkılanmaya kadar hızlı bir şekilde azalırken $x > 0.1$ için artış olduğu görülmüştür. XRD incelemeleri bütün örneklerin çok fazlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca, yapıda 4441 olarak belirlenen ve süperiletken olmayan bir ikincil faz olduğu hem XRD hemde SEM incelemeleri sonucu ortaya çıkmıştır.

Y. Nishi vd. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_3\text{O}_x$ sisteminde tavlama zamanının yüksek sıcaklık fazı Bi-2223 üzerindeki etkisini incelemiştir [210]. Bi-2223 fazı optimum $850 \pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklığında 50 saatin üzerindeki ısı işlemlerinde elde edilmiştir. X-ışını difraksiyonu sonuçları yüksek sıcaklık fazında meydana gelen hacimsel değişimin tavlama sıcaklığındaki değişimlere bağlı olduğunu ortaya koymuştur.

Şüphesiz BSCCO sistemine yapılan katkılar bunlarla sınırlı değildir. Ancak burada verilen örnekler uluslararası literatürde en fazla referans gösterilen çalışmalar olduğundan dolayı bu çalışmada da referans olarak alınmışlardır. Geçen 14 yıl içerisinde benzer çok sayıda çalışmanın yapıldığı uluslararası literatürde mevcuttur. Bunların çoğunun amacı T_c ' yi artırmak olarak belirlenmiştir. Ancak, bu çalışmaların tamamında T_c ' de artma yerine belirgin azalmalar gözlenmiştir.

3.4. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Hazırlama Yöntemleri

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin süperiletkenlik özellikleri hazırlama metodlarına oldukça duyarlıdır. Çok fazlı örnekler kolay sentezlenir. Ama, tek fazlı örnekler sıcaklık kontrolü, kısmi oksijen basıncı, tavlama işlemleri, tanecik büyüklüğü ve peletleme işlemi gibi faktörlerden dolayı çok dikkatli olmayı gerektirmektedir.

Süperiletken numune hazırlamak için genelde üç teknik kullanılmaktadır: Katıhal reaksiyon yöntemi, sol-jel yöntemi ve cam-seramik yöntemi.

3.4.1. Katıhal Reaksiyon Yöntemi

Bu metot ile çok ince kimyasal işlemlere gerek duyulmadan doğrudan ham kimyasal tozların kullanılmasıyla ve basit ısı işlemler ile numune hazırlanabilir. Bu metotta, oksitli bileşikler istenilen atomik oranda tartılır ve tercihen mermer havanda iyice karıştırılır. Karışım süperiletkenin cinsine bağlı olarak uzun zaman aralığında (en az 20 saat) yüksek sıcaklıklarda ilk kimyasal reaksiyona tabi tutulur. Numune tekrar havanda iyice karıştırılır ve tekrar fırınlama yapılır. Kalsinasyon adı verilen bu işlem bir kaç kez tekrar edilir.

Daha sonra iyice öğütülmüş toz numune preslenerek tablet haline getirilir. Yine süperiletkenin cinsine bağlı olarak değişik atmosferler altında belirlenen zaman dilimlerinde ısı işlemlere tabi tutulur. Isıl işlem sonunda numune yavaşça soğutulur. Çünkü, tabletlerin ısıtılmasından sonra numune içinde iç zorlanmalar meydana geleceği için oluşabilecek mikro-çatlakların önlenmesi gerekmektedir.

3.4.2. Sol-Jel Yöntemi

Bu metotta ilk olarak hazırlanacak süperiletken sistemine uygun olacak şekilde nitrat ve/veya asetat çözücüler ham tozlara katılır yada doğrudan çalışılacak süperiletken sistemin nıtratl veya asetatlı sıvı bileşikleri kullanılarak istenilen atomik oranlarda 10-20 saat arasında karıştırılır. Bu karışım, 60-120⁰C' ye kadar ısıtılarak yapışkan bir sol elde edilir. Daha sonra bu sol 90-150⁰C' ye ısıtılır ve oda sıcaklığına yavaş yavaş soğutulurak nemli bir jel elde edilir.

Numunede kalan asetat ve nitrati yok etmek için numune 10 dakika ile 5 saat arasında 250-500⁰C sıcaklığına tekrar ısıtılır. Asetat ve nitrat ortamdaki uzaklaştırıldıktan sonra yüksek sıcaklıklarda ısı işlemler ile süperiletken faz elde edilir. Yeterince dikkat edilirse bu teknik kullanılarak homojen ve çok ince tanecikli yapıya rahatlıkla ulaşılabilir. Fakat, nitrat ve asetatlar ortamdaki uzaklaştırılırken istenilen kompozisyonun dışına çıkılabilmektedir. Bu durumda kompozisyona ısı işlemler sırasında takviye yapmak gerekmektedir.

3.4.3. Cam-Seramik Yöntemi

Cam-seramik tekniğinde önce hazırlanmak istenilen numunenin oksitli bileşikleri istenilen oranlarda, bir havan içerisinde iyice karıştırılır. Daha sonra karışım eritme potasına konularak 2-3 saat arasında kompozisyonun cinsine bağlı olarak 1000-1300⁰C sıcaklıkta eritilir.

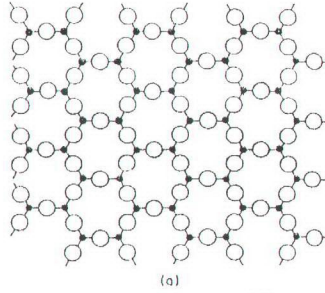
Daha sonra eriyik daha önceden soğutulmuş metal bir plaka üzerine dökülür ve başka bir soğuk plaka ile üzerine bastırılarak hızlı soğutma (donma) gerçekleştirilir. Böylece, kalınlığı 0.05-3 mm arasında değişen amorf malzemeler elde edilmiş olur. Elde edilen bu malzemeler istenilen sıcaklık ve zaman aralığında ısı işleme tabi tutularak süperiletken haline getirilir. Bu metot ile oldukça yoğun ve homojen materyaller elde edilebilir. Örnekleri istenilen büyüklük ve geometrik şekilde elde etmek ve ısı işleme sırasında kontrollü kristalleşmeyi sağlamak mümkündür.

3.5. Genel Cam Seramik Oluşumu

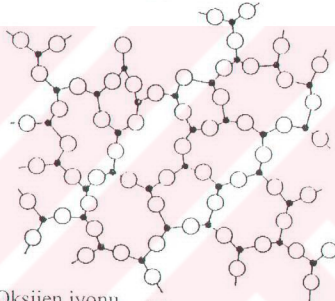
Camlar eriyiğin hızlı soğutulması sonucu elde edilen izotropik, homojen, genel olarak şeffaf, mekanik olarak kırılğan sert maddelerdir. Camlar atomik düzeni 10 nm den büyük olmayan uzun düzen parametresine sahip maddelerdir ve iyono-kovalent bağlı üç boyutta ağ (network) şeklinde düzenlenirler ama bu ağ periyodik değildir [211]. Ayrıca, cam yapıda moleküllerin bant açılarında önemli bir bozulma söz konusudur. Şekil 3.6.

Camlar yarı kararlı maddelerdir. Bundan dolayı, camların serbest enerjisi kristalleştiklerinde sahip olacakları serbest enerjiden daha büyüktür. Bu nedenle, camlara süper soğutulmuş sıvı (supercooled liquid) gibi bakılabilir. Camların atomik düzeni sıvılarınkine benzediğinden X-ışını kırınım deseninde geniş bir pik ortaya çıkar. Eğer camlar kontrollü şartlar altında ısı işlemlere tabi tutulursa önce çekirdeklenme başlar daha sonra sıcaklığın artması veya ısı işlem süresinin uzatılması ile kristalleşme olur. Bu yeni maddeye “cam-seramik” denmektedir. Camlar aslında çok ince tanecikli yapıya sahiptirler ancak oluşan kristalin büyüklüğü yapıda daha önce oluşan çekirdeklenme yoğunluğuna bağlı olmaktadır. Eğer cam büyük taneciklere sahip ise küremsi (spherulitic) kristal büyümesi meydana gelir. Bu da maddenin mekaniksel kuvvetinin azalmasına neden olur. Buna karşılık ince taneciklerden (sub-micron size) oluşan camlar kristalleştirildiğinde daha düzgün (uniform) kristal büyümesi olabilmekte

ki bu da o malzemenin mekanik olarak darbelere daha dayanıklı olduğunu ortaya çıkarmaktadır.



(a)



(b)

○ Oksijen iyonu
● M iyonu

Şekil 3.6. M_2O_3 şeklindeki bir iyonun iki boyutta temsil edilmesi a) kristal formda ve b) cam formda [211].

Yarı kararlı amorf yapıdan kristal faza geçiş farklı reaksiyonlar ile olmaktadır. Eğer amorf yapı bir faza herhangi bir konsantrasyon değişimi olmaksızın kristalleşirse buna polymorphous kristalleşme denmektedir. Fakat, bir çok durumda kristalleşme eutectic kristalleşme gibi (yani birkaç fazın aynı anda kristalleşmesi) komplike ayrışma reaksiyonları ile meydana gelmektedir. Bu kristalleşme mekanizmaları farklı fiziksel özellikler ve mikroyapılar ile değişik ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır.

Eritilip hızlı soğutulduklarında bazı oksitler 3 boyutta rasgele ağ (network) oluşturma yeteneğine sahiptir. Bundan dolayı bu oksitlere cam yapıcı (glass-forming) oksitler denmektedir. Cam yapıcı oksitlere örnek olarak Bi_2O_3 ve SiO_2 verilebilir. Bir kısım oksitler ise sürekli bir ağ kuramaz. Ancak, bu oksitlerin etkisi mevcut ağın

genişlemesine yardımcı olmaktadır. Bunlara ağ düzenleyiciler (network modifier) denir. Örneğin; Na_2O , MgO , CaO ve BaO gibi toprak alkali oksitler ağ düzenleyici oksitlerdir. Burada, metalik kanyonlar ara pozisyonlara (interstitial) yerleşir ve oksijen iyonları ağ yapıcı iyonlara bağlanarak cam oluşumuna katkıda bulunurlar. Ara-tamamlayıcı (intermediate) oksitler ise hiçbir şekilde cam yapma kabiliyetine sahip değildirler ancak direk cam ağına katılırlar, AlO_4 gibi.

3.5.1. HT_c Cam-Seramik Süperiletkenler

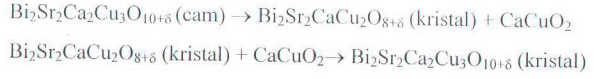
Cam-seramik yüksek sıcaklık süperiletkenler ilk olarak 1988 yılında T. Komatsu vd. tarafından Bi-Sr-Ca-Cu-O türü süperiletkenlerin eritilip hızlı soğutulması sonucu keşfedildi [212]. BSCCO sisteminin kolaylıkla cam olarak elde edilebilmesinin nedeni esasen Bi_2O_3 elemanından kaynaklanmaktadır [213]. Çünkü, Bi_2O_3 elemanı cam yapıcı bir oksittir. Sistemde bulunan diğer oksitler SrO, CaO ve CuO ise cam yapma kabiliyetine sahip olmamakla birlikte ağ düzenleyici yapıya sahiptir ve sistemdeki görevleri cam ağını genişletmektir. Özellikle, Sr ve Ca, $[\text{BiO}_3]$ ve $[\text{BiO}_6]$ arasındaki geçişi ve böylece direk cam yapma kabiliyetini etkilemektedirler [214]. YBaCuO , TlBaCaCuO , LaSrCuO ve HgBaCaCuO türü diğer süperiletken sistemler camlaşma özelliği olmayan oksitlerden meydana geldiği için bu tipteki süperiletkenleri cam-seramik metodu ile hazırlamak mümkün olamamaktadır.

Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminin cam-seramik yöntemi ile hazırlanması sıkı tanecik bağlantılı homojen materyal, kontrollü kristalleşme ve istenilen şekilde numune elde etmede başarılı sonuçlar verdiği için diğer hazırlama metodlarına göre bir takım avantajlar sağlamaktadır.

Bi-2223 fazı direk olarak amorf yapıdan kristalleşmez. Sistemde Bi-2212 fazı ile CaCuO_2 safsızlık fazı aynı anda çekirdeklenir ve büyür (eutectic kristalleşme). Yapıda Bi-2212 fazı meydana geldiğinde aynı anda bu faza komşu Ca ve Cu'ca zengin bölgeler de oluşacaktır. Bu iki faz kararsız amorf matrise doğru birlikte gelişirler.

Böylece, sistemde ilk önce Bi-2212 ve CaCuO_2 safsızlık fazlarının aynı anda çekirdeklenip büyüdüğü eutectic kristalleşme meydana gelir ve bu iki faz arasında ara yüzeyler (interface) oluşur. Ara yüzey boyunca Ca ve Cu'ın konsantrasyon farklarından dolayı tavlama sıcaklığı ve zamanı arttıkça Ca ve Cu Bi-2212 fazına doğru difüzyon olma başlar. Belli miktarda Ca ve Cu Bi-2212'ye difüzyon olduktan sonra Bi-2223 fazı oluşmaya başlayacaktır. Bu nedenle, Bi-2223 fazının oluşumu bir çok Ca-O ve Cu-O

düzlemlerinin Bi-2212 fazının birim hücrelerine eklenmesi ile oluşur. Bi-2212 fazının serbest enerjisi Bi-2223 fazının serbest enerjisinden daha büyük olduğu için her zaman Bi-2212 fazı önce oluşur ve yeteri miktarda Ca ve Cu Bi-2212' ye difüz olduktan sonra Bi-2223 fazı meydana gelir [215,216].



Çeşitli araştırma grupları BiSrCaCuO cam-seramik sisteminin termal, yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerini incelemek için sisteme çeşitli elementler eklemiş veya katkılımlardır. Diğer hazırlama metodlarında olduğu gibi cam-seramik yöntemi ile hazırlanan sistemde Bi yerine yapılan Pb katkılanması yüksek sıcaklık fazının oluşumunda oldukça etkili olmuştur [217-219]. Sonuçlar %20 oranına kadar yapılan katkılama Pb elementinin yapıda n=3 fazının oluşması için bir katalizör gibi davrandığını ortaya koymuştur. Ancak, %20 nin üzerindeki yüksek katkılama seviyelerinde sistem yarıiletken davranış göstermiştir. Bi-2223 sisteminde %30' a kadar, Bi-2212 sisteminde %15' e kadarlık Pb katkılanması ile cam oluşma bölgesinin genişlediği belirlenmiştir [220,221]. Bi-4334 sistemine yapılan Pb katkılanması ile termoelektrik güç sıcaklıkla lineer olarak artmış ve T_c civarında geniş bir pik verdikten sonra sıfıra düştüğü bulunmuştur [77].

M. A. Aksan vd. $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) sistemini incelemişlerdir [171]. Bi yerine yapılan Ga katkılanması ile kristal simetri çok fazla değişmemiş bununla birlikte kristal yapının çok fazlı olduğu belirlenmiştir. Sistemde Ga konsantrasyonuna bağlı olarak T_c ' de azalma olduğu görülmüş ve $x=1.0$ için bir yarıiletken davranış elde edilmiştir. Kritik akım yoğunluğu, J_c ' nin katkılanmanın artması ile azaldığı bulunmuştur.

M. E. Yakıncı vd. $\text{Bi}_{1.4}\text{Tl}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ cam-seramik sistemi üzerinde çalışmışlardır [174]. Sistemde ana faz Bi-2223 olsa da yapıda Bi-2212 ve safsızlık fazlarının da mevcut olduğu görülmüştür. T_c 123 K ve T_0 118 K olarak elde edilmiştir. J_c ise 77 K' de $1.8 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir.

M. A. Aksan vd. $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) sistemi üzerine çalışmışlardır [177]. Kristal yapı tetragonal simetrlili ve çok fazlı olarak elde edilmiş ama birim hücre parametreleri olan a-ekseni hemen hemen aynı kalırken c-ekseninde bir

azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Katkılama ile T_c 110 K' den 56 K' ne azalma olduğu bulunmuştur. J_c kritik akım yoğunluğu da katkılama ile azalma elde edilmiştir.

Bi-bazlı cam-seramik süperiletken sistemi üzerine kristalleşme için aktivasyon enerjisinin hesaplanması çalışmalarında Çizelge 3.5' deki sonuçlar elde edilmiştir:

Çizelge 3.5. Bazı BSCCO cam-seramik süperiletken sistemler için kristalleşme aktivasyon enerjisi.

Sistem	Kristalleşme için aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	Referans
$Bi_{2-x}Ga_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$)	312-372	[171]
$Bi_{1.7}V_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	355	[172]
$Bi_{1.4}Tl_{0.6}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	323	[173]
$(Bi_{1.0}Tl_{0.5}Ga_{0.5})Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	421	[174]
$Bi_{2-x}Zn_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$)	334-258	[177]
$Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.8$)	347-299	[185]
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	302	[222]
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$	395	[223]
$Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	349	[224]
$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2+2x}Cu_{3+x}O_8$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$)	447-468	[225]

Bi-2223 sisteminde Ca yerine Cd eklenmesi ile düşük katkılama seviyelerinde cam elde edilmiş ama yüksek seviyelerde cam oluşma kabiliyetinin düştüğü ve kristal yapıda bir tetragonal-orthorombik dönüşümünün meydana geldiği bulunmuştur [158,185]. Li katkılanması ile süperiletkenlik özelliklerde bir azalma görülmüştür [226]. Bi-2212 sisteminde Ca yerine %20 Gd katkılanması ile Gd' un camın kararlılığı üzerinde olumlu etkisi olduğu gözlenmiştir [227]. Yine Bi-2212 sisteminde Ca yerine yapılan Dy-katkılanması ile termodinamik cam-geçiş sıcaklığı katkılanma ile bir süre artmış daha sonra azalmış ve n=2 fazından n=1 fazına bir geçiş meydana gelmiştir [228]. Yüksek katkılanma seviyelerinde hiç süperiletkenlik gözlenmemiştir.

$Bi_{0.8}Pb_{0.2}SrCaCu_xO_y$ ($x=1.5, 1.8$ ve 2.0) sisteminde cam oluşumuna Cu' ın etkisi incelendiğinde $x=1.5$ için cam elde edilebildiği belirlenmiştir [229]. Fakat, diğer katkılama seviyelerinde cam yapıda $Bi_2(Sr,Ca)_2CuO_y$ fazının kristalleştiği tespit

edilmiştir. Cu miktarı arttıkça T_c ve J_c ' de bir azalma olduğu bulunmuştur. Bi-3334 sisteminde Cu yerine Mn katkılıandığında düşük katkılamalar için cam-geçiş ve kristalleşme sıcaklıklarında artma gözlenmiştir [206]. Fakat, katkılanma ile $n=1$ fazına şiddetli bir geçiş meydana gelmiştir. Bu geçişten çift bozulmasının sorumlu olduğuna inanılmaktadır. Aynı sisteme Fe katkılıandığında ise T_c ' nin katkılanma ile sürekli azaldığı ve yüksek katkılanma seviyelerinde ise süperiletkenliğin yok olduğu gözlenmiştir [76].

Bi-2223 cam-seramik süperiletken sistemine Al katkılıandığında Al' un ağ düzenleyici (network modifier) olarak davrandığı tespit edildi [230,231]. Düşük katkılanma seviyelerinde süperiletkenlik özelliklerde değişme olmaz iken yüksek seviyelerde kötüleşme olduğu belirlenmiştir. Bi-2212 sistemine $(\text{SrCa})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ eklendiğinde 600°C ' nin üzerinde $n=2$ fazı ile $(\text{SrCa})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ' nin aynı anda oluştuğu gözlenmiştir [232]. Al' ca zengin fazın camın kararlılığını artırdığı ve $n=2$ fazının oluşumunu hızlandırdığı bulunmuştur.

Bi yerine V katkılanması yapılmış cam-seramik Bi-2223 sisteminin süperiletkenlik özellikleri M. E. Yakıncı tarafından araştırılmıştır [233]. V katkılanmasının artması ile tetragonal simetriden ortorombik simetriye geçiş olmuştur. Sistemde V konsantrasyonunun artması ile T_c ' de de bir azalma olduğu belirlenmiş ve yüksek V konsantrasyonunda herhangi bir süperiletken geçiş gözlenmemiştir. Düşük V katkılanması durumunda 4.5 K da $J_c 1.38 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ olarak bulunurken katkının artması ile J_c ' nin azaldığı görülmüştür. Termal iletkenlik özellikleri katkı ile zayıflamış ve katkı arttıkça elektron-fonon saçılmasının arttığı ve bunun sonucu olarak ortalama serbest yolda azalma olduğu belirlenmiştir.

B. Koscielska vd. Bi-4334 sisteminde dc manyetizasyon ve ac alınganlık üzerinde kristalleşmenin etkilerini incelemişlerdir [234]. XRD sonuçları değişik sıcaklıklarda ve periyotlarda uygulanan ısıt işlemler sonucu bütün örneklerde ana fazın Bi-2212 olduğunu ortaya koymuştur. Isıt işlem şartlarına bağlı olarak hazırlanan bütün örnekler 80 K civarında diamanyetik özellik göstermiştir. Bununla birlikte, diamanyetizmaya geçiş keskin şekilde olmamıştır ve bu durum tanecik sınırlarındaki zayıf çiftlenme ile açıklanmıştır. Bunun sonucu olarak örneklerin kritik akım yoğunluklarının oldukça küçük değerde olduğu bulunmuştur ($50\text{-}100 \text{ Acm}^{-2}$).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Örneklerin Hazırlanması

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x)\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 2.0$), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x)\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Pr}_x)\text{O}_{10+\delta}$ ($x=0.5$) nominal kompozisyonlarını elde etmek için %99.99 saflıktaki Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , MoO_3 , Er_2O_3 , Pr_6O_{11} kimyasal oksit bileşikleri uygun stokiometrik oranlarda tartıldı ve mermer havanda 1-2 saat süre ile oda sıcaklığında iyice karıştırıldı. Daha sonra bu karışımlar $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alümina) potalara konularak SiC ısıtma elemanlı ve programlanabilir yüksek sıcaklık critme fırınına yerleştirildi. Karışımların eritilmesi için 1250°C ' ye sabit $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile çıkıldı ve bu sıcaklıkta 2-4 saat tutularak sıvı faza (eriyik haline) ulaşıldı. Eriyik daha önceden soğutulmuş ve yüzeyi parlatılmış 1 cm kalınlığında bir bakır plaka üzerine döküldü ve üzerine aynı özelliklerde diğer bir bakır plaka ile bastırıldı. Böylece, hızlı soğutulmuş, 1-3 mm kalınlığında ve çeşitli boyutlarda siyah renkli parlak cam (amorf) örnekler elde edildi. Bu örneklerin X-ışını difraksiyonu ile amorf oldukları tespit edildikten sonra ısı işlemlere geçildi.

Mo katkılı sistemde $x > 2.0$ olduğunda eriyen materyal tamamen alümina potanın yüzeylerine yapıştığından Er katkılı sistemde $x > 1.0$ için ve Pr katkılı sistemde ise $x > 0.5$ için parça halinde cam materyaller elde edilememiştir. Bu nedenle, yukarıda belirlenen oranlardan sonra numune hazırlanmamıştır.

4.2. Isıl İşlemler

BSCCO bazlı cam seramik süperiletkenlerin ısı işlemlere oldukça duyarlı oldukları bilinmektedir. Örneklerin ısı işlemlere bu derece duyarlı olmalarından dolayı farklı ısınma ve soğuma rampaları uygulanmış olup öncelikle her bir kompozisyonun uygun ısı işlem aralıkları tespit edilmiştir. Isıl işlemler için maksimum sıcaklıklar Diferansiyel Termal Analiz (DTA) verileri göz önüne alınarak seçilmiş ve ısı işlemler farklı periyotlarda, sıcaklıklarda ve oksijen ortamında yapılmıştır. Eritilip, hızlı soğutulduktan sonra elde edilen cam numuneler $10 \times 10 \times 100$ mm boyutunda bir alümina bota sıra ile dizilmiş ve tüm ısı işlemler PID kontrollü ve 3 bölge ısıtmalı $\pm 0.5^\circ\text{C}$ kontrol hatasına sahip mikro işlemcili Protherm marka 7 cm çaplı ve 80 cm

uzunluğunda tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Tüp fırınlar da bir ucu 10 mm incelikte sadece gaz çıkışı olabilecek kadar açık, diğer ucu şilifli kapak ile açılıp kapatılabilecek quartz cam borular kullanılmıştır. Bu şartlar altında örneklerin değişik atmosferlerde ve basınçlarda kalsinasyonları/sinterlenmesi daha verimli şekilde yapılmıştır. Örnekler belirlenen her bir spesifik sıcaklıklarda 40, 60, 120, 180 ve 240 saat ısıl işlem görmüştür. Örnekler ayrıca O₂ veya hava atmosferlerinde ayrı ayrı ısıl işlemlere tabi tutulmuştur. Ancak, kristalografik ve elektriksel özellikler açısından çok önemli bir fark görülmemiştir. Cam ve cam-seramik faz dönüşümleri çalışmalarının tamamında ısıl işlem homojenliğinin sağlanması amacıyla aynı tüp fırın kullanılmıştır. Kullanılan tüp fırının kalibrasyonu her 25 örnekte bir kez dışarıdan tüp içerisine yerleştirilen bir termoçift ile kontrol edilmiştir.

4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bir cam örnekte meydana gelecek kimyasal reaksiyonlar veya yapısal değişimler ısı formundaki bir enerjinin yayılması veya absorblanması ile ilişkilidir. Bir amorf materyal kristalleştiğinde düzgün kristal örgünün serbest enerjisi sıvı durumundakinden daha küçük olduğu için bir ekzotermik etki meydana gelir. Tersine, bir kristalin erimesi ise bir endotermik etki meydana getirir. Aynı zamanda, iki materyal arasındaki kimyasal reaksiyonlar da ekzotermik veya endotermik etkilere neden olur. Bu nedenle, DTA yapı içerisindeki endotermik ve ekzotermik gelişmeleri gözlemek ve ortaya çıkan faz dönüşümlerini belirlemek için kullanılan bir tekniktir.

DTA sisteminde referans madde ile örneğin aynı anda ölçümü yapılır. Referans madde ve numunedeki ısı akışı farklı olacağından örnekte bir kimyasal reaksiyon veya faz değişimi olduğunda numune ile referans madde arasında bir sıcaklık farkı meydana gelir. Bu fark iki madde arasındaki net elektromotor kuvvette (emf) bir değişime sebep olur. Analiz boyunca örneklerde meydana gelecek emf farkı dolayısıyla ısı akışı (mJ/sn) bu sıcaklık farkının ölçülmesi ile elde edilir. Endotermik olaylar grafik üzerinde çukurlar olarak gözlenirken, ekzotermik olaylarda ise pikler elde edilir. Eğer bu olaylarda ΔH (füzyon ısı) pozitif ise örnek ısı alıyor (endotermik pik) ve negatif ise örnek ısı veriyor (ekzotermik pik) demektir.

Çalışmalar boyunca üretilen örnekler amorf hale getirildikten sonra az bir miktarı kırılıp ince toz haline getirilmiş ve bununda 25 mgr' ı DTA analizleri için kullanılmıştır. Verilerde standartizasyonu sağlamak için tüm ölçümlerde 25 mgr örnek

ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ referans maddesi kullanılmıştır. Ölçümlerin tamamı bilgisayar kontrollü Shimadzu Network (Sistem 50) ile toplanmış ve verilerin analizi de aynı ünite de değerlendirilmiştir. Bütün örneklerde 4 farklı ısıtma/soğutma rampaları (5, 10, 20 ve $30^\circ\text{C}/\text{dk}$) kullanılmış ve kristalleşme aktivasyon enerjileri de bu sonuçlar kullanılarak hesaplanmıştır.

4.4. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

X-ışını toz kırınımı analizi kristal yapıların incelenmesinde ve faz analizlerinde oldukça kullanışlı bir metottür. X-ışını kırınımı analizleri sadece kristal numunelerdeki fazları belirlemek için değil aynı zamanda materyallerin amorf olup olmadıklarının belirlenmesinde de kullanılmaktadır. X-ışınları analizleri sırasında $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılmış olup tüm veriler Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi kullanılarak toplanmıştır. İnce toz haline getirilen ($1\text{-}35 \mu$) gerek amorf gerekse ısı işlem görmüş (cam-seramik) örnekler $\sim 1 \text{ mm}$ kalınlığında cam örnek tutucular içerisine bastırılarak yerleştirilip difraktometrenin örnek haznesine sabitlenerek ölçümler alınmıştır. Her yirmi ölçümde bir kez referans madde (ZnO) kullanılarak sistemin hata durumu kontrol edilmiştir. Ölçümler boyunca $2\theta=3\text{-}60^\circ$ arası $3^\circ/\text{dk}$ sabit hızla taranmıştır.

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

Numunelerin çekirdeklenmesi safhasında tanecikler çok küçüktür ve ısı işlemine tabi tutulmuş cam seramik numunelerde bile kristallerin çoğu yaklaşık olarak $10\text{-}100 \mu\text{m}$ arasındadır. Bundan dolayı, numunelerin mikroyapı analizleri için yüksek çözüm gücüne sahip elektron mikroskobuna ihtiyaç vardır. Elektron mikroskobu analizleri, özellikle, camların kristalleşmesi sürecinde yapısında meydana gelecek değişiklikler hakkında önemli bilgiler verebilmektedir.

Elektron mikroskobu görüntüleri doğrudan örneklerin yüzeylerinden alınmıştır. Ancak, ilginç sonuçlar veren örneklerin yüzeyleri parlatılarak iç yapıdaki detaylar da incelenmiştir. SEM analizleri Jeol 6100 veya 6400 model elektron mikroskobu kullanılarak konvansiyonel kaplama teknikleri ile incelenmiştir.

4.6. Direnç Ölçümleri (R-T)

Numunelerin elektriksel ölçümleri (R-T) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elektriksel dirençteki değişim özelliği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için standart D. C. dört kontak yöntemi kullanılmıştır. Kontaklar yüksek iletkenliğe sahip gümüş boya ile yapılmıştır. Deneyler Leybold LT-10 model kapalı devre He soğutucu ünitesi ve cryostat sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında Keithley 224 dijital programlanabilir akım kaynağı kullanılarak sabit ± 10 mA akım verilmiştir. Sabit akım 10 sn pozitif 10 sn negatif olarak verilip 10 sn boyunca pozitif ve negatif akımdan 10' ar ölçüm yapıp voltaj farkının ortalaması alınmıştır. Numunede oluşan ortalama potansiyel farkı Keithley 182 dijital nanovoltmetre yardımıyla tespit edilmiş ve elde edilen veriler bilgisayar programı yardımıyla sıcaklığa karşı elektriksel direnç olacak şekilde grafiğe geçirilmiştir. Deneyler boyunca 20-300 K arasında örneklerin verileri toplanmıştır. 300 K' den itibaren soğutulan örnekler 20 K' den itibaren ısınmaya alınmış (1K/dk) ve ısınma sırasında R-T verileri $\pm \% 0.01$ K hatayla kayıt edilmiştir.

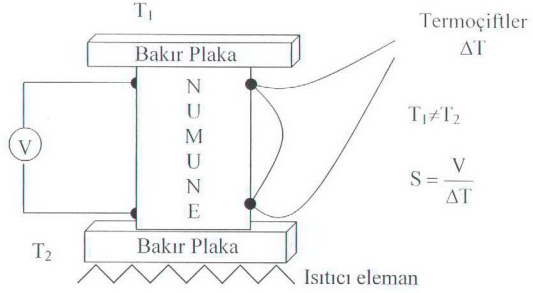
4.7. Termoelektrik Güç (S(T)) Ölçümleri

Termoelektrik güç (S-T) ölçümleri (R-T) ölçümlerinde olduğu gibi Leybold LT-10 kapalı devre cryostat sistemi kullanılarak 300 ile 20 K arasında ölçülmüştür. İki bakır levha arasına yerleştirilen örneklerin yüzeyleri daha önce çeşitli kalınlıktaki zımparalar ile temizlenip yüzeylerin düzeltilmesi sağlanmıştır.

Örneklere oluşan voltaj Keithley 182 model nanovoltmetre kullanılarak ölçülmüş ve sıcaklık ise örneğe bağlanan iki silikon diyot sensör kullanılarak kaydedilmiştir. Bakır plakalardan birisi sistemin soğuk kısmına yerleştirilirken diğer bakır plaka sistemin ısıtılan kısmına yerleştirilmiştir. Isıtıcı olarak cryostat sisteminin 25 Ω ' luk ısıtıcı elemanı kullanılmıştır, Şekil 4.1.

Sistem soğutulurken örneğin sıcak ve soğuk kısmı arasında bir sıcaklık gradyenti, ΔT , oluşur. İki silikon diyot kullanılarak okunan sıcaklıkların aritmetik ortalaması örnek sıcaklığı olarak alınmıştır. Örneğin soğuk ve sıcak bölgeleri arasındaki potansiyel farkı termoelektrik gücü hesaplamak için kaydedilmiştir ($S=V/\Delta T$). ~ 2 K aralıklarla veri toplanmış ve alınan veriler yardımıyla S-T grafikleri çizilmiştir.

Termoelektrik güç verilerinin analizleri “Lineer Terimli Çift Band Modeli” ve “Xin’ in Çift Band Modeli” kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.1. Termoelektrik güç ölçümleri için şematik diyagram.

4.8. Termal İletkenlik ($\kappa(T)$) Ölçümleri

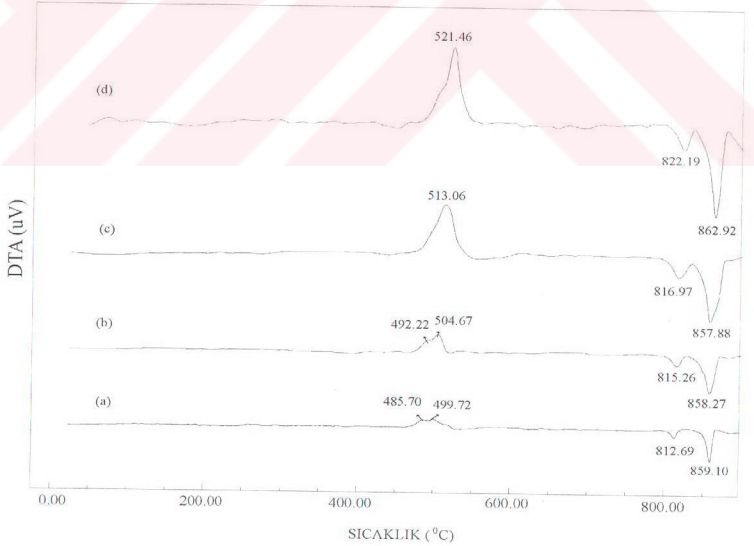
Termal iletkenlik ölçümleri 20 ile 300 K arasında kararlı ısı akışı metodu (steady-state heat flow) kullanılarak yapılmıştır. Örnek termoelektrik güç ölçülerindeki gibi iki bakır plaka arasına konulup plakaların birisi sistemin soğuk ucuna diğer plaka ise sistemin ısıtıcı (25Ω) ile ısıtılan kısmına yerleştirilmiştir. Örnek soğutulduğunda soğuk ve sıcak bölgeler arasında oluşacak termal gradyent iki silikon diyot yardımıyla kaydedilmiştir. Termal iletkenlik, κ , ise denklem 2.36 ile verilen Wiedemann-Franz yasası kullanılarak hesaplanmış ve sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmiştir.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Bi₂Sr₂Ca₂Cu_{2.5}Mo_{0.5}O_{10+δ} Sistemi

5.1.1. DTA Sonuçları

Bi-2223 sisteminde Cu yerine x=0.5 Mo katkılı amorf numunenin $\alpha=5, 10, 20$ ve $30^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında alınmış DTA grafikleri Şekil 5.1' de verilmektedir. $\alpha=5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ve $\alpha=10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında, ısıtma hızına bağlı olarak 486°C ile 505°C arasında iki tane exotermik pik oluşmuştur. Birinci pikin çekirdeklenmenin desteklediği ilk kristalleşme sıcaklığına, T_{x1} , ve ikinci pikin $\text{Cu}_x\text{Mo}_8\text{O}_\alpha$ veya $\text{Bi}_y\text{Mo}_8\text{O}_\alpha$ gibi safsızlıkların oluşmaya başladığı sıcaklıklara karşılık geldiği kabul edilmiştir. Bu safsızlıkların oluşumu bir sonraki bölümde (X-Işınları Analizi) kesin olarak gözlenmektedir. Ancak, BSCCO sisteminde oluşan bu gibi exotermik aktivitelerde birinci pikin direk olarak çekirdeklenmeye ve ikinci pikin ise Bi-2201 (n=1) fazının oluşmasına karşılık geldiği de ileri sürülmektedirler [215].



Şekil 5.1. x=0.5 Mo katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) $\alpha=5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, b) $\alpha=10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, c) $\alpha=20^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ve d) $\alpha=30^{\circ}\text{C}/\text{dk}$.

Hazırlanan cam sistemde 800°C' nin üzerinde iki tane endotermik aktivite meydana gelmiştir. Bunlardan birincisi 813°C ile 822°C arasında oluşan ve safsızlık fazlarının oluşmaya başladığı sıcaklığı göstermektedir. Bunlar aynı zamanda kısmi erime sıcaklığını da, T_{endo} göstermektedir. 859°C ile 863°C arasında oluşan ikinci aktivite ise Bi-2212 fazının oluşmaya başladığı sıcaklıktır, T_{KM} .

Çizelge 5.1. x=0.5 Mo katkılması ile elde edilen DTA verileri.

Isıtma hızı (°C/dk)	T_{x1} (°C)	T_{x2} (°C)	T_{endo} (°C)	T_{KM} (°C)
5	485.72	499.72	812.69	859.10
10	492.22	504.67	815.26	858.27
20	-	513.06	816.97	857.88
30	-	521.46	822.19	862.92

Elde edilen bu DTA verileri iki önemli sonucu ortaya koymaktadır: Birincisi, ısıtma hızı düşükten (5°C/dk) yükseğe (>5°C/dk) doğru artırıldıkça birinci kristalleşme sıcaklığı, T_{x1} , yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaymaktadır. Bu durum doğrudan sistemin çekirdeklenme oranı ile ilgilidir. Isıtma hızının yavaş olduğu durumlarda enerji depolama süresi artacağından sistemdeki çekirdeklenme sayısı da artacaktır. Bununla birlikte, ısıtma hızı yüksek ise çekirdeklenme için gerekli enerji aralığı hızlı geçilecektir. Böylece, çekirdeklenme tesir kesiti azalacaktır. Bu da kristalleşme için gerekli enerjinin daha yüksek sıcaklıklarda sağlanacağını göstermektedir.

İkincisi, katkısız $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ sisteminde birinci kristalleşme sıcaklığı, T_{x1} , 486°C ile 521°C arasında elde edilmektedir. Bu çalışmada hazırlanan Mo-0.5 katkılı örneklerde de katkısız örneğinkinden az da olsa farklı kristalleşme sıcaklıkları elde edilmiştir. Bu durum düşük konsantrasyondaki Mo' nin yapı içindeki iyonların aktifliği üzerinde az da olsa bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Zaten kararlı durumda bulunan cam belli limitler içerisinde katkılama iyonlarını kabul etmektedir (özellikle Mo ve W için bu limit %3-4 kadardır). Bu limitin altında ve üstündeki katkılamalar için sistemin termodinamik olarak dengeye gelmesi kompozisyonun kompozisyona değişmektedir.

Hazırlanan sistemin kristalleşme kinetikleri dört farklı ısıtma hızı için DTA verileri yardımıyla incelendi. Kristalleşme için aktivasyon enerjileri iki farklı yöntemle hesaplandı. Bu yöntemlerden birincisi olan Augis-Bennett modeli [235]

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_{x1} - T_0}\right) = \frac{E_a}{RT_{x1}} + \text{sabit} \quad (5.1)$$

denklemleri ile verilmektedir. Burada, α , ısıtma hızı, T_{x1} ; birinci kristalleşme sıcaklığı, R ; gaz sabiti ($R=8.314 \text{ J/molK}$), T_0 ; mutlak sıcaklık (273 K) ve E_a ; aktivasyon enerjisidir. Eğer kristalleşme mekanizması biliniyor ve ısıtma hızı ile mekanizma değişmeden kalıyorsa, $\ln\left(\frac{\alpha}{T_{x1} - T_0}\right)$, $\ln\left(\frac{1}{T_{x1}}\right)$ e karşı çizilen grafiğin eğimi kristalleşme için aktivasyon enerjisini verir, Şekil 5.2.

İkinci yöntem ise

$$\frac{d \ln\left(\frac{\alpha}{T_{x1}^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_{x1}}\right)} = -\frac{E_a}{R} + \text{sabit} \quad (5.2)$$

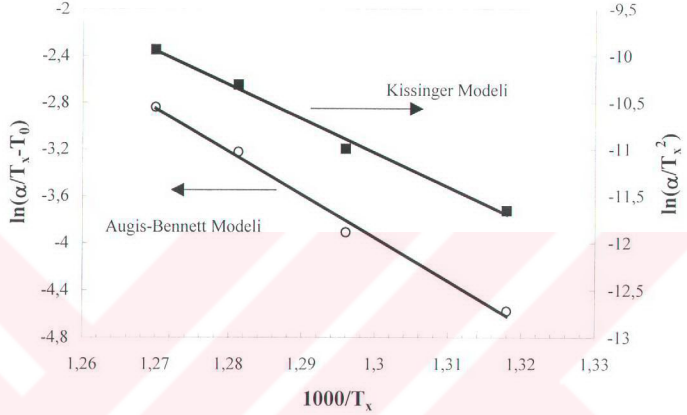
denklemleri ile verilen Kissinger Modelidir [236]. Bu model de Augis-Bennett Modeline benzer bir yol takip edilmektedir.

Çizelge 5.2. Katkısız ve $x=0.5$ oranında Mo-katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan kristalleşme aktivasyon enerjileri.

Katkı Miktarı	Augis-Bennett Modeli	Kissinger Modeli
x	(kJ/mol)	(kJ/mol)
0.0	339.18	336.46
0.5	300.34	297.57

Her iki model yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 5.2' de ve grafikler ise Şekil 5.2' de verilmektedir. Elde edilen kristalleşme için aktivasyon

enerjileri katkısız Bi-2223 sistemi için hesaplanan değerden daha küçüktür, Çizelge 5.2. Bu da $x=0.5$ Mo-katkılı sistemin daha kararsız olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum aynı zamanda katkılı numunede yüzey çekirdeklenmesinin daha az olduğunu da göstermektedir.



Şekil 5.2. $x=0.5$ -Mo katkılı numunede kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.

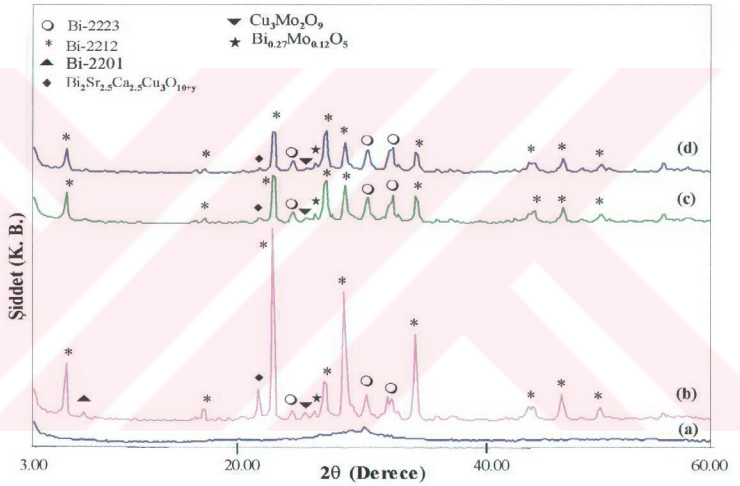
5.1.2. X-Işını (XRD) Sonuçları

1250⁰C' de eritilip hızlı soğutulan $x=0.5$ -Mo katkılı cam örneğin XRD grafiği Şekil 5.3.a.' da verilmiştir. $2\theta \approx 30^0$ civarında elde edilen geniş pik hazırlanan numunenin tamamen cam olduğunu ve üç boyutta herhangi bir atomik düzenleniş (long-range order) olmadığını göstermektedir.

Şekil 5.3.b' de 855⁰C' de 60 saat ısıl işlem görmüş numunenin XRD grafiği görülmektedir. $2\theta = 5.7^0$ ' de oluşan pikin Bi-2212 fazına ve $2\theta = 7.2^0$ dekinin ise Bi-2201 fazına ait olduğu belirlenmiştir. Sistemde ana faz Bi-2212 fazı olmakla birlikte Bi-2223 ve Bi₂Sr_{2,5}Ca_{2,5}Cu₃O_{10+y} fazlarına da rastlanması örneğin çok fazlı süperiletken olduğunu ortaya koymaktadır. XRD grafiğinde elde edilen ve Bi-2212 fazına ait $2\theta \approx 23.18^0$, 29.12^0 ve 35.14^0 lerdeki pikler c-ekseninde bir yönlenme olduğunu göstermektedir. Sistemde Cu₃Mo₂O₉ ve Bi_{0,27}Mo_{0,12}O₅ safsızlık fazlarının oluştuğu da

görülmüştür. Fakat, bu ikincil fazların pik şiddetlerinin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

855⁰C' de 120 saat ısıt işlem görmüş numuneye ait XRD piklerinin şiddetleri 60 saat ısıt işlem görmüş numuneye göre 3-4 kez düşük çıkmıştır. Şekil 5.3.c. 2θ=7.2⁰ deki Bi-2201 fazına ait pik ısıt işlem süresinin artması ile ortadan kalkmaktadır. Sistemde ana faz yine Bi-2212 fazı olarak elde edilmiştir. Fakat, 120 saatlik ısıt işlemde Bi-2212 fazına ait piklerin şiddetleri 60 saat ısıt işlem görmüş numuneye nazaran azalırken Bi-2223 fazına ait piklerin şiddetlerinde herhangi bir değişme olmamaktadır. 60 saatlik ısıt işlemde görülen safsızlık fazları bu numunede değişmeden kalmaktadır.



Şekil 5.3. Bi₂Sr₂Ca₂Cu_{2.5}Mo_{0.5}O_{10+δ} numunesine ait XRD grafikleri; a) Cam, b) 855⁰C' de 60 saat ısıt işlem görmüş, c) 855⁰C' de 120 saat ısıt işlem görmüş ve d) 855⁰C' de 240 saat ısıt işlem görmüş örnekler.

855⁰C' de 240 saat ısıt işlem görmüş numunenin XRD grafiği Şekil 5.3.d' de görülmektedir. Pik şiddetlerinde meydana gelen düşme bu numunede de gözlenmiştir. Bu örnek 120 saat ısıt işlem görmüş numune ile benzer kristalografik özellikler sergilemektedir. Fazlara ait pik sayısı ve şiddeti aynı kalmıştır ve 240 saatlik ısıt işlem süresinin faz oluşumu üzerinde herhangi bir değişim vermediğini göstermektedir. Dolayısıyla 60 saatlik ısıt işlem süresinin bu örnek için optimum bir değer olduğu kabul edilmiştir.

Örneklerin XRD verilerinden yararlanarak kristal simetrilerinin tetragonal olduğu belirlenmiş ve birim hücre parametrelerinin de $a=b=5.4030 \text{ \AA}$ ve $c=30.9829 \text{ \AA}$ olduğu hesaplanmıştır. Hazırlanan numunelerin kristal büyüklüğü ise Scherrer denklemi ile

$$L = \frac{0.9\lambda}{t \cos \theta} \quad (5.3)$$

hesaplanmıştır [237]. Burada L; kristal büyüklüğü, t; x-ışını desenlerinde piklerin yarı maksimum tam genişliği (Full Width Half Maximum, FWHM), θ ; pik açısı ve λ , x-ışını dalga boyudur. Hesaplanan kristal büyüklükleri Çizelge 5.3' de verilmektedir.

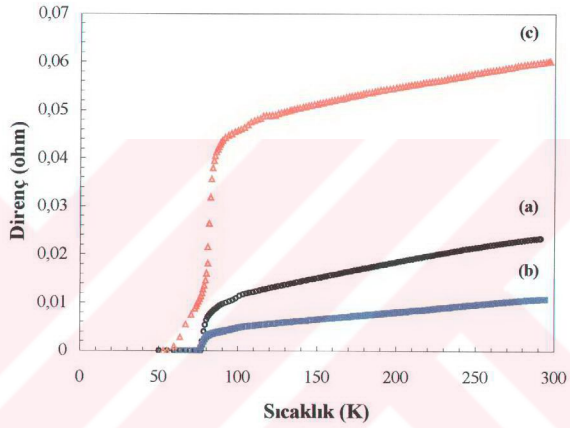
Çizelge 5.3. $x=0.5$ Mo katkılı numunenin kristalografik özellikleri

Isıl İşlem	Atmosfer	Süperiletken	Kristal Büyüklüğü (L) $\approx (\text{Å})$
		Faz	
855 ⁰ C' de 60 saat	O ₂	n=2	300
855 ⁰ C' de 120 saat	O ₂	n=2	318
855 ⁰ C' de 240 saat	O ₂	n=2	275

5.1.3. Direnç Ölçüm (R-T) Sonuçları

Şekil 5.4 $x=0.5$ -Mo katkılı numuneye ait R-T grafiklerini göstermektedir. 855⁰C' de 60 saat ısıtım işlem görmüş numune geçiş sıcaklığına, kadar metalik özellik sergilemiştir, Şekil 5.4.a. 105 K civarında görülen kısmi direnç düşmesi Bi-2223 (n=3) ile Bi-2212 (n=2) fazlarının aynı anda oluştuğunu göstermektedir. Süperiletken geçiş sıcaklığı, T_c , 87±0.1 K' de ve sıfır direnç sıcaklığı, T_0 , 76±0.1 K' de elde edilmiştir. 120 saat ısıtım işlem yapıldığında ise numunenin normal durum direncinde yarı yarıya düşme olduğu gözlenmiştir, Şekil 5.4.b. Örnek geçiş sıcaklığına kadar yine metalik özellik göstermiştir. T_c , 86±0.1 K' de ve T_0 , 76±0.1 K' de elde edilmiştir. Şekil 5.4.c' de gösterildiği gibi ısıtım süresi 240 saate çıkarıldığında normal durum direncinde 120 saat ısıtım işlem görmüş numuneye göre yaklaşık 6 kat artma olduğu gözlenmiştir. Numune yine geçiş sıcaklığına kadar metalik özellik göstermiştir. $T_c=90\pm 0.1$ K olarak belirlenmiştir. Ancak, geçiş sıcaklığından hemen sonra dirençte ani bir düşme olup sonra yavaş bir azalma ile 55±0.1 K' de sıfıra düşmüştür (T_0). R-T sonuçlarına genel

olarak baktığımızda 240 saat ısıtım işlemi gören örnekte meydana gelen direnç yükselmesi ve T_c ' den sonra sıfır direnç durumuna kadar oluşan uzun kuyruk klasik BSCCO sisteminin çok fazlılık karakteristiğini yansıtmaktadır. $x=0.5$ Mo katkılması bu karakteristik üzerinde önemli bir değişim yaratmaktadır. Uzun ısıtım işlemi süresince yapıda meydana gelecek daha fazla buharlaşma sonucu örneğin dejenerer bir faz yapısına kaydığını (phase degeneration) buna bağlı olarak elektriksel iletim mekanizmasında da bozulmaların olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 5.4. a) 855⁰C' de 60 saat, b) 855⁰C' de 120 saat ve c) 855⁰C' de 240 saat ısıtım işlemi görmüş Bi₂Sr₂Ca₂Cu_{2.5}Mo_{0.5}O_{10+δ} numunesine ait direnç-sıcaklık (R-T) grafikleri.

5.1.4. Hole Konsantrasyonu

Bu örneğin CuO düzlemi başına hole yoğunluğu Presland vd. tarafından verilen

$$\frac{T_c}{T_c^{max}} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \quad (3.3)$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır [169]. Burada T_c ; elde edilen geçiş sıcaklığı, T_c^{max} ; sistemde elde edilebilecek maksimum geçiş sıcaklığı (Bi-2212 sistemi için 92 K ve Bi-2223 sistemi için 110 K alınmaktadır), p ; Cu başına hole sayısıdır. Hesaplanan hole yoğunlukları Çizelge 5.4' de verilmektedir.

Bi-2223 sistemi için sistemdeki CuO düzlemi başına hole konsantrasyonu 0.16 civarında bulunurken Bi-2212 sistemi için 0.18 ile 0.22 arasında değişmektedir. Bi-2223 sisteminde Cu yerine yapılan Mo katkılanması ile sistemdeki hole konsantrasyonunun arttığı ve sistemin overdoped bölgesine kaydığı belirlenmiştir. Hole konsantrasyonundaki artış T_c ' de de bir azalmaya neden olmaktadır. Bu durum iki sebebe bağlanabilir: Birincisi, elektriksel iletim açısından Bi-bazlı süperiletken ailesi Cu-O düzlemlerindeki hole konsantrasyonuna son derece bağlıdır. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ sistemi $n=1$ ve $n=2$ için overdoped bölgesinde bulunurken $n=3$ için optimum hole konsantrasyonu seviyesinde bulunmaktadır. Mo +6 değerlikte olduğundan Cu^{+2} yerine yapılan katkılama ile yapıya fazladan yükler transfer olmaktadır. Bu da sistemin elektronik konfigürasyonunu bozmaktadır ve dolayısıyla sistemin hole sayısında bir artış söz konusu olur. İkincisi, oksijen ortamında yapılan tavlamalarda dirençte düşme ve taşıyıcı konsantrasyonunda artma olmaktadır çünkü oksijen atomları yapıya O^{2-} formunda girmektedir. Böylece, Cu-O düzlemlerinin iki boyutlu yapısı büyür ve bundan dolayı elektron-fonon çiftini bir arada tutan etkin kuvvette azalma meydana gelir. Bu da T_c ' de azalmaya neden olmaktadır.

Çizelge 5.4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ sistemine ait elektriksel ölçüm ve hole konsantrasyonu sonuçları.

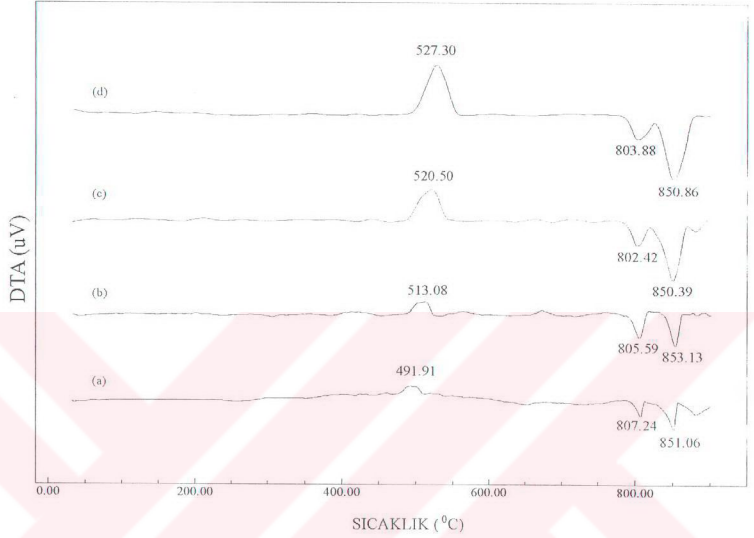
Isıl İşlem	T_c (K)	T_0 (K)	ΔT (K)	Hole Konst. p
855 ⁰ C-60 s	~87	76	11	0.21
855 ⁰ C-120 s	~86	76	10	0.21
855 ⁰ C-240 s	~90	55	35	0.20

5.2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{10+\delta}$ Sistemi

5.2.1. DTA Sonuçları

Şekil 5.5' de $x=1.0$ -Mo katkılı cam numunenin farklı ısıtma hızlarında alınan DTA grafikleri verilmiştir. Bu katkılama seviyesinde $x=0.5$ Mo katkılı numunede 485 ile 521⁰C arasında gözlenen çift exotermik aktivite görülmedi. Ancak, ısıtma hızına bağlı olarak 492 ile 527⁰C arasında tek bir exotermik pik elde edilmiştir.

Bununla birlikte, 800 ile 855⁰C arasında yine çift endotermik pik olduğu gözlenmiştir. Birinci endotermik pik, T_{endo} , ısıtma hızına bağlı olarak 802 ile 807⁰C arasında ve ikinci endotermik pik, T_{KM} , ise 850 ile 853⁰C arasında gözlenmiştir.



Şekil 5.5. $x=1.0$ Mo katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) $\alpha=5$ ⁰C/dk, b) $\alpha=10$ ⁰C/dk, c) $\alpha=20$ ⁰C/dk ve d) $\alpha=30$ ⁰C/dk.

Çizelge 5.5 ve Şekil 5.5' de görüldüğü gibi bu katkılama seviyesinde düşük sıcaklıklarda tek bir ekzotermik pik gözlenmiştir ve bu ekzotermik aktivitenin oluşumu daha önceki katkılama seviyesine göre daha yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır. Bu durum sistemdeki katkı konsantrasyonunun artması ile Mo' nin yapıdaki iyonların termal aktivitesini düşürdüğünü ortaya koymaktadır.

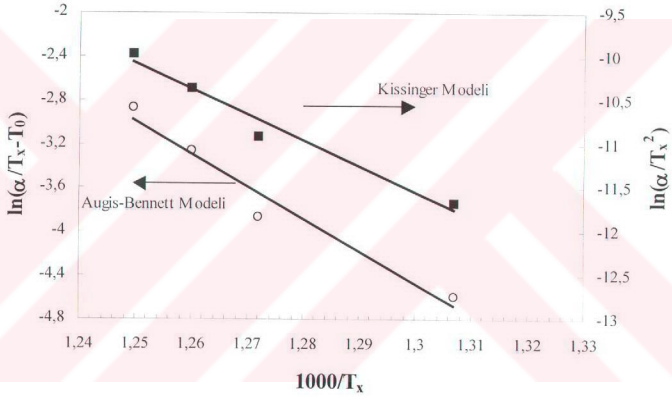
Ayrıca, T_x sıcaklıklarında görülen artma katkılama miktarının artması ile numunedeki yüzey çekirdeklenmesinin zayıfladığını da ortaya koymaktadır. T_x sıcaklıkları daha yüksek sıcaklıklarda elde edilmesine rağmen birinci ve ikinci endotermik dipler daha düşük sıcaklıklarda oluşmaktadır.

800⁰C civarında elde edilen endotermik dip sistemde bir kısmi erime olduğunu göstermektedir. Bu aynı zamanda, yapıda yeni bir fazın oluşmaya başladığını ve bu faz oluşurken de ortama enerji verildiğinin bir göstergesidir.

Çizelge 5.5. $x=1.0$ Mo katkılması ile elde edilen DTA verileri.

Isıtma hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)	T_x ($^{\circ}\text{C}$)	T_{endo} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{KM} ($^{\circ}\text{C}$)
5	491.91	807.24	851.06
10	513.08	805.59	853.13
20	520.50	802.42	850.39
30	527.30	803.88	850.86

Bu katkılama seviyesinin kristalleşme aktivasyon enerjisi grafikleri Şekil 5.6' da ve hesaplanan aktivasyon enerji değerleri de Çizelge 5.6' da verilmiştir.



Şekil 5.6. $x=1.0$ -Mo katkılı numunedeki kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.

Çizelge 5.6. $x=1.0$ oranında Mo-katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjisi ve diğer katkılama seviyeleri ile karşılaştırılması.

Katkı Miktarı	Augis-Bennett Modeli	Kissinger Modeli
x	(kJ/mol)	(kJ/mol)
0.0	339.18	336.46
0.5	300.34	297.57
1.0	249.13	245.95

Mo katkılama seviyesi arttıkça sistemin aktivasyon enerjilerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisindeki bu azalmanın yüzey çekirdeklenme prosesinin yavaşlamasına ve daha kararsız materyallerin oluşmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Buna benzer durumların konvansiyonel cam-seramiklerde de çok sık görüldüğü bilinmektedir [211].

5.2.2. X-Işını (XRD) Sonuçları

$x=1.0$ -Mo katkılı eritilip hızlı soğutulan numuneye ait XRD grafikleri Şekil 5.7.a' da gösterilmektedir. Numune $2\theta \approx 30^\circ$ civarında geniş bir pik göstermekle birlikte yapıda SrMoO_4 , $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ ve CuMoO_4 gibi safsızlık fazları da oluşmuştur. Bu durum Mo konsantrasyonunun artması ile amorf yapı içerisinde oransal olarak az da olsa kristalleşmenin meydana geldiğini göstermektedir.

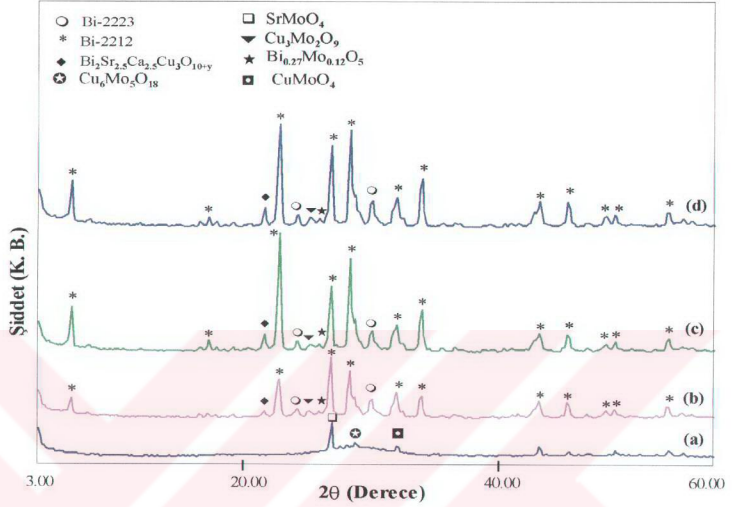
Şekil 5.7.b, 840°C ' de 60 saat ısıt işlem görmüş $x=1.0$ Mo katkılı sistemin XRD grafiğini göstermektedir. Sistemde ana faz Bi-2212 fazıdır. Aynı zamanda, yüksek sıcaklık fazı Bi-2223 ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ süperiletken fazları da oluşmuştur. Bu fazlara ilaveten $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ve $\text{Bi}_{0.27}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_5$ safsızlık fazlarının oluştuğu da gözlenmiştir.

Isıt işlem süresi 120 saate çıkartıldığında ise Bi-2212 fazına ait piklerin şiddetlerinde belirgin bir artma olduğu görülmüştür. Şekil 5.7.c. Böylece, tavlama süresinin uzatılması ile örneklerdeki kristalleşme daha düzenli hale gelmektedir. Ancak, buna rağmen 60 saat ısıt işlem görmüş numune ile aynı safsızlık fazları elde edilmiştir ve bu ikincil fazlarına ait pik şiddetlerinde de bir azalma olmadığı gözlenmiştir. Genel olarak bakıldığında, bir önceki örneğe göre 2 kat daha uzun ısıt işlem yapılmış olmasına rağmen safsızlık fazlarının genel matris içerisinde hala çözülmemesi, iyonik difüzyonun örnek içerisinde tam olarak gerçekleşmediğini ortaya koymaktadır.

Aynı katkılama seviyesinde 240 saat ısıt işlem gören numunenin XRD grafiğinde 120 saat ısıt işlem gören numunenin XRD grafiğine kıyasla herhangi bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Şekil 5.7.d. Sistemde ana faz olarak yine Bi-2212 fazı elde edilmiş ve yine aynı safsızlık fazları bulunmuştur. Bu durum $x=1.0$ Mo-katkılı örnekler için 120 saatlik ısıt işlem süresinin süperiletken fazı elde etmek için yeterli olduğunu ortaya koymaktadır.

$x=1.0$ -Mo katkılı numunede de kristal simetrisi tetragonal olarak tespit edilmiştir. Birim hücre parametreleri ise $a=b=5.4192 \text{ \AA}$ ve $c=30.7671 \text{ \AA}$ olarak

belirlenmiştir. Hazırlanan numunelerin Scherrer metodu ile hesaplanan kristal büyüklüğü ise Çizelge 5.7' de verilmektedir.



Şekil 5.7. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD grafikleri; a) Cam, b) 840°C ' de 60 saat ısıtış işlem görmüş, c) 840°C ' de 120 saat ısıtış işlem görmüş ve d) 840°C ' de 240 saat ısıtış işlem görmüş örnekler.

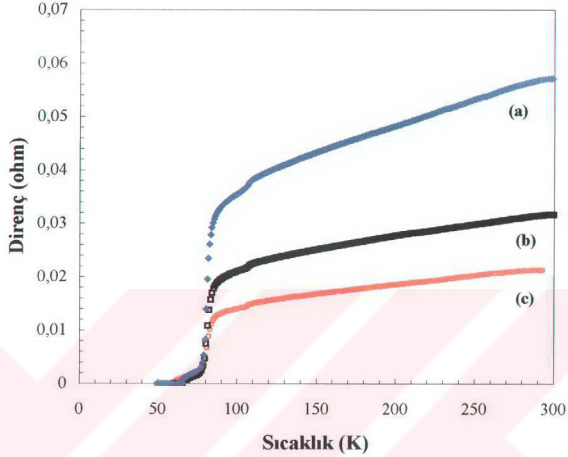
Çizelge 5.7. $x=1.0$ Mo katkılı numunenin kristalografik özellikleri.

Isıl İşlem	Atmosfer	Süperiletken	Kristal Büyüklüğü (L)
		Faz	
840°C ' de 60 saat	O_2	$n=2$	\approx (Å) 277
840°C ' de 120 saat	O_2	$n=2$	244
840°C ' de 240 saat	O_2	$n=2$	255

5.2.3. Direnç Ölçüm (R-T) Sonuçları

840°C ' de 60 saat ısıtış işlem görmüş $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{10+\delta}$ numunesine ait direnç-sıcaklık eğrisi Şekil 5.8.a' da görülmektedir. Numune oda sıcaklığından başlayarak süperiletken geçiş sıcaklığına, T_c , kadar metalik özellik göstermiştir. $x=0.5$ -Mo katkılı numunedeki olduğu gibi bu numunedeki de 105 K civarında bir direnç düşmesi

olduğu gözlenmiştir. Bu da sistemde Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının aynı anda oluştuğunu göstermektedir. Süperiletken geçiş sıcaklığı $T_c=85.45\pm 0.1$ K olarak elde edilmiş ve örneğin tamamen sıfır direnç düşmesi göstermesi ise $60\text{ K}\pm 0.1^\circ$ de olmuştur.



Şekil 5.8. a) 840°C ' de 60 saat, b) 840°C ' de 120 saat ve c) 840°C ' de 240 saat ısıtılmış $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{10+\delta}$ numunesine ait direnç-sıcaklık (R-T) grafikleri

Şekil 5.8.b' de $x=1.0$ -Mo katkılı 840°C ' de 120 saat ısıtılmış numuneye ait R-T eğrisi verilmiştir. Numunenin normal durum direncinin (300 K) 60 saatlik ısıtılmış numune ile karşılaştırıldığında azaldığı gözlenmektedir. Örnek geçiş sıcaklığına kadar metalik özellik sergilemiş, 105 K civarında yine Bi-2223 ($n=3$) fazından Bi-2212 ($n=2$) fazına geçiş olduğu gözlenmiştir. Ancak bir önceki örnekte olduğu gibi bu örnekte doğrudan sıfır direnç değerine bir kuyruk (tail) oluştuktan sonra düşmüştür. $T_c=86.1\pm 0.1$ K' de meydana gelmiş, 65.7 ± 0.1 K' de ise tamamen sıfır direnç (T_0) değerine ulaşmıştır.

Bu serinin son örneği olan 240 saat ısıtılmış numunenin normal durum direnci diğer iki örnekle karşılaştırıldığında daha da azalmıştır, Şekil 5.8.c. Bu örnekte diğer iki örnekte olduğu gibi geçiş sıcaklığına kadar metalik trend göstermiştir. 105 K civarındaki ilk geçişten sonra $T_c=84.6\pm 0.1$ K olarak elde edilmiştir. Numunenin tamamen süperiletken olduğu sıcaklık ise $T_0=65.6\pm 0.1$ K olarak belirlenmiştir.

5.2.4. Hole Konsantrasyonu

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{10+\delta}$ sistemi için denklem 3.3 kullanılarak hesaplanan CuO düzlemi başına hole konsantrasyonu değerleri Çizelge 5.8` de verilmektedir. Buna göre hole konsantrasyonu Bi-2223 fazının bulunduğu 0.16 aralığından Bi-2212 fazının bulunduğu 0.18-0.22 aralığına kaymaktadır. Bu da sistemde Bi-2212 fazının Bi-2223 fazına göre daha ağırlıklı olarak oluştuğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar zaten XRD ve R-T sonuçları ile de desteklenmektedir.

Çizelge 5.8. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{MoO}_{10+\delta}$ sistemine ait elektriksel ölçüm ve hole konsantrasyonu sonuçları.

Isıl İşlem	T_c (K)	T_o (K)	ΔT (K)	Hole Konst. p
840 ⁰ C-60 s	85	60	25	0.2120
840 ⁰ C-120 s	86	66	20	0.2113
840 ⁰ C-240 s	85	66	19	0.2128

5.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{1.5}\text{Mo}_{1.5}\text{O}_{10+\delta}$ Sistemi

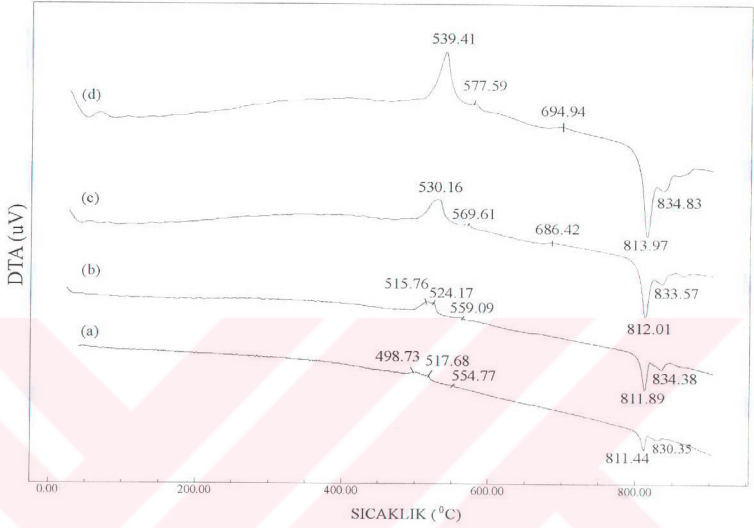
5.3.1. DTA Sonuçları

Cu yerine Mo katkılama seviyesi $x=1.5$ olduğunda birinci kristalleşme sıcaklığındaki, T_s , artış devam etmiştir, Şekil 5.9. $\alpha=5$ ⁰C/dk ve $\alpha=10$ ⁰C/dk` ılık ısıtma hızlarında 499 ile 524⁰C` ler arasında iki tane ekzotermik pik elde edilmiştir. Isıtma hızı artırıldığında ise bu çift pik tek ekzotermik pik olarak gözlenmiştir.

Sistemde Mo konsantrasyonunun artması ile önceki iki örnekte meydana gelen endotermik aktivitelerin sıcaklıklarındaki azalma bu katkılama seviyesinde de devam etmektedir. Yeni bir safsızlık fazının oluşmasına ve kısmi erimeye karşılık gelen birinci endotermik aktivite ısıtma hızına bağlı olarak 811 ile 814⁰C` ler arasında ve sistemde oluşan yeni bir fazın oluşma sıcaklığını veren ikinci endotermik aktivite ise 830 ile 835⁰C` ler arasında elde edilmiştir, Çizelge 5.9.

Şekil 5.9 ve Çizelge 5.9` a bakıldığında şu genellemenin yapılması mümkün olabilmektedir. MoO_3 ` ün erime sıcaklığı 795⁰C` dir. Dolayısıyla sistemde katkılama

konsantrasyonunun artması ile Mo' ne bağılı safsızlıkların oluşumu daha düşük sıcaklıklarda olmaktadır.



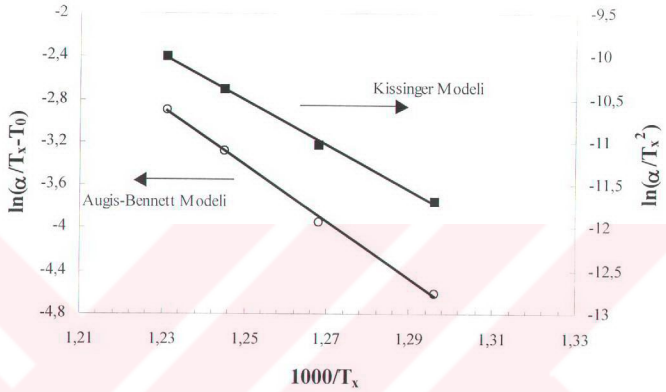
Şekil 5.9. $x=1.5$ Mo katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) $\alpha=5$ °C/dk, b) $\alpha=10$ °C/dk, c) $\alpha=20$ °C/dk ve d) $\alpha=30$ °C/dk.

Çizelge 5.9. $x=1.5$ Mo katkılması ile elde edilen DTA verileri.

Isıtma hızı (°C/dk)	T_{x1} (°C)	T_{x2} (°C)	T_{endo} (°C)	T_{KM} (°C)
5	498.73	517.68	811.44	830.35
10	515.76	524.17	811.89	834.38
20	530.16	-	812.01	833.57
30	539.41	-	813.97	834.83

Sistemdeki birinci endotermik aktivite ise $x=1.0$ -Mo katkılı örnekten daha yüksek sıcaklıklarda elde edilmiştir. Sistemdeki Mo-katkılması $x=1.5$ ' e çıkarıldığında Mo iyonlarının sistemdeki diğer iyonların termal aktivitesini iyice düşürdüğü kabul edilmektedir. Bu da kristalleşme sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olmaktadır.

Kristalleşme için aktivasyon enerjisi denklem 5.1 ve 5.2, Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak hesaplanmıştır. Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri ile elde edilen grafikler Şekil 5.10 ve sonuçlar Çizelge 5.10' da verilmiştir. Her iki modelin ortaya çıkardığı sonuçlar Mo konsantrasyonunun artması ile sistemin kristalleşme kinetiğinin ciddi oranda azaldığını ortaya koymaktadır.



Şekil 5.10. x=1.5-Mo katkılı numunedeki kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.

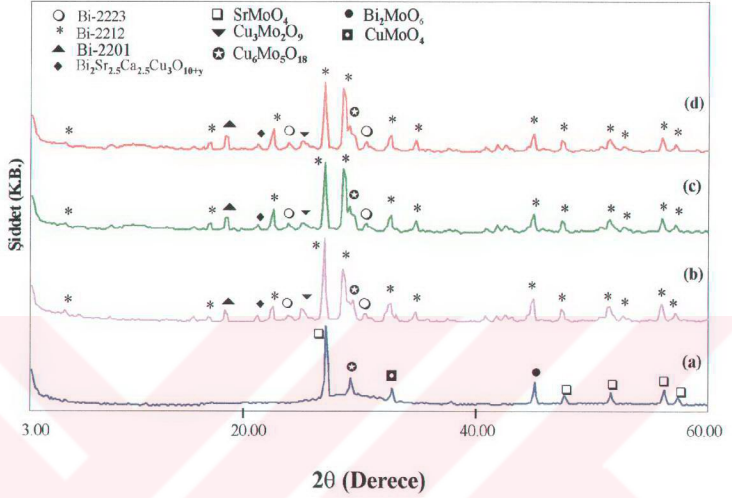
Çizelge 5.10. x=1.5 oranında Mo-katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjisi ve diğer katkılama seviyeleri ile karşılaştırılması.

Katkı Miktarı	Augis-Bennett Modeli	Kissinger Modeli
x	(kJ/mol)	(kJ/mol)
0.0	339.18	336.46
0.5	300.34	297.57
1.0	249.13	245.95
1.5	219.23	216.04

5.3.2. X-Işını (XRD) Sonuçları

x=1.5 Mo-katkılı eritilip hızlı soğutulan Bi-2223 sisteminin XRD grafiği Şekil 5.11.a' da gösterilmektedir. Bir önceki katkılama seviyesinde karşılaşılan ve hızlı

soğutma sırasında oluşan kristalleşme bu katkılama seviyesinde de piklerin şiddeti artarak devam etmiştir.



Şekil 5.11. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{1.5}\text{Mo}_{1.5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD grafikleri; a) eritilip hızlı soğutulduktan sonra, b) 830°C ' de 60 saat ısıl işlem görmüş, c) 830°C ' de 120 saat ısıl işlem görmüş ve d) 830°C ' de 120 saat ısıl işlem görmüş örnekler.

Şekil 5.11.b' de 830°C ' de 60 saat ısıl işlem görmüş $x=1.5$ Mo-katkılı numunenin XRD grafiği verilmiştir. Katkılanmanın artması ile safsızlıklara ait piklerin şiddetleri de artmıştır. Sistemde ana süperiletken fazın Bi-2212 ($n=2$) fazı olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, sistemde Bi-2223 ($n=3$), Bi-2201 ($n=1$) ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ fazlarının olduğu da görülmüştür. Ayrıca, yapıda $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ve $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ safsızlık fazları da tespit edilmiştir.

120 ve 240 saatlik ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD grafikleri Şekil 5.11.c ve d' de görülmektedir. Isıl işlem zamanı uzatıldığında 60 saat ısıl işlem görmüş numunenin XRD' ne göre çok fazla bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Bu da ısıl işlem zamanının uzatılmasının sistemde ciddi bir etki yaratmadığını göstermektedir.

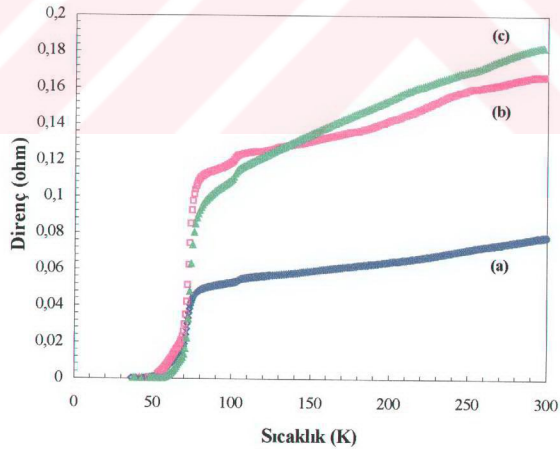
Sistemin kristal simetrisi tetragonal olarak belirlenmiştir ve kristal hücre parametreleri de $a(=b) = 7.3620 \text{ \AA}$ ve $c=30.3011 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Scherrer metoduna göre hesaplanan kristal büyüklükleri Çizelge 5.11' de verilmektedir.

Çizelge 5.11. $x=1.5$ Mo katkılı numunenin kristalografik özellikleri.

Isıl İşlem	Atmosfer	Süperiletken Faz	Kristal Büyüklüğü (L) ≈ (Å)
830 ⁰ C' de 60 saat	O ₂	n=2	257
830 ⁰ C' de 120 saat	O ₂	n=2	235
830 ⁰ C' de 240 saat	O ₂	n=2	248

5.3.3. Direnç Ölçüm (R-T) Sonuçları

830⁰C' de 60 saat ısıl işlem görmüş Bi₂Sr₂Ca₂Cu_{1,5}Mo_{1,5}O_{10+δ} numunesine ait direnç-sıcaklık eğrisi Şekil 5.12.a' da görülmektedir. Numune oda sıcaklığından başlayarak süperiletken geçiş sıcaklığına, T_c , kadar metalik özellik göstermiştir. $x=0,5$ ve 1.0-Mo katkılı numunede olduğu gibi bu numunede de 100 K civarında bir direnç düşmesi olduğu belirlenmiştir. Bu durum Bi-2223 ve Bi-2212 fazları aynı anda yapıda oluştuğunu göstermektedir. Geçiş sıcaklığı $T_c=74,5\pm 0,1$ K' de ve sıfır sıcaklık ise $T_0=49,0\pm 0,1$ K' de elde edilmiştir.



Şekil 5.12. a) 830⁰C' de 60 saat, b) 830⁰C' de 120 saat ve c) 830⁰C' de 240 saat ısıl işlem görmüş Bi₂Sr₂Ca₂Cu_{1,5}Mo_{1,5}O_{10+δ} numunesine ait direnç-sıcaklık (R-T) grafikleri.

830⁰C' de 120 saat ısıt işlem görmüş numunenin normal durum direnci 60 saatlik ısıt işlem gören numunenin direncine göre iki kat arttığı bulunmuştur, Şekil 5.12.b. Örnek geçiş sıcaklığına kadar metalik özellik sergilemiş ve 105 K civarında yine belirgin bir direnç düşmesi meydana gelmiştir. Örneğin süperiletken geçiş sıcaklığı $T_c=76.8\pm 0.1$ K' de ve sıfır direnç sıcaklığı da $T_0=53.0\pm 0.1$ K' de elde edilmiştir.

240 saat ısıt işlem gören numunenin direncindeki düşmenin 120 saat ısıt işlem görmüş numuneye göre daha hızlı olduğu gözlenmiştir, Şekil 5.12.c. Örnek geçiş sıcaklığına kadar yine metalik özellik göstermiştir. Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı $T_c=76.6\pm 0.1$ K ve sıfır direnç sıcaklığı ise $T_0=60.6\pm 0.1$ K olarak belirlenmiştir.

5.3.4. Hole Konsantrasyonu

Denklem 3.3' den hesaplanan CuO düzlemi başına hole konsantrasyonu Çizelge 5.12' de verilmektedir. Bu seride hazırlanan örneklerin tamamının hole konsantrasyonunun 0.22 civarında olduğu hesaplanmıştır. Bütün bu elde edilen sonuçlar $x=1.5$ Mo katkılanması ile hazırlanan numunenin Bi-2212 fazına ait hole bölgesinde olduğunu göstermektedir. Bu da, Molibdenin Bi-2223 sisteminin süperiletkenlik özelliklerini zayıflattığını göstermektedir. Bununla birlikte, $0.5 \leq x \leq 1.5$ aralığında katkılama seviyesi ne olursa olsun sistemin $n=2$ fazında olduğu gerek XRD ve direnç sonuçlarından, gerekse hole konsantrasyonu hesaplamalarından tam olarak belirlenmiştir.

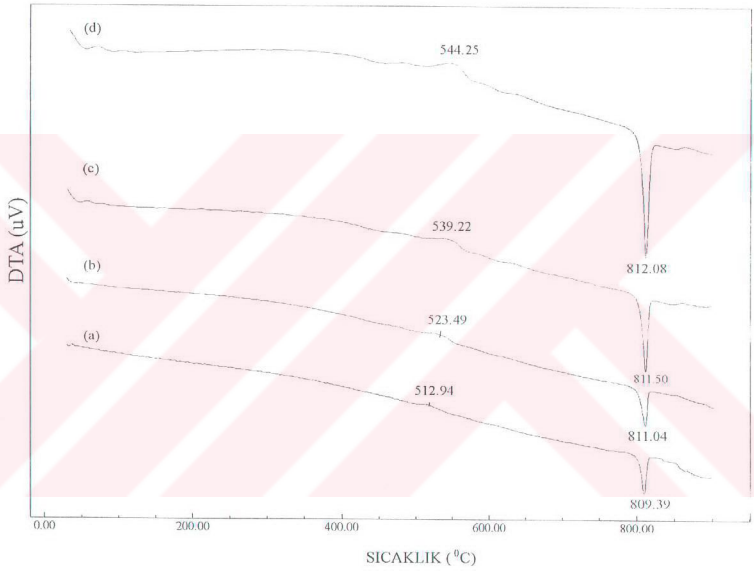
Çizelge 5.12. Bi₂Sr₂Ca₂Cu_{1.5}Mo_{1.5}O_{10+δ} sistemine ait elektriksel ölçüm ve hole konsantrasyonu sonuçları.

Isıl İşlem	T_c (K)	T_0 (K)	ΔT (K)	Hole Konst. P
830 ⁰ C-60 s	75	49	27	0.2224
830 ⁰ C-120 s	77	53	24	0.2204
830 ⁰ C-240 s	77	61	16	0.2204

5.4. Bi₂Sr₂Ca₂CuMo₂O_{10+δ} Sistemi

5.4.1. DTA Sonuçları

Cu yerine x=2.0-Mo katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri Şekil 5.13’ de gösterilmektedir. Isıtma hızına bağlı olarak 1. kristalleşme sıcaklığı, T_s , 513⁰C ile 544⁰C’ ler arasında değişmektedir, Çizelge 5.13.



Şekil 5.13. x=2.0 Mo katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) $\alpha=5$ ⁰C/dk, b) $\alpha=10$ ⁰C/dk, c) $\alpha=20$ ⁰C/dk ve d) $\alpha=30$ ⁰C/dk

Önceki katkılama seviyelerinden farklı olarak bu numunedeki tek endotermik pik oluşmuştur. Kısmi erime sıcaklığı, T_{KM} , ısıtma hızına bağlı olarak 809⁰C ile 812⁰C’ ler arasında değişmektedir.

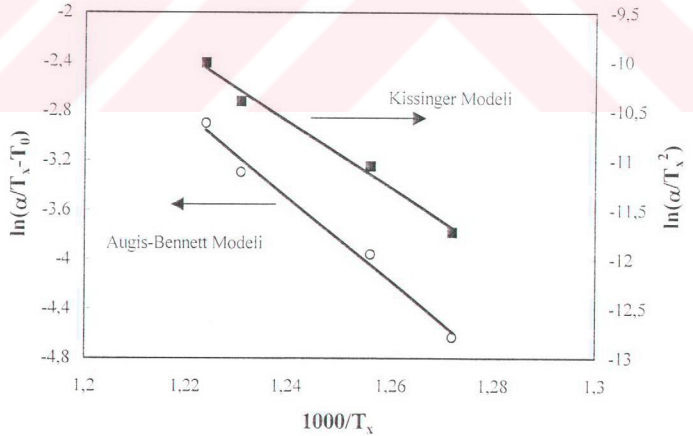
İlk kristalleşme sıcaklığı, T_s , x=0.5-Mo katkılı numuneye göre 30⁰C daha yüksek bir sıcaklıkta oluşmuştur. Bu durumda, bu katkılama seviyesinde sistemdeki Mo konsantrasyonu daha da arttığı için sistemdeki iyonların termal aktivitelerinin daha önceki katkılama seviyelerine göre daha yüksek sıcaklıklarda meydana geldiğini

göstermektedir. Bu sonuç aynı zamanda diğer örneklerde olduğu gibi yüzey çekirdeklenmesinin sistemdeki Mo konsantrasyonunun artması ile daha da yayıladığını ortaya koymaktadır. Çünkü, örneklerde kristal pikin oluşumu (cam malzemede) yüzey çekirdeklenmesinin kaybolma trendine girdiğinin göstergesi olmaktadır.

Diğer numunelerde 800°C civarında meydana gelen çift endotermik aktivite bu katkılama seviyesinde kayıp olmuştur ve tek endotermik pik elde edilmiştir. Bu durum da Mo^* nin ($T_m=795^{\circ}\text{C}$) kompozisyondaki katkı konsantrasyonu arttıkça kısmi erime sıcaklığını düşüreceği doğal olarak beklenmektedir.

Çizelge 5.13. $x=2.0$ Mo katkılaması ile elde edilen DTA verileri.

Isıtma hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)	T_x ($^{\circ}\text{C}$)	T_{KM} ($^{\circ}\text{C}$)
5	512.94	809.39
10	523.49	811.04
20	539.22	811.50
30	544.25	812.08



Şekil 5.14. $x=2.0$ -Mo katkılı numunede kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.

Sistemin kristalleşme aktivasyon enerjisi için grafikler Şekil 5.14 ve hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ise Çizelge 5.14' de verilmiştir. $x=0.5, 1.0$ ve 1.5 Mo-katkılı numunelerde katılanma miktarı arttıkça aktivasyon enerjisinin azaldığı bulunmuştu. Ancak, bu numunede aktivasyon enerjisinin yükseldiği tespit edilmiştir. Bu değişime örneğin eritilip hızlı soğutulması sırasında oluşan kristal fazlarının sebep olduğu düşünülmektedir. Çünkü, yapının tam olarak amorf özelliği kayıp olmuştur. Bu da sistemin kararlılık/kararsızlık dengesinde etkin rol oynamaktadır.

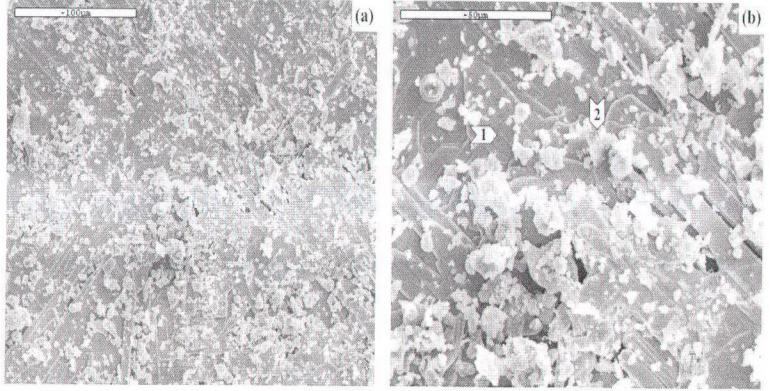
Çizelge 5.14. $x=2.0$ oranında Mo-katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjisi ve diğer katılama seviyeleri ile karşılaştırılması.

Katkı Miktarı	Augis-Bennett Modeli	Kissinger Modeli
x	(kJ/mol)	(kJ/mol)
0.0	339.18	336.46
0.5	300.34	297.57
1.0	249.13	245.95
1.5	219.23	216.04
2.0	300.10	296.71

5.5. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x)\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) Sistemine Ait SEM Sonuçları

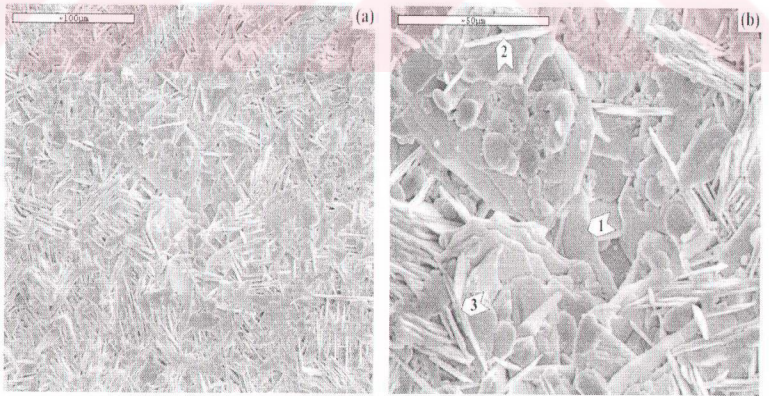
Çalışmamızın bu kısmında Jeol 6100 veya 6400 marka taramalı elektron mikroskopları (SEM) kullanılmıştır. Ancak, mikro yapıda faz analizleri için gerekli olan Energy Dispersive X-Ray analizleri (EDAX) tam olarak çalışan bir sisteme ulaşamadığı için faz analizleri gerçekleştirilememiştir. Dolayısıyla faz analizleri için sadece XRD sonuçları göz önüne alınarak detaylandırma yapılmaya çalışılmıştır. 855°C ' de 60 saat ısıtma işlemi görmüş $x=0.5$ Mo-katkılı numunede büyük, geniş, tabaka şeklinde rasgele yönelmiş kristallerin olduğu gözlemlenmiştir, Şekil 5.15.

Ana dokuyu oluşturan bu koyu renkli kristallerin Bi-2212 fazına ait olduğu düşünülmektedir. Çünkü aynı örneğin XRD grafiği yapıya hakim olan fazın Bi-2212 olduğunu göstermektedir. Fotoğraflardan da görülebileceği gibi tabaka şeklindeki kristaller oldukça sıkı (compact) olup gözeneklilik (porosity) ise düşük seviyededir.



Şekil 5.15. $x=0.5$ Mo-katkılı numunenin (a) 400 büyütme ve (b) 1000 büyütme ile alınmış elektron mikroskobu fotoğrafları; 1-Bi-2212 fazı ve 2-Safsızlık fazları.

Bununla birlikte, ana dokunun üzerinde yaklaşık 5-15 μm büyüklüğünde taneciklerin oluştuğu gözlenmiştir (açık gri renkli). Ayrıca, taneciklerin ana doku üzerinde farklı büyüklüklerde ve homojen olmayan şekilde oluştuğu görülmektedir. Bu taneciklerin Mo ihtiva eden Bizmutça zengin safsızlık fazına/fazlarına ait olduğu düşünülmektedir.

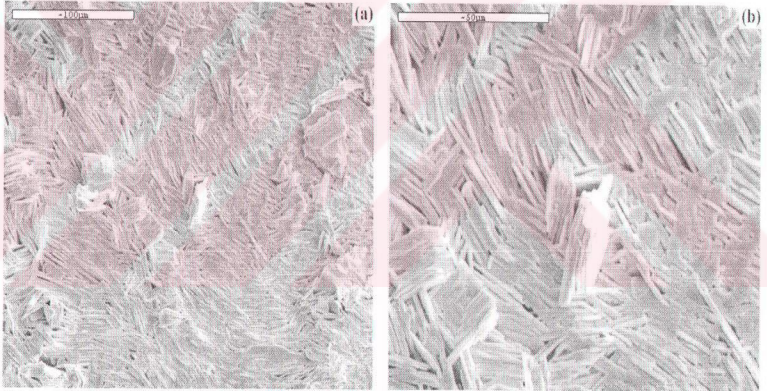


Şekil 5.16. $x=1.0$ Mo-katkılı numunenin (a) 400 büyütme ve (b) 1000 büyütme ile alınmış elektron mikroskobu fotoğrafları; 1-Bi-2212 fazı, 2 ve 3- Mo içeren Bi ve Sr' ca zengin safsızlık fazlarını göstermektedir.

Mo seviyesi $x=1.0$ olduğunda $x=0.5$ Mo-katkılı örnekteki ana dokuyu teşkil eden büyük tabaka şeklindeki yapının değiştiği gözlenmiştir. Yer yer tanecikli (granüler) ve değişik yönlerde homojen olmayan şekilde oluşmuş iğne şeklinde (needle-like) kristallerin yapıya hakim olduğu görülmüştür, Şekil 5.16.

Yapıda bu tür bir morfolojinin oluşması çekirdeklenme merkezlerinden anca küçük boyutlu kristal büyümesi meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Özellikle, sistemde Bi elementinin yapı içerisinde +5 değerlikteymiş gibi davranması sonucu bu tür iğneli yapıların oluşabileceği diğer çalışanlar tarafından tespit edilmiştir [238]. Bu iğneli yapıdaki kristallerin Mo ihtiva eden Bi' ca zengin safsızlık fazlarına ait olduğu düşünülmektedir.

$x=1.5$ olduğunda $x=1.0$ -Mo-katkılı numunede görülen iğne şeklindeki kristallerin bütün yüzeye hakim oldukları görülmektedir, Şekil 5.17. Bu kristallerin yüzey üzerinde bir ağ şeklinde oluştuğu ve rasgele yöneldikleri belirlenmiştir.

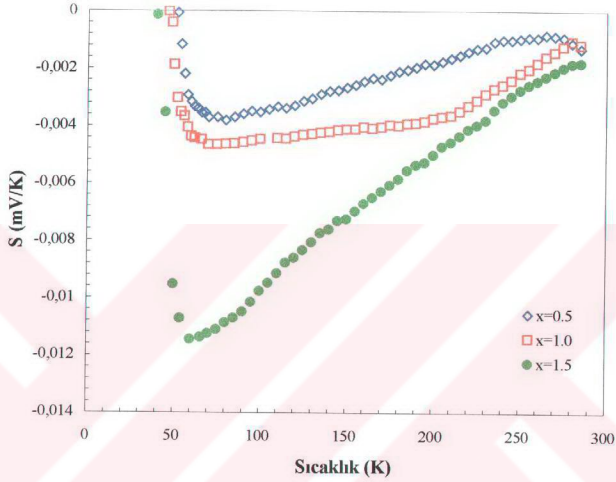


Şekil 5.17. $x=1.5$ Mo-katkılı numunenin (a) 400 büyütme ve (b) 1000 büyütme ile alınmış elektron mikroskobu fotoğrafları

5.6. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) Sistemine Ait Termoelektrik Güç ($S(T)$) Sonuçları

Bi-2223 sistemine Mo katkılması yapıldıktan sonra optimum elektriksel özellikleri sağlayan örneklere ait termoelektrik gücün sıcaklıkla değişimleri, $S(T)$, Şekil 5.18' de verilmiştir. $x=0.5$ -Mo katkılması sonucunda genel trend olarak negatif

termoelektrik güç değerleri elde edilmiştir. Oda sıcaklığından başlayarak negatif bölgede termoelektrik gücün hemen hemen lineer olarak arttığı ve her katkılama seviyesinin T_c değerine yaklaştığında sıfıra doğru bir azalma ve sonucunda da sıfıra düştüğü belirlenmiştir. Çizelge 5.15’ de Mo-katkılı sisteme ait termoelektrik gücün pik verdiği sıcaklıklar, T_{pik} , verilmiştir.



Şekil 5.18. (\diamond) 855°C ' de 60 saat ısıtılmış $x=0.5$ -Mo katkılı, (\square) 840°C ' de 120 saat ısıtılmış $x=1.0$ -Mo katkılı ve (\bullet) 830°C ' de 120 saat ısıtılmış $x=1.5$ -Mo katkılı numunelerin (S-T) grafikleri.

Çizelge 5.15. Mo-katkılı sistemde elde edilen T_{pik} değerleri.

Katkılama (x)	T_{pik} (K)
0.5	70
1.0	65
1.5	60

Katkılama seviyesi artırıldığında negatif termoelektrik gücün şiddetinde belirgin bir artma olmaktadır. Benzer durum cam-seramik Bi-2223 sisteminde safsızlık fazlarının artarak oluşmasından kaynaklandığı diğer gruplar tarafından farklı katkılama elementleri için de gözlemlenmiştir [75,76].

Termoelektrik güç işareti negatif olduğundan hazırlanan $x=0.5, 1.0$ ve 1.5 Mo-katkılı Bi-2223 sistemlerinde n-tipi iletkenliğin hakim olduğu belirlenmiştir. Bu durum sistemde baskın taşıyıcılarının elektronlar olduğunu göstermektedir.

Sistemdeki Mo konsantrasyonunun artması ile fononik ısı akımında ve böylece elektronlara aktarılan momentumda artma olur. Bu da artan bir fonon-çekim (fonon-drag) etkisi yaratır. Bu nedenle, elde edilen negatif $S(T)$ piklerinin fonon-çekim etkisinden dolayı kaynaklandığı söylenebilir.

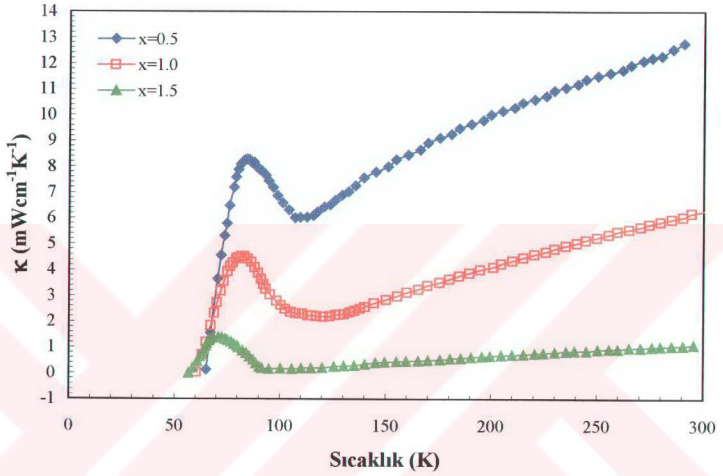
Bu durumda, genel bulguların Cu yerine katkılanan Mo'nin Bi-2223 sisteminde taşıyıcıların davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Manyetik olsun veya olmasın Cu yerine yapılan katkılar eşit şiddette T_c 'yi azalttıklarından Cu-O-Mo, Mo-O-Mo gibi bandların oluşabilecek olması T_c 'nin azalmasından sorumlu baskın saçılma mekanizması olabilmektedir. Bu bandlar ayrıca termoelektrik gücün ($S(T)$) sıcaklıkla olan davranışını da doğrudan etkilemektedir. Benzer bulgular farklı BSCCO kompozisyonları için Chatterjee vd. tarafından da elde edilmiştir [75,76].

5.7. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) Sistemine Ait Termal İletkenlik $\kappa(T)$ Sonuçları

Şekil 5.19'da $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) optimum ısı işlem görmüş numunelerin termal iletkenliklerinin sıcaklığa karşı değişimleri $\kappa(T)$ gösterilmektedir. Hazırlanan sistemlerde oda sıcaklığından başlayarak T_c 'ye kadar κ lineer olarak azalmıştır. κ' 'nin büyüklüğü katkılama oranından önemli ölçüde etkilenmiştir. Normal durumda (300 K) $x=1.0$ -Mo katkılı numunenin termal iletkenliği %50.8 azalmakta iken $x=1.5$ -Mo katkılı numune için azalma %91.3 olmuştur. Seramik süperiletkenlerin hemen hepsinde elde edilen T_c 'nin hemen altında κ' 'nin hızlı bir şekilde artması ve sıcaklığın daha da azalması ile κ' 'nin yavaşça sıfıra düşmesi hazırlanan Mo-katkılı örneklerde de genel karakteristik olarak gözlenmiştir.

κ' da elde edilen bu maksimum fonon-taşıyıcı saçılması ile ilişkilidir. T_c 'nin hemen altında güçlü fonon-taşıyıcı çiftlenmesi olur. Bu durumda, saçılma azalır ve serbest fonon akışı meydana gelir. Böylece, fonon ortalama serbest yolu artar. $x=1.5$ -Mo-katkılı örnekte oda sıcaklığından başlayarak T_c 'ye kadar κ' 'nin hemen hemen sabit

bir davranış göstermesi amorf materyallerde çok sık rastlanan fononların oldukça kısa ve sıcaklıktan bağımsız ortalama serbest yollara sahip olduklarının bir işaretidir. Bu durum farklı kütlelerde iyonlar içeren ve fonon saçılma prosesindeki anharmonikliği güçlendiren komplike kristal yapının sonucu olarak açıklanabilir. Ayrıca, kristal kusurları da fonon ortalama serbest yolunu oldukça sınırlamaktadır.



Şekil 5.19. (◆) 855°C’ de 60 saat ısıl işlem görmüş x=0.5-Mo katkılı, (◻) 840°C’ de 120 saat ısıl işlem görmüş x=1.0-Mo katkılı ve (▲) 830°C’ de 120 saat ısıl işlem görmüş x=1.5-Mo katkılı numunelerin (κ-T) grafikleri.

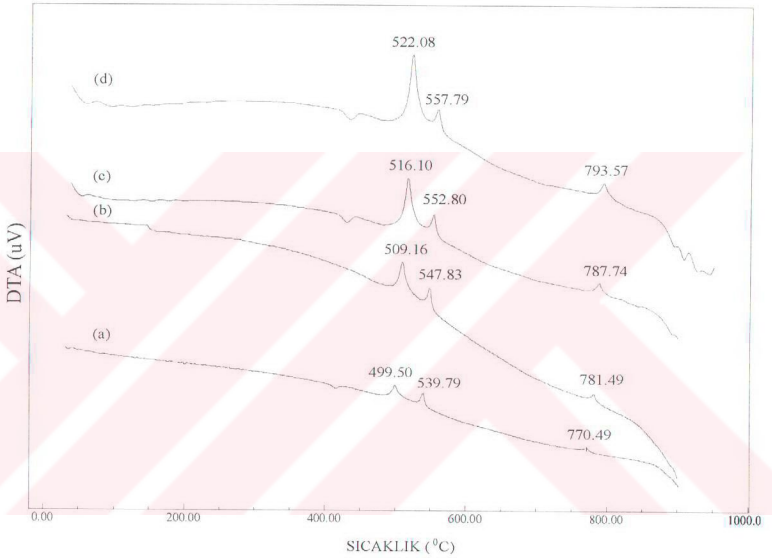
T_c nin altında elde edilen maksimum pik sistemde Mo-konsantrasyonunun artması ile düşük sıcaklıklara doğru kaymakta ve pikin büyüklüğü de azalmaktadır. Bu, elektron-fonon çiftlerinin saçılmasının arttığını ve yüksek Mo-konsantrasyonlu Bi-2223 sisteminde fonon ortalama serbest yolunun azaldığını göstermektedir.

5.8. Bi₂Sr₂Ca₂Cu_{2.5}Er_{0.5}O_{10+δ} Sistemi

5.8.1. DTA Sonuçları

x=0.5 oranında Er katkılanması yapılan Bi-2223 sistemine ait 5, 10, 20 ve 30°C/dk ısıma hızlarında alınmış DTA grafikleri Şekil 5.20’ de gösterilmektedir. Mo-

katkılı numunelerin DTA' larından farklı olarak 500 ile 560⁰C' ler arasında sistemde iki tane ekzotermik pik oluşmuştur. Çizelge 5.16' da görüldüğü gibi bu piklerden ~500-522⁰C arasındaki pik 1. kristalleşme sıcaklığına karşılık gelirken 539-557⁰C' lerdeki ikinci pikler Er ihtiva eden Cu_xEr_yO₈ gibi safsızlık fazlarının oluşmaya başladığı sıcaklığa karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, ısıtma hızına bağlı olarak 770 ile 794⁰C' lerde bir ekzotermik aktivite daha olduğu gözlenmiştir. Bu aktivite sistemde Bi-2201 (n=1) fazının oluşmaya başladığı sıcaklıktır.



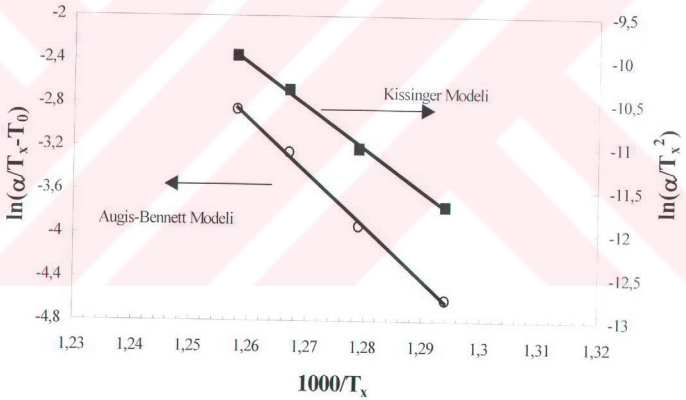
Şekil 5.20. x=0,5-Er katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) $\alpha=5$ ⁰C/dk, b) $\alpha=10$ ⁰C/dk, c) $\alpha=20$ ⁰C/dk ve d) $\alpha=30$ ⁰C/dk.

Çizelge 5.16. x=0.5 Er katkılması ile elde edilen DTA verileri.

Isıtma hızı (⁰ C/dk)	T_{x1} (⁰ C)	T_{x2} (⁰ C)	T_{x3} (⁰ C)
5	499.50	539.79	770.49
10	509.16	547.83	781.49
20	516.10	552.80	787.74
30	522.08	557.79	793.57

Er erimesi çok zor olan bir elementtir (infusible). Bu da Er katkılı cam matrix' in erime sıcaklığını oldukça yüksek sıcaklıklara doğru çekmektedir. Bundan dolayı, 900⁰C' ye kadar alınan DTA eğrilerinde herhangi bir kısmı erime yada tamamen erime gibi termal aktivitelere rastlanmamıştır. Konvansiyonel cam sistemlerde sıkça karşılaşıldığı gibi, kararlı durumda cam matrix sınırlı konsantrasyonda iyonları yapısına kabul etmektedir. Bu limitin altında veya üstünde bir katkılama veya doping yapıldığında ise sistem katkısız/dopingsız olana kıyasla farklı sıcaklıklarda termodinamik olarak dengeye gelebilmektedir. Bu da bizim hazırladığımız sistemde ortaya çıkan yüksek sıcaklıklarda (>900⁰C) erime durumunun ana nedeni olabilmektedir.

Sistemin kristalleşme için aktivasyon enerjileri yine Kissinger ve Augis-Bennett modelleri ile hesaplandı. Bu modeller kullanılarak elde edilen grafikler Şekil 5.21' de ve sonuçlar Çizelge 5.17' de verilmektedir.



Şekil 5.21. x=0.5-Er katkılı numunedeki kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.

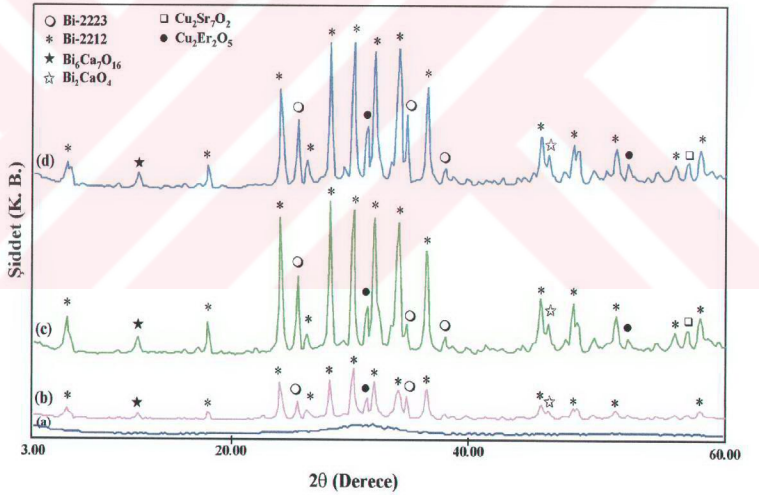
Çizelge 5.17. Katkısız ve x=0.5 oranında Er katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Katkı miktarı	Augis-Bennett Modeli	Kissinger Modeli
x	(kJ/mol)	(kJ/mol)
0.0	339.18	336.46
0.5	400.74	403.77

Her iki model yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjisi katkısız Bi-2223 sisteminin aktivasyon enerjisi değerinden ~ 60 kJ/mol daha büyük çıkmıştır. Bu durumda katkısız sisteme göre Er katkı sisteminin kristalleşebilmesi için daha yüksek enerjiye ihtiyacı olduğu yani ya daha yüksek sıcaklıklarda ya da daha uzun süre ısı işlem yapılması gerektiğini ortaya koymaktadır.

5.8.2. X-Işını (XRD) Sonuçları

Bi-2223 sisteminde Cu yerine $x=0.5$ Er katkı amorf ve optimum ısı işleminden sonra elde edilen numunelerin XRD grafikleri Şekil 5.22' de gösterilmektedir. Cam numunenin XRD deseninde $2\theta \approx 30^\circ$ civarında geniş bir pik elde edilmiştir. Şekil 5.22.a. Amorf malzemelerin temel karakteristiği olan bu pik hazırlanan numunede 3-boyutlu herhangi bir atomik düzeni olmadığını ortaya koymaktadır.



Şekil 5.22. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD grafikleri; a) Cam, b) 890°C ' de 60 saat ısı işlem görmüş, c) 890°C ' de 120 saat ısı işlem görmüş ve d) 890°C ' de 240 saat ısı işlem görmüş örnekler.

890°C ' de 60 saat ısı işlem yapılmış numunenin XRD grafiği Şekil 5.22.b' de gösterilmektedir. Yapıda ana faz Bi-2212 ($n=2$)' dir. Bununla birlikte, Bi-2223 ($n=3$)

yüksek sıcaklık fazı ve $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$, Bi_2CaO_4 , $\text{Cu}_2\text{Er}_2\text{O}_5$ ve $\text{Cu}_2\text{Sr}_7\text{O}_2$ safsızlık fazları da yapıda bulunmaktadır.

Isıl işlem süresi 120 saate çıkartıldığında ana faz yine Bi-2212 (n=2) olarak elde edilmiştir, Şekil 5.22.c. Bu numunede Şekil 5.22.b' de görülen Bi-2223 (n=3) süperiletken fazı ile birlikte $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$, Bi_2CaO_4 , $\text{Cu}_2\text{Er}_2\text{O}_5$ ve $\text{Cu}_2\text{Sr}_7\text{O}_2$ safsızlık fazları da oluşmuştur. Isıl işlem süresinin uzatılması ile özellikle Bi-2212 (n=2) fazına ait piklerin şiddetlerinde yaklaşık 3 katlık bir artma olduğu ve piklerin keskinleştiği gözlenmiştir. Böylece, ısıl işlem süresinin uzatılması ile sistemin kristalografik yapılanmasının daha düzenli ve belirgin hale geldiği bulunmuştur. Bununla birlikte, tavlama süresinin uzatılmasının safsızlık fazlarının ana dokuya (matrix) difüzyonu üzerinde hiçbir etkisi olmadığı da bulunmuştur. Bu durum, DTA sonuçlarında da değinildiği gibi Er' un sistemde çözülmesi için daha yüksek ve uzun ısıl işlem sıcaklığı/zamanına ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Ancak, sıcaklık ve zamanın artırılması durumunda da özellikle Bi ve Ca' un buharlaşarak ana matrix ten çıktığı ve stokiometrik olarak oldukça düzensiz yapılanmaya kayıldığı bulunmuştur. Bu şartlar altında optimum sıcaklık 890°C olarak belirlenmiş ve ısıl işlem süresinin de en fazla 240 saat olacağı bulunmuştur.

Şekil 5.22.d' de görüldüğü gibi, 240 saat ısıl işlem yapıldığında Bi-2212 fazına ait $2\theta \approx 5.7^\circ$ deki pikte oluşan yarıлма bu pike ait x-ışımının K çizgisinin $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ doublet' lerinden kaynaklanmaktadır. Sistemdeki ana faz olan Bi-2212 (n=2) fazının pik şiddetlerinde herhangi bir değişme olmamıştır. Ancak, Bi-2223 (n=3) fazına ait şiddetlerde artma olurken safsızlık fazlarının pik şiddetlerinde ısıl işlem ile bir değişme olmadığı da belirlenmiştir.

Sistemin kristalografik olarak tetragonal simetriye sahip olduğu belirlenmiş ve kristal hücre parametreleri de $a(=b)=5.4304 \text{ \AA}$ ve $c=31.8542 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Numunelerin parçacık büyüklüğü ise Çizelge 5.18.' de verilmektedir.

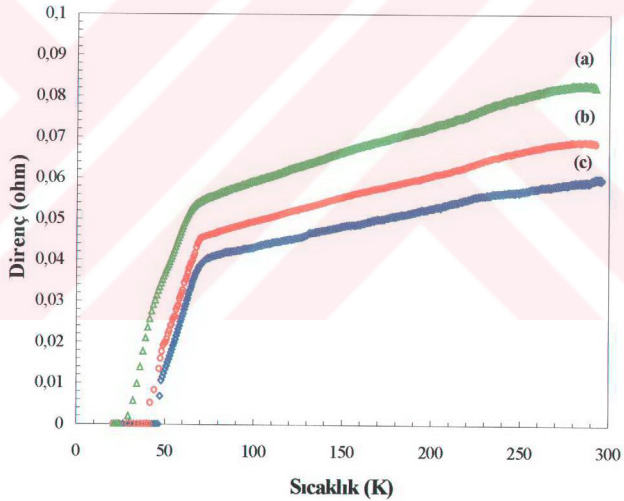
Çizelge 5.18. $x=0.5$ Er katkılı numunenin kristalografik özellikleri.

Isıl İşlem	Atmosfer	Süperiletken	Kristal Büyüklüğü (L) $\approx (\text{Å})$
		Faz	
890°C ' de 60 saat	O_2	n=2	>1000
890°C ' de 120 saat	O_2	n=2	>1000
890°C ' de 240 saat	O_2	n=2	>1000

5.8.3. Direnç Ölçüm (R-T) Sonuçları

890⁰C' de 60 saat ısıtılmış numune oda sıcaklığından başlayarak süperiletken geçiş sıcaklığına, T_c , kadar metalik davranış göstermiştir, Şekil 5.23.a. Geçiş sıcaklığından sonra direnç eğrisi yavaş bir azalma ile sıfır direnç sıcaklığına, T_0 , düşmektedir. Geçiş ve sıfır direnç sıcaklıkları sırasıyla $T_c=63.59\pm 0.1$ K ve $T_0=29.15\pm 0.1$ K olarak elde edilmiştir.

120 saatlik ısıtılma işlemde numunede yine geçiş sıcaklığına kadar metalik bir davranış elde edilmiştir, Şekil 5.23.b. Bununla birlikte, ısıtılma süresinin 2 kat artırılması sonucu normal durum direncinde ~%20 oranında azalma olduğu gözlenmiştir. Geçiş sıcaklığı $T_c=69.68\pm 0.1$ K' de oluştuktan sonra ve sıfır direnç $T_0=41.29\pm 0.1$ K' de elde edilmiştir.



Şekil 5.23. a) 890⁰C' de 60 saat, b) 890⁰C' de 120 saat ve c) 890⁰C' de 240 saat ısıtılma görmüş $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait direnç-sıcaklık (R-T) grafikleri.

Isıtılma süresi 240 saate çıkartıldığında ise normal durum direncindeki azalma devam etmiş ve 60 saat ısıtılma görmüş numuneye göre ~%40 azalma olduğu bulunmuştur. Geçiş sıcaklığı, T_c , 71.16 ± 0.1 K ve sıfır direnç sıcaklığı da, T_0 , 46.25 ± 0.1 K olarak belirlenmiştir, Şekil 5.23.c.

Isıl işlem süreleri ile geçiş sıcaklığı karşılaştırıldığında sürenin artması ile T_c ' de bir artma olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, tavlama süresi ile ΔT ' de azalma olduğu tespit edilmiştir. ΔT aralığının azalması hazırlanan örneklerin ısı işlem süresinin uzatılması ile elektriksel olarak daha kaliteli, kristalografik olarak ta daha iyi kristalleşme olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, Şekil 5.22 deki XRD sonuçlarında da belirgin bir şekilde görülmektedir. Ancak, sisteme yapılan Er katkılanması ile Bi-2223 süperiletken faz uyumunu bozmaktadır. Özellikle XRD incelemesinde belirlenen $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$, Bi_2CaO_4 , $\text{Cu}_2\text{Er}_2\text{O}_5$ ve $\text{Cu}_2\text{Sr}_7\text{O}_2$ safsızlık fazlarının da muhtemelen taneçik ara yüzeylerinde (grain interface) gelişmesi (XRD grafiğinde gözlenen düşük şiddetdeki safsızlık pikleri bunu göstermektedir) süperiletken faz koordinasyonunun bozulmasından sorumlu olmaktadır.

5.8.4. Hole Konsantrasyonu

Bi-2223 sistemine yapılan Er katkılanması ile sistemdeki hole konsantrasyonu da artmakta ve sistem overdoped bölgesine kaymaktadır ($p > 0.22$), Çizelge 5.19. Genellikle BSCCO sisteminde hole konsantrasyonundaki artma T_c ' de azalmaya neden olmaktadır. Er^{+3} ün katkılanması ile yapıya ekstra yükler girmekte ve Cu-O tabakasındaki hole konsantrasyonu artmaktadır. Böylece, sistemin elektronik düzeni de bozulmaktadır. Bu da geçiş sıcaklığında bir azalmaya neden olabilmektedir. Ayrıca, özellikle BSCCO sisteminde sık görülen bir durumda O_2 atmosferinde yapılan tavlamalarda eğer yapıya ekstra oksijenler dahil olursa elektron-fonon çiftini bir arada tutan kuvvette de bir azalma olacağından T_c ' de bir miktar azalma olabilecektir.

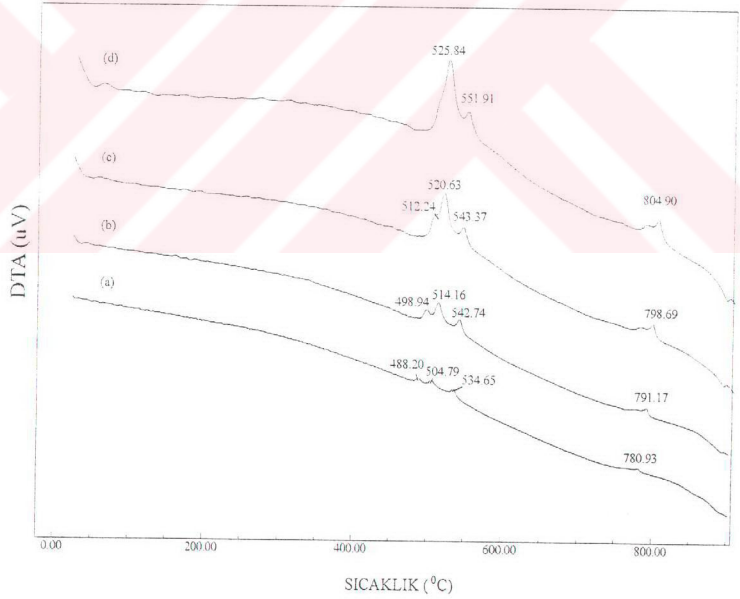
Çizelge 5.19. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ sistemine ait elektriksel ölçüm ve hole konsantrasyonu sonuçları.

Isıl İşlem	T_c (K)	T_o (K)	ΔT (K)	Hole Konst. p
890 ⁰ C-60 s	64	29	35	0.231
890 ⁰ C-120 s	70	41	29	0.226
890 ⁰ C-240 s	71	46	25	0.225

5.9. Bi₂Sr₂Ca₂Cu₂ErO_{10+δ} Sistemi

5.9.1. DTA Sonuçları

5, 10, 20 ve 30⁰C/dk ısıtma hızlarında alınan x=1.0 Er-katkılı sisteme ait DTA grafikleri Şekil 5.24' de verilmiştir. x=0.5 Er-katkılı numuneden farklı olarak bu numunede (30⁰C/dk'lık ısıtma hızı hariç) 500⁰C civarında 3 tane ekzotermik pik elde edilmiştir, Şekil 5.24 ve Çizelge 5.20. 488 ile 512⁰C' ler arasında oluşan bu birinci ekzotermik aktiviteleri daha yüksek şiddetteki diğer bir ekzotermik pik, ısıtma hızına bağlı olarak 504-526⁰C' ler arasında takip etmiştir. 3. ekzotermik pik ise 534 ile 552⁰C' ler arasında oluşmuştur. Bu piklerden birincisi çekirdeklenmeye karşılık gelmekteyken, ikincisi 1. kristalleşme sıcaklığını ve üçüncü aktivite de safsızlık fazlarının oluşmaya başladığı sıcaklık olarak tanımlanmıştır. 780 ile 804⁰C' ler arasında oluşan pikler ise Bi-2201 (n=1) fazının oluşmaya başladığı sıcaklıklar olarak kabul edilmektedir.



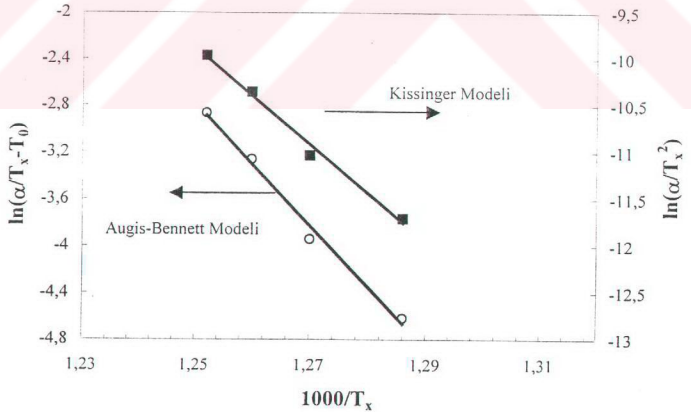
Şekil 5.24. x=1.0 Er katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) $\alpha=5$ ⁰C/dk, b) $\alpha=10$ ⁰C/dk, c) $\alpha=20$ ⁰C/dk ve d) $\alpha=30$ ⁰C/dk.

Bu katkı seviyesinde de sistemde oluşması beklenen erime sıcaklığının 950°C 'nin üzerinde olduğu görülmektedir. Çünkü, 950°C 'ye kadar alınan DTA verilerinde bu durum tespit edilememiştir.

Çizelge 5.20. $x=1.0$ Er katkılması ile elde edilen DTA verileri

Isıtma hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)	T_{x1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{x2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{x3} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{x4} ($^{\circ}\text{C}$)
5	488.20	504.79	534.65	780.93
10	498.94	514.16	542.74	791.17
20	512.24	520.63	543.37	798.69
30	-	525.84	551.91	804.90

Er konsantrasyonunun artması ile hesaplanan kristalleşme için aktivasyon enerjilerinde de artma olduğu belirlenmiştir, Şekil 5.25 ve Çizelge 5.21. Bu, Er katkılmasının BSCCO sisteminde yüzey kristalleşmesini artırıcı yönde bir etki sağladığını göstermektedir. Aynı zamanda, sistemdeki kristalleşmenin daha kararlı hale geleceğinin göstergesi de olmaktadır.



Şekil 5.25. $x=1.0$ -Er katkılı numunede kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennett ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.

Çizelge 5.21. $x=1.0$ oranında Er-katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjisi ve diğer katkılama seviyeleri ile karşılaştırılması.

Katkı miktarı	Augis-Bennett Modeli	Kissinger Modeli
x	(kJ/mol)	(kJ/mol)
0.0	339.18	336.46
0.5	409.02	406.02
1.0	437.46	434.37

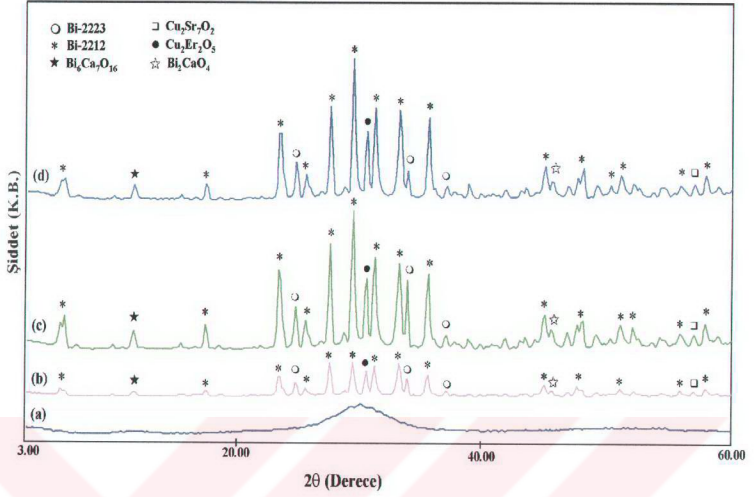
5.9.2. X-Işını (XRD) Sonuçları

Şekil 5.26' da $x=1.0$ Er katkılı Bi-2223 sistemine ait XRD grafikleri verilmiştir. Sistemde Er konsantrasyonu artırıldığında hazırlanan cam numunede herhangi bir kristalleşme meydana gelmediği görülmüştür. Bir önceki katkılama seviyesinde olduğu gibi $2\theta \approx 30^\circ$ civarında elde edilen geniş pik hazırlanan numunenin tamamen amorf olduğunu göstermektedir, Şekil 5.26.a. Bu durum Er' un sistemin cam özellikleri üzerine herhangi negatif etki yapmadığını göstermektedir.

900°C de 60 saat ısıtış işlem yapıldığında sistemde ana faz olarak Bi-2212 ($n=2$) fazı oluşmaktadır, Şekil 5.26.b. Ancak, katkısız örnekle karşılaştırıldığında optimum ısıtış işlem sıcaklığının $40-50^\circ\text{C}$ arttığı görülmektedir. Bununla birlikte, sistemde Bi-2223 ($n=3$), $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$, Bi_2CaO_4 , $\text{Cu}_2\text{Er}_2\text{O}_5$ ve $\text{Cu}_2\text{Sr}_7\text{O}_2$ safsızlık fazları da ortaya çıkmaktadır.

Isıtış işlem süresi 120 saate çıkartıldığında ise ana faz olan Bi-2212 ($n=2$)' ye ait piklerin şiddetlerinde ~ 2 kat artma olduğu gözlenmiştir, Şekil 5.26.c. Isıtış işlem süresinin artırılması ile süperiletken fazlar (kristalleşme) daha belirgin olarak oluşmaktadır. Bununla birlikte, bir önceki ısıtış işlemde elde edilen ikincil (safsızlık) fazları bu numunede de elde edilmektedir. Özellikle, Er ihtiva eden safsızlık fazlarının pik şiddetlerinde artma olduğu gözlenmektedir.

240 saat ısıtış işlem yapıldığında ise pik şiddetlerinde herhangi bir değişiklik meydana gelmediği görülmektedir, Şekil 5.26.d. Önceki ısıtış işlemde elde edilen pikler, ki buna safsızlık pikleri de dahil, bu örnekte de gözlenmektedir. Bu durum, sistemde yapılacak olan 900°C de 120 saatlik ısıtış işlemin gerekli süperiletken fazların oluşumu için yeterli olacağına ortaya koymaktadır.



Şekil 5.26. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ErO}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD grafikleri; a) Cam, b) 900°C ' de 60 saat ısıtış işlem görmüş, c) 900°C ' de 120 saat ısıtış işlem görmüş ve d) 900°C ' de 240 saat ısıtış işlem görmüş örnekler.

$x=1.0$ Er katılı numunenin kristal simetrisi tetragonaldır ve birim hücre parametreleri $a(b)=5.8230 \text{ \AA}$ ve $c=31.5132 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Numunelerin Scherrer metodu ile hesaplanan kristal büyüklükleri Çizelge 5.22' de verilmektedir.

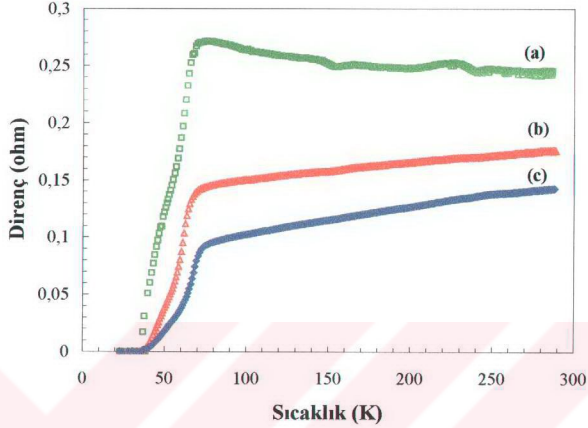
Çizelge 5.22. $x=1.0$ Er katılı numunenin kristalografik özellikleri.

Isıtış İşlem	Atmosfer	Süperiletken	Kristal Büyüklüğü (L)
		Faz	$\approx (\text{Å})$
900°C ' de 60 saat	O_2	$n=2$	>1000
900°C ' de 120 saat	O_2	$n=2$	>1000
900°C ' de 240 saat	O_2	$n=2$	>1000

5.9.3. Direnç Ölçüm (R-T) Sonuçları

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ErO}_{10+\delta}$ sistemine ait direnç-sıcaklık grafikleri Şekil 5.27' de gösterilmektedir. 900°C ' de 60 saat ısıtış işlem görmüş numunenin normal durum direnci $x=0.5$ Er katılı örnekten farklı olarak oda sıcaklığından geçiş sıcaklığına kadar

yariletken davranış göstermektedir, Şekil 5.27.a. Geçiş sıcaklığı $T_c=69.72\pm 0.1$ K' de ve sıfır direnç sıcaklığı $T_0=35.52\pm 0.1$ K' de elde edilmiştir.



Şekil 5.27. a) 900°C ' de 60 saat, b) 900°C ' de 120 saat ve c) 900°C ' de 240 saat ısl işlem görmüş $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ErO}_{10+\delta}$ numunesine ait direnç-sıcaklık (R-T) grafikleri.

Aynı katkı seviyesinde 120 saat ısl işlem yapıldığında 60 saat ısl işlem gören numunedeki yarıiletken davranış değişmiş ve oda sıcaklığından itibaren geçiş sıcaklığına kadar metalik davranış belirlenmiştir. $T_c=71.64\pm 0.1$ K' de elde edildikten sonra direncin 37.02 ± 0.1 K' de sıfıra düştüğü bulunmuştur, Şekil 5.27.b.

Örnek 240 saat ısl işlem yapıldığında 120 saat ısl işlem yapılmış örnekle benzer bir trend göstermiştir, Şekil 5.27.c. Ancak, oda sıcaklığı direnci ısl işlem süresinin artırılması ile belirgin bir düşme göstermiştir. Bu örnekte geçiş sıcaklığı $T_c=75.95\pm 0.1$ K ve sıfır direnç sıcaklığı ise $T_0=37.2\pm 0.1$ K olarak bulunmuştur.

Er katkılı örneklerin genel olarak elektriksel direnç eğrileri tartışıldığında 60 saat ısl işlem gören örneğin tanecikler arası bağlantısının (grain connectivity) zayıf olduğu, bununla birlikte ısl işlem süresinin yetersiz olmasından dolayı safsızlık fazlarının difüzyon sonucunda yapıya (süperiletken fazlara) tam olarak dağılmaması ve bunun sonucu olarak ta elektronik dengenin yeterince kurulamaması oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara inildikçe örneğin yarıiletken trende girdiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, ısl işlem süresinin 2 kat artırılması (60→120 saat) yapıdaki iyonik difüzyonun hızlanmasına dolayısıyla süperiletken faz oluşumuna ve tanecikler arası bağlanmanın

güçlenmesine sebep olmaktadır. Isıl işlem süresinin 240 saate çıkarılması ise sadece normal durum direncinin düşmesine ve T_c ' de az da olsa bir artışa sebep olmakla birlikte safsızlık fazlarının tam olarak yapıya dağılamamasından T_c ' den sonra T_0 ' a kadar $\Delta T(= T_c - T_0)$ aralığının daha da uzamasına neden olmuştur.

5.9.4. Hole Konsantrasyonu

Sistemin hole konsantrasyonunda elde edilen azalma üretilen örneklerin Bi-2201 bölgesinden Bi-2212 bölgesine kaydığını göstermektedir.

Çizelge 5.23. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{ErO}_{10+\delta}$ sistemine ait elektriksel ölçüm ve hole konsantrasyonu sonuçları.

Isıl İşlem	T_c (K)	T_0 (K)	ΔT (K)	Hole Konst. p
900°C-60 s	70	36	34	0,228
900°C-120 s	72	37	35	0,226
900°C-240 s	76	37	39	0,221

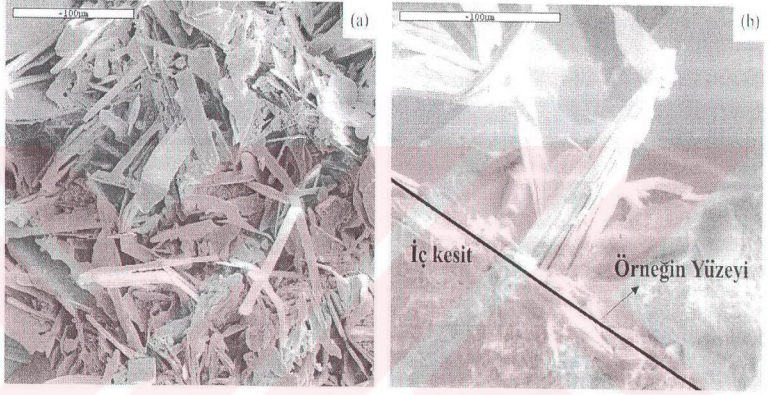
5.10. SEM Sonuçları

Diğer örneklerde olduğu gibi Er katkılı sistem için de optimum sonuçların alındığı örnekler SEM' de incelenmiştir. Er-katkılı Bi-2:2:2:2.5:0.5 numunesi için alınan SEM fotoğrafı Şekil 5.28.a' da görülmektedir. Sistemde oldukça yoğun rasgele yönelmiş yapraksı bir yapılanma (kristalleşme) olduğu belirlenmiştir. Bu tür bir yapılanma BSCCO-2212 sisteminin genel karakteristiğini yansıtmaktadır. Sistemde tercihli bir yönelmenin olmadığı XRD sonuçları ile de doğrulanmaktadır. Bu tip kristal büyümesi aslında akım taşıma karakteristiğini düşürdüğü için tercih edilen bir yapılanma türü değildir.

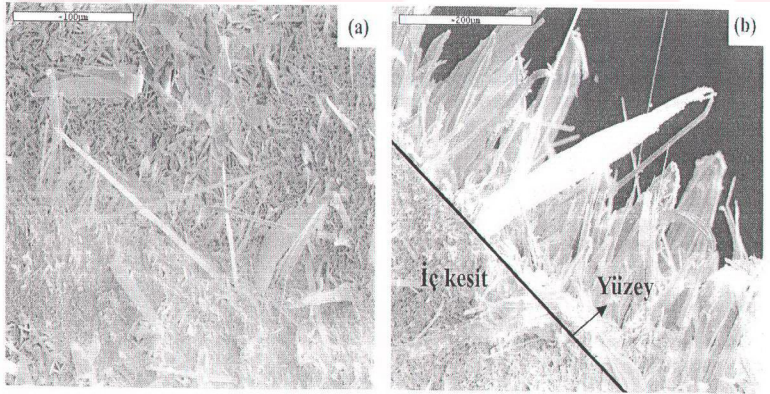
Aynı örneğe kesitten bakıldığında bahsedilen yapraksı kristalleşmenin aslında örnek yüzeyinde $\approx 100-150 \mu\text{m}$ büyüklüğünde wishker şeklinde olduğu görülmektedir, Şekil 5.28.b. Özellikle, erime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda O_2 ortamında yapılan ısıl işlemlerde BSCCO sisteminde bu tip kristallerin oluştuğu sık sık görülmektedir [239].

$x=1.0$ Er-katkılı sisteme ait SEM fotoğrafında yapraksı kristallerin bu numune de oluştuğu görülmektedir, Şekil 5.29.a. Bununla birlikte, numune de yer yer erimelerin

olduğu tespit edilmiştir. Bazı wishkerlerin boyutlarının $\sim 300\mu\text{m}$ ' ye ulaşması sisteminde yüzey enerjisinin (surface energy) arttığı anlamına gelmektedir. Örneğe kesitten bakıldığında, Şekil 5.29.b, wishkerlerin çoğunun yüzeye dik olarak ve bir kısmının da farklı açılarda büyüdüğü görülmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi BSCCO sistemi eğer O_2 atmosferinde ısıtılıyorsa bu durum bir genel karakteristik olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak, örneklerin genel elektriksel taşıyıcılık (electrical transport) özellikleri üzerinde de oldukça olumsuz bir etki yapmaktadır.



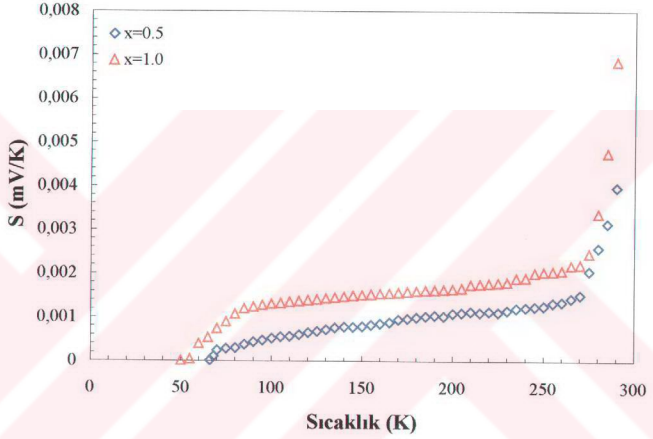
Şekil 5.28. a) $x=0.5$ Er-katkılı numunenin 400 büyütme ile alınmış elektron mikroskobu fotoğrafı, b) numunenin kesitten alınan görüntüsü ve yüzeyinde oluşan wishkerler.



Şekil 5.29. a) $x=1.0$ Er-katkılı numunenin 400 büyütme ile alınmış elektron mikroskobu fotoğrafı, b) numunenin kesitten alınan görüntüsü ve yüzeyinde oluşan wishkerler.

5.11. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) Sistemine Ait Termoelektrik Güç ($S(T)$) Sonuçları

Mo-katkılı sistemden farklı olarak Er-katkılı numunelerde pozitif termoelektrik güç elde edilmiştir. $x=0.5$ -Er katkılı numunenin termoelektrik güç eğrisinde 300 K civarında gözlenen şiddetli düşmeden sonra 270 ile 80 K arasında $S(T)$ lineer olarak azalmıştır. Şekil 5.30. T_{pik} 80 K' de elde edildikten sonra T_c ($T_c = 71$ K) civarında $S(T)$ sıfıra düşmüştür.



Şekil 5.30. (\diamond) 890°C ' de 240 saat ısıl işlem görmüş $x=0.5$ -Er katkılı, (\triangle) 900°C ' de 240 saat ısıl işlem görmüş $x=1.0$ -Er katkılı numunelerin (S - T) grafikleri.

$x=1.0$ oranında Er katkılı sistem için de benzer bir trend elde edildi. Ancak katkılamanın artması ile $S(T)$ ' nin büyüklüğünde artma olmuştur. Yine 300 K civarında $S(T)$ ' de şiddetli bir düşme meydana gelmiş ve 270 ile 70 K arasında $S(T)$ hemen hemen lineer olarak azalmıştır. T_{pik} 70 K' de meydana geldikten sonra daha önceki örneklerde olduğu gibi T_c ($T_c = 76$ K) civarında $S(T)$ sıfıra düşmüştür.

Sisteme Er-katkılaması yapıldığında pozitif termoelektrik gücün elde edilmesi sistemde iletkenliğin p-tipi olduğunu yani sistemde baskın yük taşıyıcılarının holler olduğunu ortaya koymaktadır.

T_{pik} ' den hemen sonra $S(T)$ ' nin sıfıra düşmesi yani bu lineer davranıştan sapmanın fonon-çekim (fonon-drag) etkisinin artmasından kaynaklandığı

düşünülmektedir. Çünkü, fononik ısı akımında meydana gelecek bir artma elektronlara aktarılan momentumda da artma olmasına neden olacaktır. Bu da artan bir fonon-çekim (fonon-drag) etkisine yol açar.

Çizelge 5.24. Er-katkılı sistemde elde edilen T_{pik} değerleri.

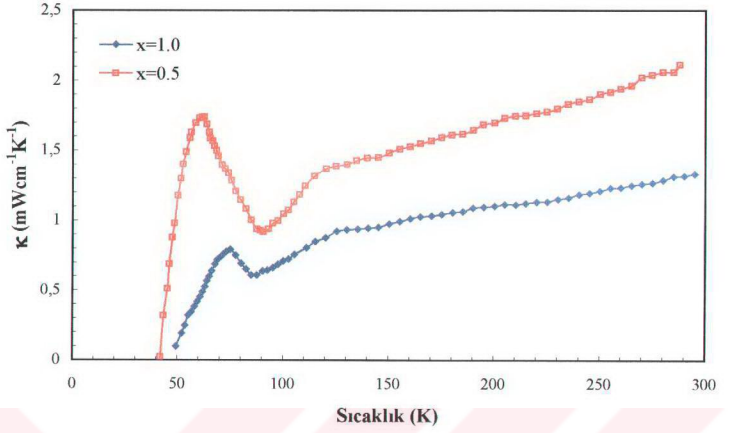
Katkılama (x)	T_{pik} (K)
0.5	80
1.0	70

Çalışmamızda elde edilen S(T) eğrileri literatürde mevcut olan katkısız Bi-2212 tek kristallerin sonuçları ile karşılaştırıldığında oldukça benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir [170, 240]. Literatürde elde edilen sonuçların ab düzlemi boyunca yapılan ölçüm sonuçları olması bizim çalışmada da wishkerlerin büyüme yönünün a-b doğrultusu boyunca olabileceğini ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca, XRD sonuçlarında da c-ekseni yönünde belirgin bir yönelmenin olmaması bu durumu güçlendirmektedir.

İki katkılama seviyesinde de benzer S(T) eğrileri elde edilmiştir. Böylece, katkılama ile yapıda oluşan bozulma (disorder) potansiyeli termoelektrik güç üzerinde az bir etkiye sahip olmaktadır. Bununla birlikte, S(T)' nin büyüklüğünün katkılama ile artmasının Cu' ın (+2) yerine katkılanan Er' un +3 değerlikte olmasından dolayı bandların dolmasında (band-filling) meydana gelen artmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.12. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) Sistemine Ait Termal İletkenlik ($\kappa(T)$) Sonuçları

Er-katkılı sistemin $\kappa(T)$ grafikleri Şekil 5.31' de görülmektedir. Normal durum termal iletkenliği Er konsantrasyonu $x=0.5$ ' ten $x=1.0$ ' a çıktığında %40 azalmaktadır. Özellikle T_c ' nin hemen altında $\kappa(T)$ ' de ani bir artma olmakta ve sıcaklığın daha da azalması ile $\kappa(T)$ sifıra düşmektedir. Bu ani artma taşıyıcılar tarafından fononların saçılmasındaki azalmanın bir sonucu olarak örgü ısı iletimindeki artmayı göstermektedir. Bu durumda fononlar artık momentumlarını kaybetmeyecekler ve dolayısıyla fonon saçılmasında meydana gelecek azalma fonon ortalama serbest yolunda ki artmayı gösterecektir.



Şekil 5.31. (◻) 890⁰C’ de 240 saat ısıtım görmüş x=0.5-Er katkılı, (◆) 900⁰C’ de 240 saat ısıtım görmüş x=1.0-Er katkılı numunelerin (κ-T) grafikleri.

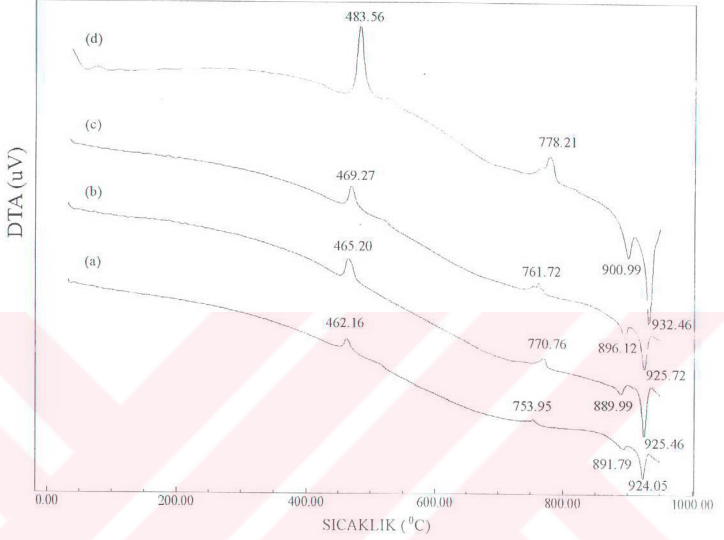
Sistemdeki katkılama konsantrasyonunun artması ile maksimum pik düşük sıcaklıklara doğru kaymakta ve büyüklüğü de azalmaktadır. Katkılama ile pik büyüklüğünün azalması fonon ortalama serbest yolunda ki kısalmayı göstermektedir. Bu da fonon saçılmasındaki artmanın bir sonucudur. Elde edilen maksimumdan sonra κ yavaşça sıfıra doğru azalmaktadır. Bu azalma ise süperiletken çiftlerin artık ısı taşıyamamalarından kaynaklanmaktadır.

5.13. Bi₂Sr₂Ca₂Cu_{2.5}Pr_{0.5}O_{10+δ} Sistemi

5.13.1. DTA Sonuçları

$\alpha=5, 10, 20$ ve 30⁰C/dk ısıtım hızlarında alınmış x=0.5 Pr- katkılı Bi-2223 sisteminin DTA grafikleri Şekil 5.32’ de ve sonuçlar Çizelge 5.25’ de verilmektedir. 1. kristalleşme sıcaklığı, T_{x1} , ısıtım hızlarına bağlı olarak 462 ile 484⁰C’ ler arasında elde edilmiştir. Bu sıcaklıklarda gözlenen ekzotermik aktivite CuPr₂O₄, CuPrO₂, Cu₂SrO₃ ve Bi_{0.35}Pr_{0.65}O₃ gibi safsızlık fazlarının oluşmaya başladığı sıcaklığa karşılık gelmektedir. Er- katkılı sistemde olduğu gibi ısıtım hızlarına bağlı olarak 754 ile 778⁰C arasında

ikinci kristalleşme sıcaklığı, T_{x2} , elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta ise Bi-2201 ($n=1$) fazı oluşmaya başlamaktadır.



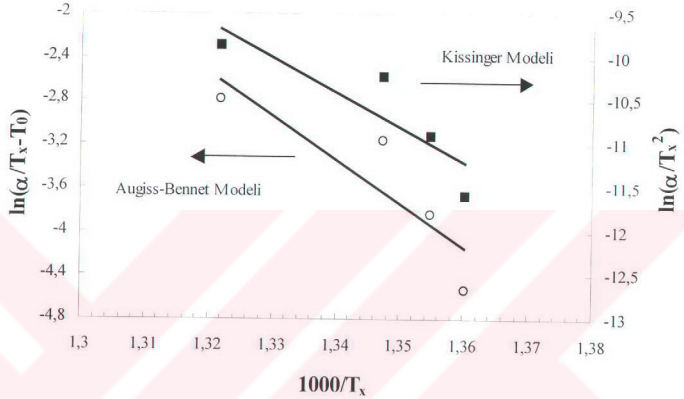
Şekil 5.32. $x=0.5$ -Pr katkılı Bi-2223 sistemine ait DTA grafikleri. Isıtma hızları: a) $\alpha=5$ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, b) $\alpha=10$ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, c) $\alpha=20$ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ve d) $\alpha=30$ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$.

Bundan sonraki sıcaklıklarda ise art arda iki tane endotermik aktivite elde edildi. Bu aktivitelerden 892 ile 901 $^{\circ}\text{C}$ arasında olan birinci aktivite kısmi erime muhtemelen Bi-2212 fazının oluşum sıcaklığını ve 925 ile 932 $^{\circ}\text{C}$ arasında olan ikinci aktivite ise yapıda daha geniş çaplı oluşan bir kısmi erime sıcaklığını, T_{KM} , göstermektedir.

Çizelge 5.25. $x=0.5$ Pr katkılması ile elde edilen DTA verileri.

Isıtma hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)	T_{x1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{x2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{endo} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{KM} ($^{\circ}\text{C}$)
5	462.16	753.95	891.79	924.05
10	465.20	770.76	889.99	925.46
20	469.27	761.72	896.12	925.72
30	483.56	778.21	900.99	932.46

T_{x1} , Mo ve Er-katkılı kompozisyonlardan farklı olarak daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Bu durumda Pr yapısındaki iyonların termal aktivitelerini artırarak kristalleşmenin daha düşük sıcaklıklarda oluşmasına neden olduğu sonucuna gitmektedir. Aynı zamanda, yüzey çekirdeklenmesinde oluşacak artma da kristalleşmenin daha düşük sıcaklıklarda başlamasının bir sebebi olabilmektedir.



Şekil 5.33. x=0.5-Pr katkılı numunedeki kristalleşme aktivasyon enerjisi için Augis-Bennet ve Kissinger Modelleri kullanılarak elde edilen grafikler.

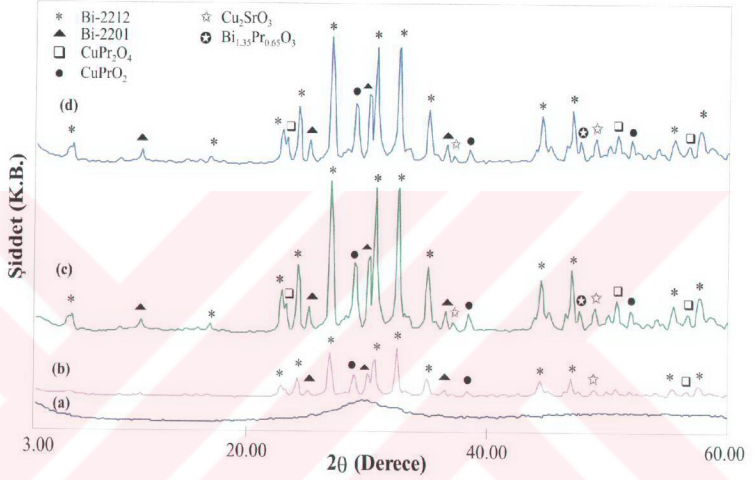
Hesaplanan kristalleşme için aktivasyon enerjisi grafikleri Şekil 5.33' de verilmektedir. Elde edilen sonuçlar ise Çizelge 5.26' da verilmektedir. Hesaplanan aktivasyon enerjilerinde katkısız sisteme göre ~38 kJ/mol' lük bir artma olmaktadır. Böylece, Pr katkısı ile aslında termodinamiksel olarak daha kararlı sistem elde edilmektedir. Aktivasyon enerjisindeki artma aynı zamanda numunedeki yüzey çekirdeklenmesinin arttığını ve kristallerin yüksek viskoziteli amorf yapı içinde büyüdüğünü de ortaya koymaktadır.

Çizelge 5.26. Katkısız ve x=0.5 oranında Pr katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjileri

Katkı Miktarı	Augis-Bennett Modeli	Kissinger Modeli
x	(kJ/mol)	(kJ/mol)
0.0	339.18	336.46
0.5	377.37	374.75

5.13.2. X-Işını (XRD) Sonuçları

Eritilip hızlı soğutulmuş (cam) $x=0.5$ -Pr katkılı numuneye ait XRD grafiği Şekil 5.34.a' da görülmektedir. Pr-katkılaması sonucunda amorf malzemelerin karakteristiği olan $2\theta \approx 30^\circ$ civarında geniş pik elde edilmiştir. Dolayısıyla, uzun düzende herhangi bir atomik düzenlenme ve 3-boyutta periyodiklik olmadığı bu örnekte de görülmektedir.



Şekil 5.34. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD grafikleri; a) Cam, b) 850°C ' de 40 saat ısıtılma işlemi görmüş, c) 850°C ' de 60 saat ısıtılma işlemi görmüş ve d) 850°C ' de 120 saat ısıtılma işlemi görmüş örnekler.

850°C ' de 40 saat ısıtılma işlemi görmüş numuneye ait XRD grafiği Şekil 5.34.b' de verilmektedir. Bu numunede pik şiddetleri düşük olmakla beraber ana faz olarak Bi-2212 ($n=2$) fazı elde edilmiştir. Ancak, sistemde Bi-2223 ($n=3$) fazına rastlanmamıştır. Bi-2212 ($n=2$) fazına ilaveten sistemde Bi-2201 ($n=1$) düşük sıcaklık fazı, CuPr_2O_4 , CuPrO_2 , Cu_2SrO_3 ve $\text{Bi}_{1.35}\text{Pr}_{0.65}\text{O}_3$ safsızlık fazları da oluşmuştur.

Isıtılma süresi 60 saate çıkartıldığında Bi-2212 ($n=2$) fazına ait piklerin şiddetlerinde artma olduğu saptandı, Şekil 5.34.c. Bu da ısıtılma süresinin uzatılması ile süperiletken fazların kristalleşmesinin daha düzenli hale geldiğini göstermektedir. Bununla birlikte, sistemde 40 saat ısıtılma işlemi görmüş numune ile aynı safsızlık fazları elde edilmiştir. Bu durum safsızlık fazlarının materyal içinde tamamen çözülmediğini ve iyonların yapıya tam olarak difüz olacak aktifliğe ulaşmadığını göstermektedir.

Bu katkılama seviyesinde 120 saat ısıtma işlem yapıldığında 60 saat ısıtma işlem görmüş numunenin XRD' sine kıyasla herhangi bir değişiklik olmadığı görülmektedir, Şekil 5.34.d. Dolayısıyla, ısıtma süresinin artırılması safsızlık iyonları üzerinde herhangi bir termodinamik etki yapmamaktadır. Sistemde yine Bi-2212 (n=2) fazı ana faz olarak elde edilmekte ve aynı safsızlık fazları da oluşmaktadır.

Sisteme x=0.5 oranında Pr katkılındığında kristal simetrisi tetragonal olarak elde edilmiştir. Birim hücre parametreleri a=b=5.3990 Å ve c=31.3011 Å olarak hesaplanmıştır. Scherrer Metodu ile hesaplanan kristal büyüklüğü ise Çizelge 5.27' de verilmektedir. Bu katkılama seviyesinde kristal büyüklükleri diğer katkılamalara göre küçülmektedir. Bunun fiziksel etkileri ise sonraki bölümde tartışılacaktır.

Çizelge 5.27. x=0.5 Pr katkılı numunenin kristalografik özellikleri.

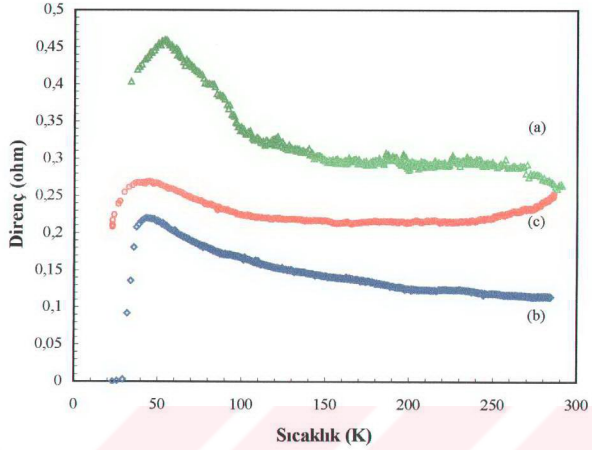
Isıtma İşlem	Atmosfer	Süperiletken Faz	Kristal Büyüklüğü (L) \approx (Å)
850 ⁰ C' de 40 saat	O ₂	n=2	258
850 ⁰ C' de 60 saat	O ₂	n=2	272
850 ⁰ C' de 120 saat	O ₂	n=2	295

5.13.3. Direnç Ölçüm (R-T) Sonuçları

x=0.5-Pr katkılı numunelerin direnç-sıcaklık (R-T) grafikleri Şekil 5.35' de verilmiştir. 850⁰C' de 40 saat ısıtma işlem görmüş numune oda sıcaklığından T_c' ye kadar oldukça düzensiz ve yarıiletken trend göstermektedir. T_c=54 K' de elde edildikten sonra direnç değerinde bir düşme başladığı halde 20 K' ne kadar sifira düşmemiştir, Şekil 5.35.a. Cryostat ünitesi 20 K' ne kadar inebildiğinden bu sıcaklığın altında numunenin süperiletken olup olmadığı ise tespit edilememiştir.

850⁰C' de 60 saat ısıtma işlem yapıldığında numune yine T_c' ye kadar yarıiletken davranış sergilemiştir, Şekil 5.35.b. Geçiş sıcaklığı, T_c, 46 K' de elde edilmiştir. Isıtma işlem süresinin artması ile normal durum direncinde yarı yarıya bir azalma olduğu gözlemlenmiştir ve numunedeki sıfır direnç T₀=29 K' de elde edilmiştir.

850⁰C' de 120 saat ısıtma işlem yapıldığında normal durum direncinde artma olmaktadır, Şekil 5.35.c. Bununla birlikte, örnek geçiş sıcaklığına kadar yine yarıiletken özellik göstermiş ve T_c=37 K' de ise düşmeye başlamasına rağmen 20 K' ne kadar sıfır direnç değerine ulaşamamıştır.



Şekil 5.35. a) 850⁰C' de 40 saat, b) 850⁰C' de 60 saat ve c) 850⁰C' de 120 saat ısıl işlem görmüş Bi₂Sr₂Ca₂Cu_{2.5}Pr_{0.5}O_{10+δ} numunesine ait direnç-sıcaklık (R-T) grafikleri.

$x=0.5$ -Pr katkılması metal-yarıiletken geçiş için ilginç bir örnek olarak ortaya çıkmaktadır. Sistemde görülen yarıiletken davranış katkılamanın indüklediği yük taşıyıcılarının safsızlık ile süperiletken fazlar arasında lokalize olduğunu göstermektedir. Isıl işlem süresinin artması ile normal durum direncinde meydana gelen azalma lokalizasyon davranışının zayıfladığı anlamına gelmekte ancak tam olarak bunun ortadan kalktığı kanıtlanamamaktadır. Özellikle küçük kristallerden oluşan bu sistemde kristal ara yüzeylerinde (kontakt yüzeylerde) ciddi safsızlık fazlarının oluşmuş olabileceği savı burada güçlenmektedir.

5.13.4. Hole Konsantrasyonu

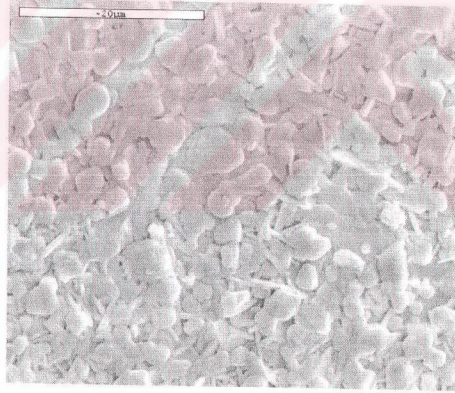
Denklem (3.3)' e göre hesaplanan CuO düzlemi başına hole konsantrasyonu Çizelge 5.28' de verilmektedir. Bi-2212 fazı için olan hole konsantrasyonu üst sınırı 0.22 iken Pr-katkılı sistemde hole konsantrasyonu bu limitin üzerinde bulunmuştur. Böylece, Pr katkılması ile Bi-2201 fazının hole konsantrasyon bölgesine girilmektedir. Bu durum hem XRD hem de R-T sonuçlarında elde edilen verilerle uyum içindedir.

Çizelge 5.28. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ sistemine ait elektriksel ölçüm ve hole konsantrasyonu sonuçları.

Isıl İşlem	T_c (K)	T_D (K)	ΔT (K)	Hole Konst. p
850 ⁰ C-40 s	54	-	-	0.238
850 ⁰ C-60 s	46	29	17	0.243
850 ⁰ C-120 s	37	-	-	0.249

5.14. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Pr}_x)\text{O}_{10+\delta}$ ($x=0.5$) Sistemine Ait SEM Sonuçları

$x=0.5$ Pr-katkılı numuneye ait SEM fotoğrafı Şekil 5.36' da verilmektedir. Örnekte farklı büyüklüklerde (2-10 μm), rasgele yönelmiş ve zayıf bağlı, tanecikli (granular) yapı oluşmaktadır. Bi-bazlı HT_c sistemlerde bu tür yapılaşmanın oluşması mikroyapının kötüleştiğinin ve aynı zamanda diğer fiziksel özelliklerin de bozulduğunun bir göstergesidir.

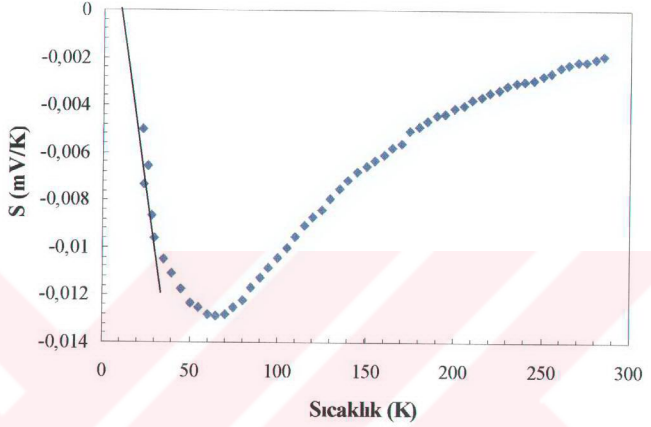


Şekil 5.36. $x=0.5$ Pr-katkılı numunenin 2500 büyütme ile alınmış taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı.

5.15. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ Sistemine Ait Termoelektrik Güç $S(T)$ Sonuçları

850⁰C' de 60 saat ısıtım işlemi görmüş $x=0.5$ Pr katkılı numunenin $S(T)$ eğrisi Şekil 5.37' de verilmiştir. Pr katkılması ile Bi-2223 sisteminde negatif termoelektrik güç elde edilmiştir. Mo katkılı sistemde olduğu gibi 300 K' den negatif pik sıcaklığı T_{pk} e

kadar termoelektrik güç hemen hemen lineer olarak azalmış ve 65 K' de negatif bir pik elde edildikten sonra termoelektrik güç sifıra yaklaşmıştır. Ancak, S ölçüm ünitesinin limitleri içerisinde (20 K) sifıra düşmemiştir. Bununla birlikte, noktalar sifıra extrapole edildiğinde yaklaşık 10 K civarında S' nin sifır olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 5.37. 850⁰C' de 60 saat ısı işlem görmüş x=0.5-Pr katkılı numunenin (S-T) grafiği.

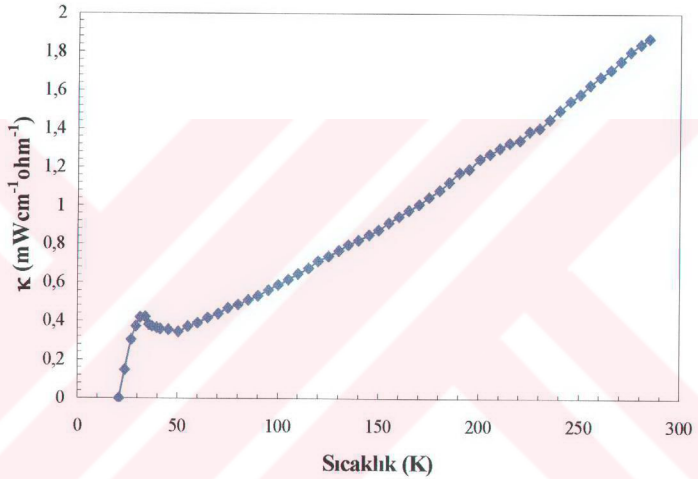
S(T)' nin negatif elde edilmesi gerçeğinden yola çıkarak Pr-katkılı sistemde baskın yük taşıyıcılarının elektronlar olduğu (n-tipi) belirlenmiştir. Ölçümler sonucu elde edilen negatif pik fononik ısı akımında ve bu nedenle de elektronlara aktarılan momentumda artma olması anlamına gelmektedir. Momentumdaki artış ise fonon-çekim (fonon-drag) etkisinin artmasına neden olur. Bu nedenle, hazırlanan Pr-katkılı sistemde elde edilen negatif pikin fonon-çekim etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.29. Pr-katkılı sistemde elde edilen T_{pik} değeri.

Katkılama (x)	T_{pik} (K)
0.5	65

5.16. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{10+\delta}$ Sistemine Ait Termal İletkenlik $\kappa(T)$ Sonuçları

$x=0.5$ -Pr katkılı Bi-2223 sisteminin $\kappa(T)$ eğrisi Şekil 5.38’ de verilmektedir. Mo ve Er katkılarının farklı olarak sisteme Pr katkılması yapıldığında biraz daha farklı bir $\kappa(T)$ eğrisi elde edilmiştir. Özellikle, T_c ’ nin hemen altında meydana gelen maksimum pik Mo ve Er-katkılamalarından daha düşük şiddette elde edilmekte ancak oda sıcaklığından T_c ’ ye kadar olan düşüş diğerlerine göre oldukça hızlı olmaktadır.



Şekil 5.38. 850⁰C’ de 240 saat ısıl işlem görmüş $x=0.5$ -Pr katkılı numunenin (κ -T) grafiği.

T_c ’ nin hemen altında elde edilen maksimum pik elektron-fonon saçılmasındaki azalmadan dolayı fonon ortalama serbest yolundaki artmayı göstermektedir. Bununla birlikte, maksimum pik büyüklüğünün Mo ve Er katkılarında elde edilen pikle kıyaslandığında daha küçük olması daha zayıf elektron-fonon çiftlenimi olduğu ve bu nedenle de daha kısa fonon ortalama serbest yolu elde edilmesi anlamına gelmektedir.

Pr’ un iyonik yarıçapının Cu’ a kıyasla daha büyük olması sonucu sistemde nokta kusurlarının (point defect) da oluştuğu düşünülmektedir. Bu tip kusurlar birer saçıcı gibi davranarak ilave bir elektron-fonon saçılması yaratabilmektedir. Bu da T_c civarında $\kappa(T)$ pikinin daha küçük oluşmasının sebeplerinden biridir.

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

6.1. Katkılamaların Termal Özelliklere Olan Etkisi

Cu yerine Mo, Er ve Pr-katkılamaları yapılmış Bi-2223 sistemine ait DTA incelemeleri aşağıdaki önemli sonuçları ortaya koymaktadır:

1.) Isıtma hızı düşükten yükseğe doğru artırıldığında ilk kristalleşme sıcaklığı, T_{x1} , yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaymaktadır. Bu durum sistemin çekirdeklenme oranı ile ilişkilidir. Isıtma hızı yavaş olduğunda çekirdeklenme için gerekli enerji aralığı daha uzun sürede geçileceğinden çekirdeklenme tesir kesiti de artacaktır. Böylece, kristalleşme için gerekli enerji aralığı daha düşük sıcaklıklarda elde edilecektir. Dolayısıyla bu durum cam-seramik sistemler için beklenen bir etkidir.

2.) Mo ve Er-katkılı sistemlerde düşük katkılama seviyelerinde 485 ile 540°C arasında çift ekzotermik pik elde edilmektedir. Suzuki vd. bu piklerden birincisinin direk olarak çekirdeklenmeye ve ikinci pikin ise Bi-2201 fazının oluşmaya başladığı sıcaklığa karşılık geldiğini önermektedir [215]. Bununla birlikte, elde edilen bulgular ilk ekzotermik aktivitenin çekirdeklenmenin desteklediği 1. kristalleşme sıcaklığına, T_{x1} , ve ikinci ekzotermik aktivitenin ise muhtemelen katkılama elementinin oluşturduğu safsızlık fazlarının oluşmaya başladığı sıcaklığa karşılık geldiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, Pr katkılaması yapıldığında Mo ve Er-katkılı kompozisyonlardan farklı olarak sistemde tek ekzotermik aktivite elde edilmiştir ve T_{x1} daha düşük sıcaklıklarda (462 ile 484°C arasında) oluşmuştur.

3.) Sistemde katkılama miktarı arttıkça katkı elementi yapı içerisindeki iyonların termal aktivitesini düşürmekte veya artırmaktadır. Kararlı durumdaki cam belli limitler içerisinde katıyı bünyesine kabul eder. Bu limitin dışında sistemin termodinamik olarak dengeye gelmesi daha yüksek/düşük sıcaklıklarda olabilir. Bu durum 1. kristalleşme sıcaklığının, T_{x1} , Mo ve Er-katkılaması için daha yüksek sıcaklıklarda ve Pr-katkılaması için ise daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiğinin bir sebebidir. Ayrıca, T_x ' lerde görülen artma katkılama miktarı ile numunedeki yüzey çekirdeklenmesinin zayıfladığını göstermektedir.

4.) Mo-katkılı sistemde 800°C ve Pr-katkılı sistemde ise 900°C'nin üzerinde çift endotermik aktivite elde edildi. Aktivitelerden birincisi, kısmi erimenin olduğu sıcaklığa karşılık gelmektedir, T_{endo} . Bu durum, sistemde yeni bir fazın oluşmaya başladığını ve

bu faz oluşurken de dışarı enerji (ısı) verildiğini ortaya koyar. İkinci aktivite ise materyalin kısmi olarak eridiği sıcaklığı, T_{KM} , göstermektedir.

Sistemde Mo konsantrasyonu arttıkça sistemin kısmi erime sıcaklığı, T_{KM} , düşük sıcaklık bölgesine doğru kaymıştır. Genel olarak, Bi-2223 fazı 820 ile 880⁰C' ler arasında dar bir sıcaklık bölgesinde elde edilmektedir. Bununla birlikte, katkı bileşiği MoO₃' ün erime sıcaklığı 795⁰C' dir. Mo katkılanması ile Mo kendi termal özelliklerini sisteme adapte etmekte ve sistemin erime sıcaklığı katkı ile sürekli olarak azalmaktadır. $x > 1.5$ olduğunda 810⁰C' ye kadar düşmektedir. Bu nedenle, 810⁰C civarında yapılan tavlamalarda numunelerde erime olduğu ve hiçbir süperiletken faz elde edilemeyeceği görülmüştür.

5.) Er' un erime sıcaklığının yüksek oluşu ($T_m = 1770^0C$) Er-katkılı sistemin 900⁰C' nin üzerindeki bir sıcaklıkta erimesine neden olmuştur. Er-katkılı sistemde olduğu gibi Pr-katkılanmasında da erime sıcaklığı 900⁰C' nin üzerinde elde edilmiştir.

Sonuç olarak Bi-2223 cam-seramik sistemine eğer Er ve Pr katılacaksa;

- i) Erime sıcaklığı yükselecektir. Buna bağlı olarak ısı işleminin daha yüksek sıcaklıklarda yapılması gerekmektedir.
- ii) Mo-katkılanması yapılması durumunda ise erime sıcaklığı düşmektedir. Buna paralel olarak ısı işlem sıcaklığının 820-840⁰C arasında seçilmesi gerekmektedir.

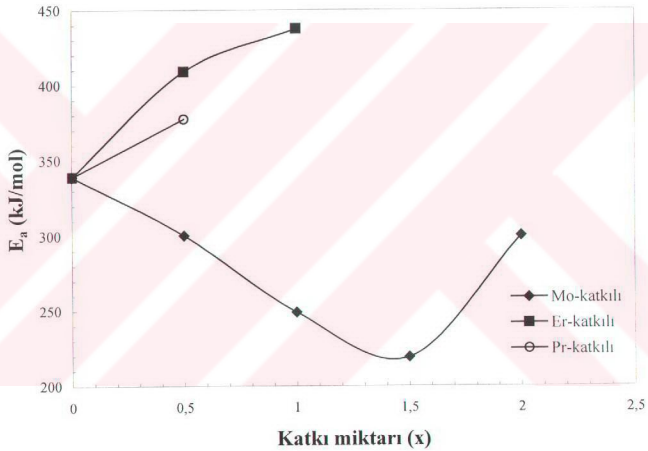
Çizelge 6.1. Mo, Er ve Pr-katkılı Bi-2223 sistemi için hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Süperiletken Sistem	Katkı oranı (x)	Augis-Bennett Modeli (kJ/mol)	Kissinger Modeli (kJ/mol)	
Bi-2223 katkısız	0.0	339.18	336.46	
	0.5	300.34	297.57	
	1.0	249.13	245.95	
	Mo-katkılı	1.5	219.23	216.04
		2.0	300,10	296,71
Er-katkılı	0.5	409.02	406.02	
	1.0	437.46	434.37	
Pr-katkılı	0.5	377.37	374.75	

Cam-seramik metodu ile hazırlanan kompozisyonların kristalleşme için aktivasyon enerjileri 4 farklı düzgün ısıtma hızı kullanılarak Augis-Bennett ve Kissinger

Metotları ile hesaplandı. Hesaplanan aktivasyon enerjilerinin katkı miktarı ile değişimi Çizelge 6.1 ve Şekil 6.1.'de gösterilmektedir.

Şekil 6.1.'den görülebileceği gibi $x=1.5$ Mo- katkılmasına kadar aktivasyon enerjisi lineer olarak azalmaktadır. Fakat, $x=2.0$ olduğunda aktivasyon enerjisinde ~ 80 kJ/mol' lük bir artma olmuştur. Bilindiği gibi cam-seramik sistemlerde kristalleşme aktivasyon enerjisinin azalan bir trend göstermesi yapının termodinamik olarak daha kararlı bir hale gelmesini sağlar. Bu da kristal fazların farklı formatlarda (yeterince iyonik difüzyonun sağlanamaması durumunda) oluşması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla bu bulgular ışığında Mo' in süperiletken faz oluşumuna pozitif yönde bir katkı sağlayamayacağı açıkça ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.1. Mo ve Er ve Pr- katkılı sistemlerde E_a 'nın katkı miktarına (x) göre değişimi.

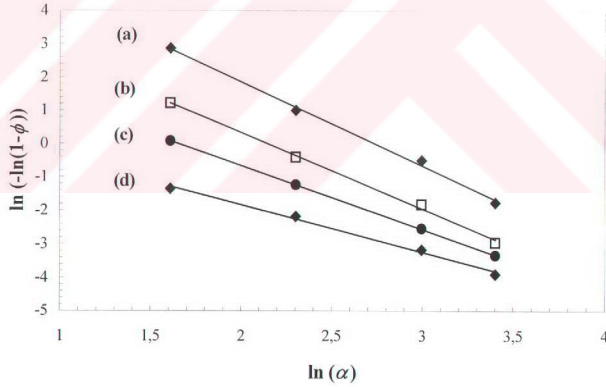
Er- katkılı sistemde ise katkılama ile aktivasyon enerjisinde ~ 98 kJ/mol' lük ve Pr- katkılmasında ise ~ 38 kJ/mol' lük artma olmuştur, Şekil 6.1. Bu durum Er ve Pr' nin yüzey kristalleşmesini artırdığını ve daha kararlı sistemler oluşturduklarını, ayrıca aktivasyon enerjisindeki artma ile de kristallerin yüksek viskoziteli süper soğutulmuş sıvı içinde büyüdüğünü de ortaya koymaktadır. Ancak, düşük sıcaklıklarda oluşan safsızlık fazlarının yapı içerisinde dağılamaması hatta 800°C civarında ara yüzeylerde kendilerinden daha geniş yüzeyli kristaller tarafından izole edilmeleri sonucunda

beklenen süperiletken fazların da tam olarak oluşumlarını tamamlayamalarına sebep oldukları kabul edilmektedir.

DTA ve DSC ölçümleri kristalleşme için aktivasyon enerjisini hesaplamakta kullanıldığı gibi Avrami parametresini hesaplamak için de kullanılmaktadır. Hesaplanan Avrami parametresinin, n , değeri hazırlanan numunede oluşan kristal geometrisi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Avrami parametresi, n , Ozawa denklemi kullanılarak belirlenir [241]:

$$\frac{d[\ln(-\ln(1-\phi))]}{d(\ln \alpha)} = -n \quad (6.1)$$

burada, ϕ değeri; bir T sıcaklığında kristalleşme pikinin kısmi alanının kristalleşme ekzotermünün toplam alanına oranı ile hesaplanır ve α ; ısıtma hızıdır. $\ln(-\ln(1-\phi))$ ' nin $\ln \alpha$ ' ya göre grafiği lineer bir doğru olur. Bu doğrunun eğimi ise n parametresini verir. Şekil 6.2 Mo-katkılı sistemde $\ln(-\ln(1-\phi))$ ' nin $\ln \alpha$ ' ya göre grafiğini göstermektedir.



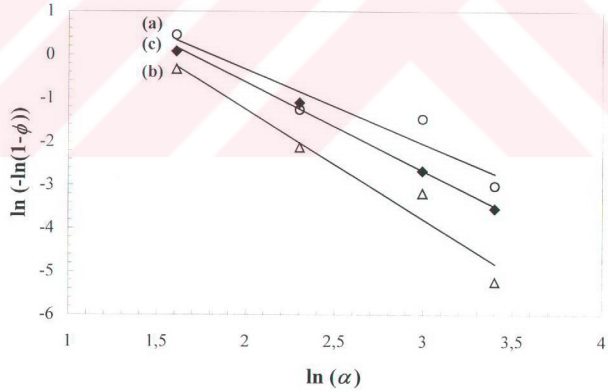
Şekil 6.2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$ sisteminde $\ln \alpha$ ' ya karşı $\ln(-\ln(1-\phi))$ grafiği; a) $x=0.5$, b) $x=1.0$, c) $x=1.5$ ve d) $x=2.0$ numuneleri.

Katkılama yapılmış numunelerin DTA verileri kullanılarak hesaplanan Avrami parametresi, n , değerleri Çizelge 6.2.' de verilmektedir. Mo-katkılı sistemde n değeri katkılama seviyesinin artması ile 2.53' den 1.47' ye azalmıştır. Elde edilen n değerine göre düşük katkılama seviyesinde numunede çekirdeklenme ve 3-boyutta parabolik

büyüme eş zamanlı olarak meydana gelmektedir. Buna karşın, katkılama seviyesi arttığında ise konvansiyonel cam sistemlerinde (özellikle silikatlı) olduğu gibi hesaplanan n değeri belli sayıda çekirdekler üzerinde 3-boyutta parabolik büyüme olmasına karşılık gelir. Hesaplanan Avrami parametreleri bu durumda daha önce XRD ve SEM kesimlerinde bahsedilen kristal büyümesini tam olarak teyit etmiştir.

Çizelge 6.2. Cu-yerine katkı yapılmış Bi-2223 sistemde Avrami parametresi, n .

Süperiletken Sistem	Katkı oranı (x)	Avrami Parametresi, n
Mo-katkılı	0.5	2.53
	1.0	2.24
	1.5	1.99
	2.0	1.47
Er-katkılı	0.5	2.54
	1.0	1.71
Pr-katkılı	0.5	2,04



Şekil 6.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x)\text{O}_{10+\delta}$ ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Pr}_x)\text{O}_{10+\delta}$ sisteminde $\ln\alpha'$ ya karşı $\ln(-\ln(1-\phi))$ grafiği; a) $x=0.5$ -Er, b) $x=1.0$ -Er ve c) $x=0.5$ -Pr numuneleri.

Şekil 6.3 Er ve Pr-katkılı Bi-2223 sisteminde $\ln\alpha'$ ya karşı $\ln(-\ln(1-\phi))$ grafiğini göstermektedir. Er-katkılanması yapıldığında $x=0.5$ için $n=2.54$ bulunmuştur, Çizelge

6.2. Bu katkılamada düşük konsantrasyonda Mo içeren sistemde olduğu gibi eş zamanlı çekirdeklenme ve 3-boyutta parabolik büyüme meydana gelmektedir. Bununla birlikte, $x=1.0$ olduğunda n hızlı şekilde 1.71' e düşmektedir. Bu ise sistemde çekirdeklenme olmadığını veya çekirdek büyüklüklerinin birkaç atomik boyuttan öteye gitmediğini ve sadece 3-boyutta parabolik büyüme olduğunu göstermektedir.

Aslında Er oksit bileşiği erimesi çok zor olan bir elementtir (infusible). Materyal eritildiğinde Er yapıda erimeyerek kristal halde zaten kalmaktadır (Bakınız XRD sonuçları). Böylece, hazırlanan cam sistem ısıtma işlemine tabi tutulduğunda zaten var olan çekirdekler yeni çekirdek oluşumuna fırsat vermeden mevcut çekirdekler etrafında kristal büyümesi olmaktadır. Bu durumda safsızlık fazlarının yapıya difüz olması yerine yer yer kümeleşmesi anlamına gelmektedir.

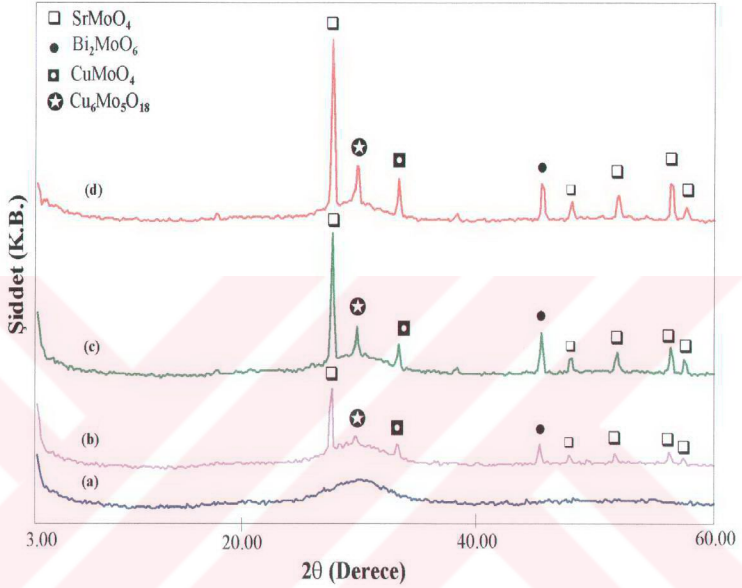
Pr katkılaması durumunda n , 2.04 olarak elde edildi. Avrami parametresinin bu değeri sistemde Er-katkılı sistemde olduğu gibi Pr katkılamasında da sadece 3 boyutta parabolik büyümeye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Çekirdeklenme basamağının atlanarak direk kristalleşen bir çok silikatlı cam-seramik sistemler mevcuttur. Ancak, literatürde ilk kez bu çalışmada BSCCO cam-seramik sistemi içerisinde böyle bir durumla karşılaşılmaktadır.

6.2. Katkılamaların Cam Oluşumuna Olan Etkisi

Bi-2223 sisteminde Cu yerine yapılan Mo katkılanması camlaşma üzerinde olumsuz bir etki yaratmaktadır. Her ne kadar $x=0.5$ için tamamen amorf malzeme elde edilse de $x>0.5$ için amorf malzemelerin temel karakteristiği olan $2\theta \approx 30^\circ$ civarındaki geniş pikin üzerinde ve özellikle 40° den sonra kristal piklerin oluştuğu görülmektedir, Şekil 6.4. Özellikle, katkılama seviyesinin artması ile safsızlıklara ait piklerin şiddetlerinde önemli miktarda artış olmuş ve yapıdaki safsızlıklar SrMoO_4 , CuMoO_4 , $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$, Bi_2MoO_6 olarak belirlenmiştir.

Bu fazların ortaya çıkması yapı içinde ara yere giren molibden iyonlarının çevredeki oksijen iyonları üzerinde yüksek dereceden düzenleme (ordering) etkisi yaratmaya çalışacağından molibdence zengin fazların amorf yapıdan kolayca ayrılabilir olmaları ile ilişkilendirilebilir. Molibdenin cam içinde çözünürlüğü çok yüksek değildir ancak %3 veya 4 civarında katkı yapıldığında cam içerisinde çözünürler. Ayrıca, çok yüksek sıcaklıklarda ($1600-1700^\circ\text{C}$) cam eriyiğinde çözünürlükler olduklarından belli türdeki cam kompozisyonları için eriyiğin soğutulması

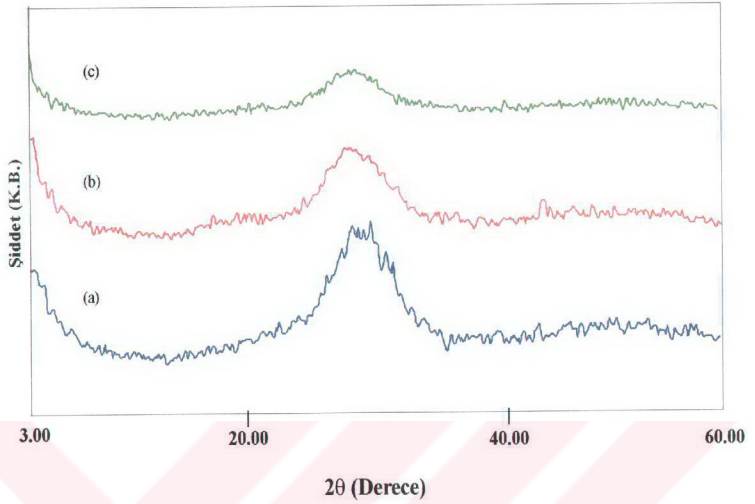
süresince çözülmüş olarak kalabilirler. Bu oksitleri içeren camların yeniden ısıtılması sırasında belli sıcaklıklarda kristal embriyolarının oluşmasına neden olurlar. Ancak, Bi-2223 sistemi için böyle bir durumun olmadığını ortaya çıkarılmıştır.



Şekil 6.4. Mo katkılanması ile elde edilen camların XRD grafikleri; a) $x=0.5$ numunesi, b) $x=1.0$ numunesi, c) $x=1.5$ numunesi ve d) $x=2.0$ numunesi.

Er ve Pr katkılanmaları ile cam numunelerde herhangi bir istenmeyen kristalleşme (solidification) oluşmadı. Her iki sistemde elde edilen cam numunelerde $2\theta \approx 30^\circ$ civarında geniş bir pik meydana geldi, Şekil 6.5. Bu durum, Er ve Pr katkılanmaları ile cam numunelerde uzun düzende herhangi bir atomik düzenleme ve 3-boyutta periyodiklik olmadığını göstermektedir.

Bununla birlikte, Er katkılı sistemde atomik konsantrasyon bazında limitin $x=1.0$ ve Pr katkılanması için ise $x=0.5$ olmaktadır ve buradan sonraki katkılanma seviyelerinde cam malzeme elde edilememiştir. Bunun sonucu olarak ta Bi-2223 sistemi için Er' un çözülebilirlik limitinin %30 ve Pr' un çözülebilirlik limitinin de %16 olacağı kesin olarak ortaya çıkarılmıştır.



Şekil 6.5. Er ve Pr-katkılamaları ile elde edilen camların XRD grafikleri; a) $x=0.5$ -Er, b) $x=1.0$ -Er ve c) $x=0.5$ -Pr numunesi.

6.3. Katkılamaların Yapısal Özelliklere Olan Etkisi

Bi-2223 sisteminde Cu yerine yapılan Mo-katkılaması ile çok fazlı bir yapı elde edilmektedir. Bunun sebebi daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi ilk kristalleşme süresince oluşan safsızlık fazlarının tüm ısıtma işlem kombinasyonlarına rağmen (Bi-2223 sistemi için mümkün olan) genel yapı (matrix) içerisinde tam olarak iyonik difüzyonun gerçekleşmemesidir. Bu nedenle, Bi-2223 olarak hazırlanan sistemde ana faz Bi-2212 ($n=2$) süperiletken fazı olmakla birlikte Bi-2223 ($n=3$) süperiletken fazı ile $Cu_3Mo_2O_9$ ve $Bi_{0.27}Mo_{0.12}O_3$ gibi safsızlık fazları da aynı anda bulunmaktadır. Katkılama miktarı arttıkça özellikle safsızlık fazlarının pik şiddetlerinde artma olduğu da görülmektedir. Sonuç olarak Bi-2223 sisteminde Mo katkısının ana matrisi tek faz Bi-2223 olacak şekilde destekleyemeyeceği ortaya çıkarılmıştır.

Mo-katkılaması ile kristal simetride değişiklik olmamış ve simetri tetragonal olarak elde edilmiştir, Çizelge 6.3. Bununla birlikte, kristal hücre parametreleri $a(=b)$ -ekseninde açılma ve c -ekseninde daralma olduğu belirlenmiştir. Aslında bu beklenen bir durumdur. Çünkü, Cu +2 değerlikte olduğundan +2' den büyük değerlikteki katkılamalarda ve oksijen ortamında yapılan tavlamalarda yapıya fazladan oksijen

atomları girecektir. Ekstra oksijen atomlarının ise BSCCO sisteminde büyük olasılıkla Bi-O tabakalarına yerleştikleri bilinen bir durumdur. Tabakalara böyle fazladan oksijen atomlarının yerleşmesi Bi-O tabakasının a(=b)- eksenini açacaktır. Ayrıca, Bi iyonları Cu-O tabakası ile aynı oksijen atomunu paylaşacağından ve Cu-O bandı katı (rigid) yapıda olduğundan Bi-O düzleminde Cu-O uzunluğunun kısalması ile bozulan kristal yapıya uymak için de bir uzamanın olması kaçınılmazdır. Böylece, a- ekseninde de bir artma meydana gelecektir.

Çizelge 6.3. Cu yerine Mo katkılı Bi-2223 sisteminde kristal hücre parametrelerinin değişimi.

<i>Mo oranı (x)</i>	<i>Simetri</i>	<i>Kristal Hücre Parametreleri</i>		
		<i>a (Å)</i>	<i>b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>
0.0	Tetragonal	5.4012	5.4012	37.1100
0.5	Tetragonal	5.4030	5.4030	30.9829
1.0	Tetragonal	5.4192	5.4192	30.7671
1.5	Tetragonal	7.3620	7.3620	30.3011

c-eksenindeki azalma birkaç nedenden dolayı kaynaklanabilir. Birincisi, yukarıda da belirtildiği gibi sisteme yüksek değerlikli katyon katkılanması yapıldığında sistemdeki oksijen miktarı doğal olarak artmaktadır. Bu durumda fazla oksijenler Bi-O tabakalarına yerleşirler. Bi-O tabakaları arasındaki fazla oksijen net pozitif yükte ve Bi-O tabakaları arasındaki itmede azalmaya neden olur. Böylece, SrO-BiO-BiO-SrO katmanları arası uzaklık büzülür ve c-ekseninde bir kısalma meydana gelir [190]. İkincisi, Mo⁺⁶'nin iyonik yarıçapı 0.62 Å ve Cu⁺²'nin iyonik yarıçapı ise 0.72 Å' dur. Sistemde Mo' nin değerliğinin +6 olarak kaldığı düşünülürse Mo⁺⁶, Cu⁺², den daha küçük iyonik yarıçapa sahip olacaktır. Mo' nin Cu yerine geçtiği düşünülürse bağ koordinasyonunda bir bozulma olacaktır ve bu bozulma da c-eksenindeki kısalma olarak karşımıza çıkacaktır.

Cu yerine Er katkılanması ile n=3 fazından n=2 fazına bir geçiş meydana gelmektedir. Mo katkılanmasında olduğu gibi yine çok fazlı bir sistem elde edilmiştir. Sistemin kristal simetrisi tetragonal olmasına rağmen birim hücre parametreleri olan a(=b)-ekseninde artma, c-ekseninde de bir daralma olduğu bulunmuştur. Çizelge 6.4. Er⁺³'ün Bi-2223 sistemine katılmasının yapıda bir bozulmaya (distortion) neden olduğu açıkça görülmektedir. Bu durumun da Cu-O band uzunluğu üzerinde etkili olduğu ve c-

ekseninde de kısalmanın meydana geldiği kabul edilmiştir. a-eksenindeki açılmanın muhtemel sebebi ise Er' un Bi-O ara düzlemlerinde Bi-O-Er-O şeklinde bir düzen meydana getirmesine bağlanmaktadır. Benzer sonuçlar Tl-bazlı sistemde Er katkılması ile Abou-Aly vd. tarafından da elde edilmiştir [242].

Çizelge 6.4. Cu yerine Er katkılı Bi-2223 sisteminde kristal hücre parametrelerinin değişimi.

<i>Er oranı (x)</i>	<i>Simetri</i>	<i>Kristal Hücre Parametreleri</i>		
		<i>a (Å)</i>	<i>b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>
0.0	Tetragonal	5.4012	5.4012	37.110
0.5	Tetragonal	5.4304	5.4304	31.8545
1.0	Tetragonal	5.8230	5.8230	31.5132

$x=0.5$ -Pr katkılması yapıldığında ana faz Bi-2201 olarak elde edilmektedir. Bu durum Bi-2223 kristal yapısının tamamen deforme olduğu ve kompleks bir dokunun meydana geldiğini açıkça ortaya koymaktadır.

Kristal simetri Pr katkılması ile yine tetragonal olarak elde edildi. Hesaplamalar sonucunda a(=b)- eksenini hemen hemen aynı kalırken c- ekseninde bir kısalmanın meydana geldiği bulunmuştur, Çizelge 6.5. c-eksenindeki azalma Pr' nin iyonik yarıçapının ($r^{Pr^{+3}}=1.013 \text{ Å}$ ve/veya $r^{Pr^{+4}}=0.90 \text{ Å}$) Cu' inkinden ($r^{Cu^{+2}}=0.72 \text{ Å}$) büyük olmasından kaynaklanacağı gibi Bi-O tabakalarına yerleşen fazla oksijenden dolayı da olabilir. Özellikle, yüksek değeriğe sahip Pr-katkılması ile Bi-O tabakalarına yerleşen fazla oksijen c-ekseninde belirgin bir azalmaya rahatlıkla sebep olabilmektedir.

Çizelge 6.5. Cu yerine Pr katkılı Bi-2223 sisteminde kristal hücre parametrelerinin değişimi.

<i>Pr oranı (x)</i>	<i>Simetri</i>	<i>Kristal Hücre Parametreleri</i>		
		<i>a (Å)</i>	<i>b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>
0.0	Tetragonal	5.4012	5.4012	37.1100
0.5	Tetragonal	5.3990	5.3990	31.3011

6.4. Katkılamaların Mikroyapısal Özelliklere Olan Etkisi

Mo-katkılı sistemde yapıda iğne şeklindeki kristalleşmenin oluştuğu görüldü. Mikroyapıda bu tür bir morfolojinin meydana gelmesi çekirdeklenme merkezlerinden düşük boyutlu kristal büyümesi olduğunu göstermektedir. Bölüm 6.1' de Avrami parametresi Mo-katkılaması için $1.5 < n < 2.5$ arasında elde edilmişti. Sistemde bu tip bir yapının oluşması Avrami parametresinin de düşük değerde elde edilmesine sebep olmaktadır.

Er-katkılı sistemde mikroyapıda rasgele yönelmiş yapraklı Bi-2212 türü bir yapılanma meydana gelmiştir. Bu tip bir yapılanma kristalografik olarak rasgele yönelmeyi tanımladığı için ve akım taşıma karakteristiğini negatif yönde etkilediğinden tercih edilen bir yapılanma türü değildir. Bununla birlikte, yüzeyde erime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda O_2 ortamında yapılan tavlamalarda (optimum ısıtma işlemleri) whiskerlerin oluştuğu görüldü. $x=1.0$ olduğunda da bu whiskerlerin büyüklüğünde artma olduğu gözlemlendi. BSCCO sisteminde whiskerlerin tek kristal formatında büyüdüğü ancak özel şartlarda ortaya çıktığı bilinmektedir. Dolayısıyla, bu tip bir yapılanma bizi oldukça şaşırtmıştır. Ancak, bu konu detaylıca irdelendiğinde oluşan tek kristal whiskerlerin büyük bir yaklaşıklıkla Bi-2212 fazına sahip olduğu ve oluşurken de (büyürken) yapıdan kendisine gerekli olan enerjiyi toplayarak oluşması sonucu yüzeyin hemen altında da normal Bi-2223 stokiometrisinden farklı (off-stoichiometric) bir faz kümesinin oluşmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

Pr-katkılı sistemde farklı büyüklüklerde, rasgele yönelmiş ve zayıf bağlı taneçikli (granular) yapı oluşmuştur. BSCCO sisteminde bu oluşum tamamen dejenerasyon olmuş faz yapılanmasını temsil etmektedir. Dolayısıyla $x=0.5$ kadarlık Pr-katkılamasının bile BSCCO'yu dejenerasyon ettiği bulunmuştur.

6.5. Katkılamaların Elektriksel Özelliklere Olan Etkisi

Mo ve Er katkılı sistemde bütün katkılama seviyelerinde oda sıcaklığından başlayarak geçiş sıcaklığına, T_c , kadar bir metalik davranış olduğu görüldü. Normal durum direncindeki bu lineer değişim sistemde oluşan dirençten elektron-fonon saçılmasının sorumlu olduğunu göstermektedir.

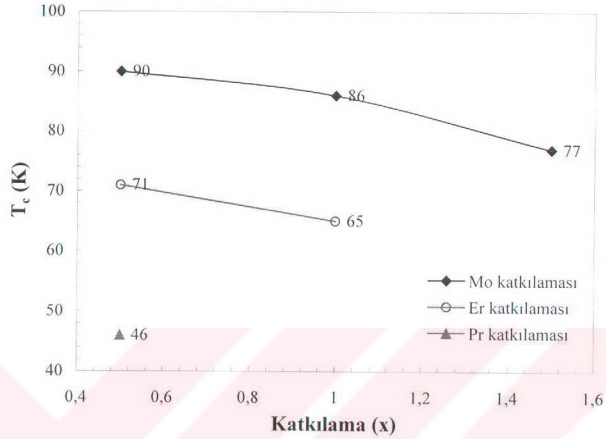
Pr-katkılı sistemde ise T_c geçiş sıcaklığına kadar yarıiletken davranış olduğu gözlemlendi. Bu yarıiletken davranış sıcaklık azaldıkça katkılama ile yapıda oluşan

bozulma (disorder) ve materyalin tanecikli yapısından dolayı yük taşıyıcılarının lokalize olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, ısıtım süresinin uzatılması ile normal durum direncinde düşme olmaktadır. Dirençteki bu azalma lokalize durumların zayıfladığının bir işaretidir.

Bu çalışmada sisteme yapılan katkılarla ile geçiş sıcaklığı T_c ' de gözle görülür bir azalma olmaktadır, Şekil 6.6. T_c ' de görülen bu azalmanın sebepleri şu şekilde sıralanabilir:

- 1.) Farklı oksijen içeriğinden dolayı sistemin örgü yapısında bozulma olabilir ve bu nedenle de Cu-O düzlemlerindeki taşıyıcı dağılımında değişimler olur. Çünkü, oksijen atomları yapıya O^{2-} formunda girmektedir. Böylece, Cu-O düzlemlerinin yapısında büyüme olacaktır ve bundan dolayı elektron-fonon çiftini bir arada tutan etkin kuvvette de azalma meydana gelir. Bu da T_c ' de doğal olarak bir azalma ortaya çıkarır.
- 2.) Sistemdeki Cu miktarı azaldığında Cooper çiftlerinin etkin kütlesi de azalır. Bunun sonucu olarak kritik sıcaklıkta azalma meydana gelir.
- 3.) Katkıyla ile Cu ve O konumlarında oluşan düzensizlikler de-pairing şartlarını etkiler. Yapısal bozukluklar CuO_2 düzlemlerinde de-pairing merkezleri olarak hareket ederler. Bu da kritik sıcaklıktaki azalmanın nedenlerinden birisidir.
- 4.) Bi-bazlı süperiletken ailesi Cu-O düzlemlerindeki hole konsantrasyonuna son derece bağlıdır. $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ $n=1$ ve $n=2$ için overdoped bölgesinde bulunurken $n=3$ için hole konsantrasyonu optimum seviyededir. Bi-2223 sistemi için sistemdeki CuO düzlemi başına hole konsantrasyonu 0.16 civarında bulunurken Bi-2212 sistemi için 0.18 ile 0.22 arasında bulunmaktadır. Böylece, yapı içerisinde Mo (+6), Er (+3) ve Pr (+3 veya +4) değerlikte kaldıkları kabul edilirse Cu(+2) yerine yapılan katkıyla ile yapıya fazladan yükler transfer olmaktadır. Bu da sistemin elektronik konfigürasyonunu bozmaktadır. Elektron sayısında meydana gelen artmaya paralel olarak sistemdeki hole sayısında artma olur. Hole konsantrasyonundaki bu artma geçiş sıcaklığında azalmaya neden olmaktadır.
- 5.) Hazırlanan bütün sistemlerde katkıyla ile normal durum direncinde artma olmaktadır. Bu artma katkı-O-Cu veya katkı-O- katkı gibi yeni safsızlık bantlarının oluşmasından dolayı kaynaklanabilir. Bu türden safsızlık bantlarının oluşması, yapıda bir bozulmaya ve böylece yeni safsızlık saçılmalarına (impurity scattering) neden olur. Yapıda bu türden saçılmaların olması T_c ' de azalmaya götürür [75].
- 6.) XRD sonuçlarında da belirtildiği gibi kristal yapı çok fazlı olarak elde edildi. Bu durumda Mo, Er ve Pr' ye bağlı safsızlık fazlarının tanecik ara yüzeyinde (grain-

interface) büyümesi tanecikler arası bağlantıları koparmakta ve tanecikler arası yollarda ilerleyen süperakım için bir bariyer oluşturmaktadır. Böylece, T_c ' de azalma olacaktır.



Şekil 6.6. Hazırlanan örneklerde katkılama ile T_c ' nin değişimi.

7.) Sisteme katkılama yapıldığında Sun vd. göre [193] lokal süperiletkenlik bozulur ve iki CuO_2 tabakası arasındaki bağlanma rasgele dağılmış katkı iyonlarından dolayı zarar görür. O zaman katkılamalardan dolayı etkin süperiletken bölge önemli ölçüde küçülür. Bu da T_c ' de azalmaya yol açar.

6.6. Katkılamaların Termoelektrik Güce (S(T)) Olan Etkisi

Bi-2223 sisteminde Cu yerine yapılan katkılamalar ilginç termoelektrik güç özellikleri ortaya koydu. Mo ve Pr katkılamaları yapıldığında negatif termoelektrik güç elde edildi. Bu da sistemde elektronların baskın olduğu (n-tipi) bir iletkenlik olduğunu gösterir. Elektronların hareketliliğinin (mobilitilerinin) enerjiye bağlılığı hollerinkinden daha fazla olduğu için Mo^{+6} ve $\text{Pr}^{+3,+4}$ katkılı sistemde elektronların S(T)' ye katkısı daha fazla olmaktadır. Oda sıcaklığından başlayarak T_{pik} ' e kadar termoelektrik güç negatif bölgede hemen hemen lineer olarak arttı. T_{pik} ' de negatif bir pik oluştuğundan sonra sıcaklığın daha da azalması ile S(T) sıfıra düştü. Elde edilen negatif pik değerlerinin katkılama ile daha büyük değerlere yaklaşması fononik ısı akımında ve bu nedenle elektronlara aktarılan momentumda artma olması anlamına gelecektir. Böylece, artan

bir fonon-çekim (fonon-drag) etkisi elde edilir. Özellikle, Mo-katkılı sistemde Mo konsantrasyonunun artması ile negatif pikin daha büyük olması aynı zamanda fonon ortalama serbest yolunda azalma olacağını ortaya çıkarmaktadır. Fonon-çekim etkisi genellikle termoelektrik gücün işaretini değiştirmez. Bununla birlikte, fonon-çekim katkısının Fermi yüzeyinin topolojisine ve farklı işaretli taşıyıcıların iletme olan katkılarına bağlı olarak difüzyon termoelektrik güç ile aynı işaretli olmasının gerekmediği Uher vd. tarafından da açıkça belirtilmiştir [56].

Mo ve Pr-katkılı sistemlerinden farklı olarak Er-katkılı numunelerde pozitif termoelektrik güç elde edilmiştir. Pozitif termoelektrik güç elde edilmesi sistemde hollerin baskın olduğu (p-tipi) bir iletkenlik olduğunu göstermektedir. Cu-O düzlemlerine Er^{+3} ün katkılanması yük taşıyıcıları tarafından hissedilir bir potansiyel oluşmasına neden olur. Er-konsantrasyonunun artması ile yapıdaki bozulmadan (disorder) dolayı iletim bandından hollerin ayrılması beklenir. Bu da bizi pozitif bir termoelektrik güce götürmektedir.

S(T) grafiğinde 300 K civarında gözlenen şiddetli düşmeden sonra ~270 ile 80-70 K arasında S(T) lineer olarak azalmıştır. Oda sıcaklığında S(T)' nin değeri sistemde saf süperiletken fazların bulunmamasından ve safsızlık fazlarının yoğun olmasından dolayı çok yüksektir. T_{pk} ' den hemen sonra S(T) sıfıra düşmektedir. Lineer davranıştan olan bu sapma fonon-çekim (fonon-drag) etkisinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, hazırlanan bütün sistemlerde T_{pk} ' den hemen sonra S(T)' nin sıfıra düştüğü görülmüştür. Süperiletken durumda oluşan çiftler (hole veya elektron çiftleri) termoelektrik voltajı keserler. Çünkü, oluşan çiftler artık ısı akımı taşımazlar. Bundan dolayı, S aniden sıfıra düşer. Bununla birlikte, S(T)' de elde edilen bu ani düşme Aliev vd. tarafından sistemde oluşan ilave bir para-iletkenlik olarak yorumlanmıştır [60].

Özellikle aşırı hole konsantrasyonu içeren (overdoped) HT_c süperiletkenlerde termoelektrik güç denklem (2.7) ile verilen Mott formülüne göre sıcaklıkla orantılıdır. Bununla birlikte, T_c civarında S-T grafiğinin eğiminde değişme olur. Bu durum Kaiser' e göre elektron (veya hole)-fonon etkileşmesinin artmasına karşılık gelmektedir [243]. Eğer sistemde oluşacak bozulma (disorder) termoelektrik güce olan fonon-çekim katkısını bastırarak kadar büyük ise elektron-fonon etkileşmesinin etkisi sistemde artar. Bunun sonucunda T_c civarında S(T)' de bir artma meydana gelir [244].

Er-katkılı sistemde her iki katkılama seviyesinde de benzer S(T) grafiği elde edildi. Bununla birlikte, S(T)' nin büyüklüğünün katkılama ile arttığı görüldü. Bu artma Cu^{+2} in (+2) yerine katkılanan Er^{+3} un +3 değerlikte olmasından dolayı elektronlar

tarafından daha fazla bandın doldurulmasından (band filling) kaynaklanmaktadır. Elde edilen (S-T) eğrileri tek kristallerin S(T) grafiklerine de oldukça benzemektedir [170,240]. Numunelerin yüzeylerinde oluşan wishkerlerin Bi-2212 tek kristal özelliği gösterdiği düşünülürse bu bulgunun normal olacağı kanaati ortaya çıkmaktadır.

Fonon-çekim (fonon-drag) termoelektrik gücünün (S_g) hangi sıcaklıktan başladığı (S-T) verilerinden yararlanarak hesaplanabilir. Toplam termoelektrik gücün

$$S = S_d + S_g = a_e C_e + a_g C_g = AT + BT^3 \quad (2.13)$$

ile ifade edildiği 2. bölümde verilmişti. Bu denklem aynı zamanda

$$\frac{S}{T} = A + BT^2$$

şeklinde de yazılabilir. Bu denklem kullanılarak çizilecek ($S/T-T^2$) grafiğindeki lineer kısım difüzyon termoelektrik güç (S_d) katkısını göstermektedir. Lineerlikten sapma ile fonon çekim (fonon-drag) termoelektrik gücünün hangi sıcaklıkta başladığı bulunabilir.

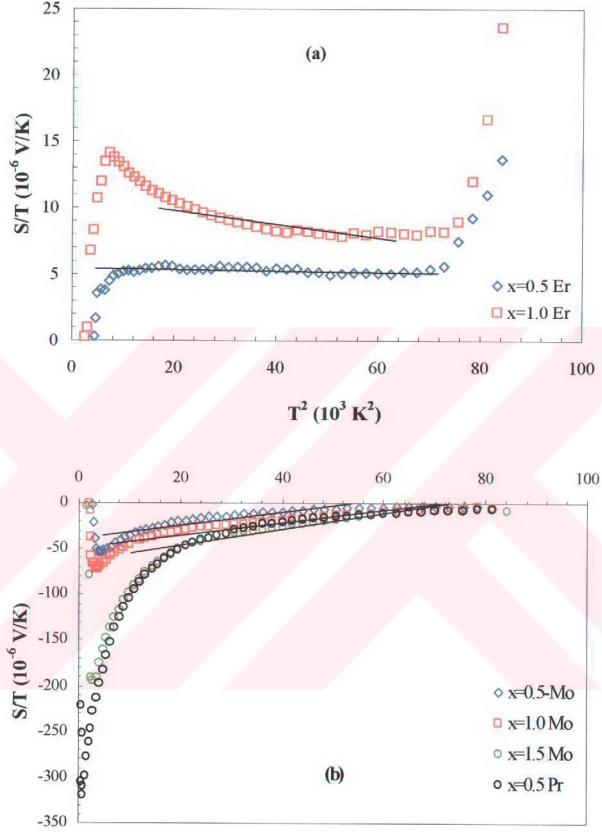
Mo, Er ve Pr-katkılı sistemlerde (S/T , T^2) grafikleri Şekil 6.7. a ve b' de gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlar ise Çizelge 6.6' da verilmektedir.

Çizelge 6.6. Katkılama ile fonon-çekim sıcaklığının değişimi.

Süperiletken Sistem	Katkı (x)	T_g (K)
Mo-katkılı	0.5	155
	1.0	150
	1.5	145
Er-katkılı	0.5	105
	1.0	85
Pr-katkılı	0.5	160

Mo katkılı sistemde Mo-konsantrasyonu arttıkça fonon-çekim etkisinin başladığı sıcaklık 155 K' den yaklaşık 10 K' lik bir azalma ile 145 K' ne düşmektedir. Çizelge 6.6. Bununla birlikte, sisteme Er-katkısı yapıldığında fonon-çekim etkisi $x=0.5$ için 105 K' de başlarken $x=1.0$ için 20 K' lik azalma ile 85 K' de başlamaktadır. Bu durum Er

katkısı ile fonon-çekim etkisinin daha düşük sıcaklıklarda başladığını göstermektedir. Pr-katkılı sistemde ise lineerlikten ayrılma 160 K' civarlarında başlamıştır.



Şekil 6.7. (a) Er-katkılı ve (b) Mo ve Pr-katkılı sistemlerin ($S/T-T^2$) grafikleri.

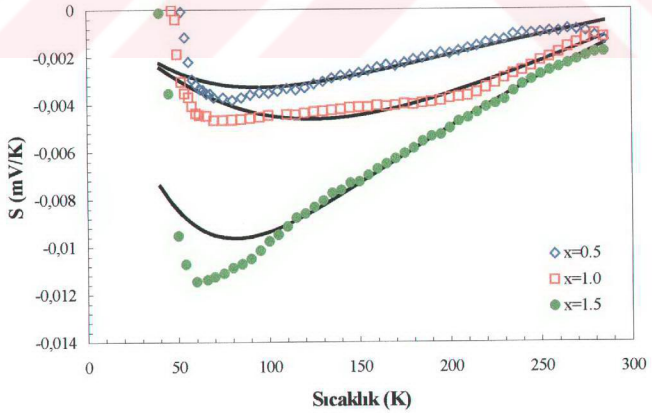
Termoelektrik güç sonuçları Lineer terimli çift band modeli ve Xin' in çift band modelleri kullanılarak analiz edildi. Bölüm 2.5.2.1' de bahsedildiği gibi termoelektrik güç sonuçları üzerine Forro vd. [80] tarafından önerilen Lineer Terimli Çift Band Modeli' ne göre yapılan analizlerde edilen grafikler Şekil 6.8.' de ve eğri uyarlama (curve fitting) parametreleri ise Çizelge 6.7.' de verilmektedir.

Çizelge 6.7. Mo katkıli sistemde Lineer terimli çift band modeli (Bölüm 2.5.2.1) kullanılarak elde edilen katsayılar.

Katkı (x)	A (mV)	B (K)	α (mV/K ²)	E_0-E_f (K)	γ (K)
0.5	-0.93205	113.742	8.05827×10^{-6}	-5.41	206.23
1.0	-2.65136	177.058	1.95608×10^{-5}	-15.4	320.78
1.5	-2.07614	92.8121	1.80099×10^{-5}	-12.0	167.91

Bölüm 5.1.4' de denklem 3.3 kullanılarak hesaplanan hole konsantrasyonunun Mo-katkılaması ile arttığı belirlenmişti. Sistemdeki taşıyıcı (hole) yoğunluğunun artması Fermi seviyesinin bandın altına doğru kaymasına neden olur. Hem Fermi seviyesinin bandın altına kayması hem de A parametresinde azalma olması (E_0-E_f) değerinde azalma olması anlamına gelmektedir.

Sistemde (E_0-E_f) ile birlikte rezonansın genişliği, γ , de değişmektedir. $x=0.5$ den 1.0' a artırıldığında rezonans genişliği 206 K' den 321 K' e yükseldi daha sonra $x=1.5$ olduğunda ise 168 K' e düşmüştür. Katkılama ile E_0 ' a göre rezonansın konumunun değiştiği belirlenmiştir. $x=0.5$ için rezonans E_0 ' dan 62 K uzakta iken $x=1.0$ olduğunda 58 K ve $x=1.5$ olduğunda 50 K uzakta yer almaktadır. αT değerinde $x=0.5$ Mo-katkılı kompozisyona nazaran diğer katkılama seviyelerinde artma olması normal band katkısının arttığını göstermektedir.



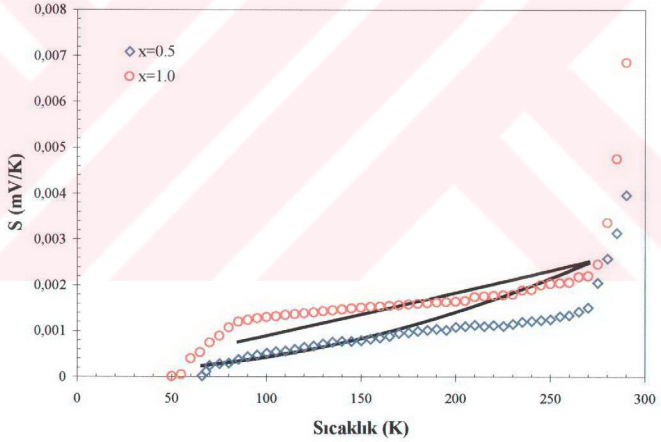
Şekil 6.8. Mo-katkılı sistemde Lineer terimli çift band modeline göre elde edilen grafikler; düz çizgiler modelin sonucunu göstermektedir.

Çizelge 6.8. Er katkıli sistemde Lineer terimli çift band modeline kullanılarak elde edilen katsayılar.

Katkı (x)	A (mV)	B (K)	α (mV/K ²)	E_D-E_F (K)	γ (K)
0.5	-2.85476	390.422	2.1907×10^{-5}	-16.56	707.953
1.0	-0.148073	354.399	1.0091×10^{-5}	-0.859	642.808

Şekil 6.9’ da Er- katkıli sistemde Lineer terimli çift band modeline göre yapılmış eğri uyarlama (curve fitting) grafikleri verilmektedir. Er katkılaması $x=0.5$ ’ den 1.0 ’ a çıkartıldığında A , B ve α parametrelerinde azalma olmaktadır, Çizelge 6.8.

Denklem 3.3’ e göre Cu başına hole konsantrasyonunun 0.225 ’ den 0.221 ’ e düştüğü bulunmuştu. Hole konsantrasyonundaki bu azalmaya bağlı olarak (E_D-E_F) ’ de artma olmaktadır. α parametrelerindeki azalma ise sistemde katkılama ile normal band katkısının düştüğünü göstermektedir.



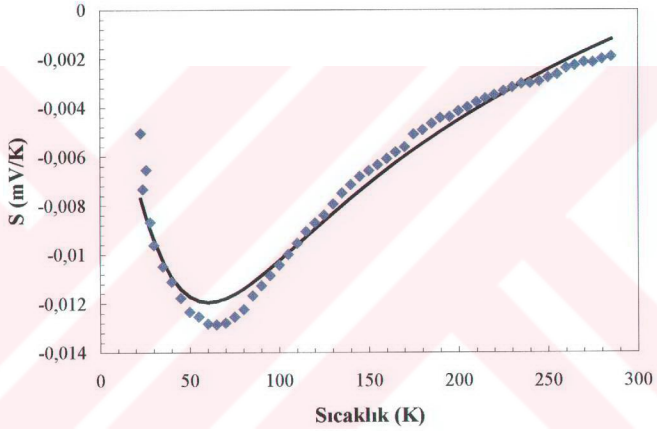
Şekil 6.9. Er- katkıli sistemde Lineer terimli çift band modeline göre elde edilen grafikler; düz çizgiler modelin sonucunu göstermektedir.

Lineer Terimli Çift Band Modeline göre Pr katkıli sistemde eğri uyarlama (curve fitting) grafiği Şekil 6.10’ da ve eğri uyarlama (curve fitting) parametrelerinin (A , B ve α) hesaplanan değerleri Çizelge 6.9.’ da verilmektedir. Sistemdeki hole konsantrasyonunun 0.243 gibi yüksek olması (Bi-2201 fazının bulunduğu bölge) Fermi

seviyesinin bandın altına doğru kayması anlamına gelir. Bu durumda (E_0-E_f) terimi -9.69 K gibi düşük değerde elde edilmiştir. Buna paralel olarak rezonans genişliği 117 K olarak elde edilmiştir. Rezonans ise E_0' a göre 30 K kadar uzağa lokalize olmaktadır.

Çizelge 6.9. Pr katkılı sistemde Lineer terimli çift band modeli kullanılarak elde edilen katsayılar.

Katkı (x)	A (mV)	B (K)	α (mV/K ²)	E_0-E_f (K)	γ (K)
0.5	1.6712	64.7828	1.52987×10^{-5}	-9.69	117.103



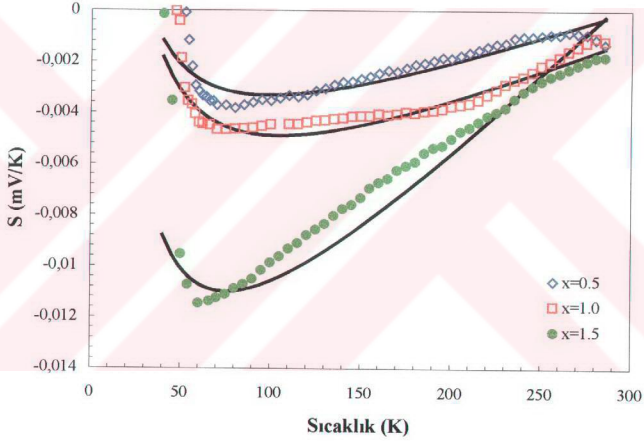
Şekil 6.10. Pr-katkılı sistemde Lineer terimli çift band modeline göre elde edilen grafikler; düz çizgiler modelin sonucunu göstermektedir.

Lineer Terimli Çift Band Modelinin yanı sıra sonuçların uyumunu kontrol için Xin' in Çift Band Modeli de (Bölüm 2.5.2.4) kullanıldı. Mo-katkılı sistemin termoelektrik güç verilerinin Xin' in Çift Band Modeline göre analiz sonuçları Şekil 6.11' de verilmektedir. Elde edilen uyarlama (fitting) parametreleri Çizelge 6.10' da verilmiştir. Mo katkılması ile A parametresinde artma olmaktadır. Bu parametrenin artması Cu-O düzlemlerindeki hareketli hole yoğunluğunda azalma olduğunu işaret eder. λ parametresi yarıiletken Bi-O bandı ile iletim bandı arasındaki enerji aralığına bağlıdır. Yarıiletken enerji aralığı $E_g=2E_c$ ile ifade edilmektedir. Mo-konsantrasyonunun artması ile λ' da azalma olmuştur. λ' nın azalması bu band

aralığının azaldığını gösterir. Band aralığındaki azalmanın olası bir nedeni ise safsızlık konsantrasyonundaki artmadır. Sistemdeki katkımanın artması ile Bi-O tabakalarının fazla oksijenin yerleşmesi bu enerji aralığının azalmasına neden olmaktadır.

Çizelge 6.10. Mo katkıli sistemde X_{in} ' in çift band modeli kullanılarak elde edilen katsayılar.

Katkı (x)	A (mV/K ²)	B (mV/K ²)	λ (K)	C (mV/K ²)	E_g (eV)
0.5	0.927611	-0.939055	0.720633	-0.927586	62.10×10^{-6}
1.0	1.26237	-1.27798	0.71336	-1.26234	61.53×10^{-6}
1.5	4.41715	-4.4682	0.422376	-4.41708	36.43×10^{-6}



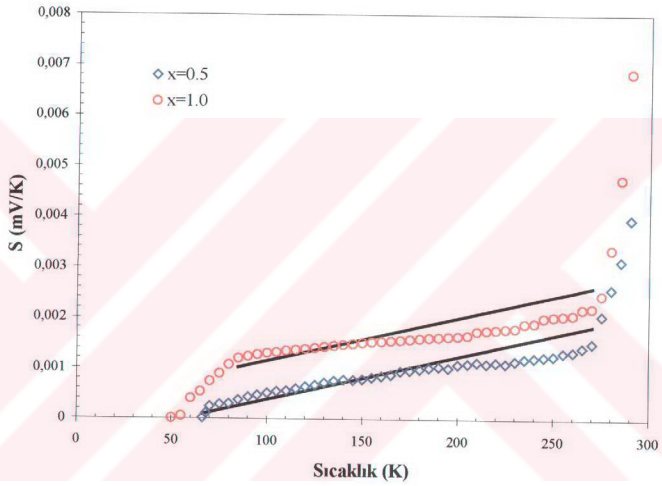
Şekil 6.11. Mo katkıli sistemde X_{in} ' in çift band modeline göre elde edilen grafikler; düz çizgiler modelin sonucunu göstermektedir.

Çizelge 6.11. Er katkıli sistemde X_{in} ' in çift band modeli kullanılarak elde edilen katsayılar.

Katkı (x)	A (mV/K ²)	B (mV/K ²)	λ (K)	C (mV/K ²)	E_g (eV)
0.5	-0.0310754	0.0466877	-0.0302934	0.031084	-1.306×10^{-6}
1.0	-0.0610754	0.0506877	-0.0282934	0.061084	-1.220×10^{-6}

Şekil 6.12 Er-katkılaması yapılmış Bi-2223 sistemi için Xin' in çift band modeli kullanılarak yapılmış eğri uyarlama (curve fitting) grafiklerini göstermektedir. Er-katkılaması ile A parametresinde azalma olmaktadır, Çizelge 6.11. Bu azalma Cu-O düzlemlerindeki hareketli hole yoğunluğunda artma olduğunu gösterir.

λ parametresinde ise bir artma olduğu belirlenmiştir. λ' nin artması yarıiletken Bi-O bandı ile iletken band arasındaki enerji aralığının genişlediği anlamına gelmektedir. Bu açılma band aralığında yerleşecek safsızlık fazlarından kaynaklanmaktadır.



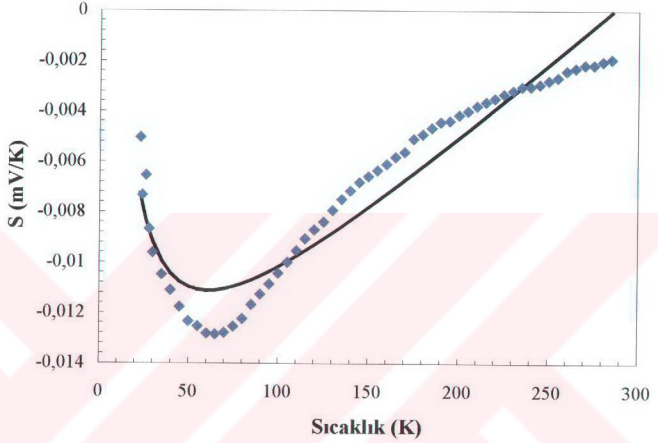
Şekil 6.12. Er-katkılı sistemde Xin' in çift band modeline göre elde edilen grafikler; düz çizgiler modelin sonucunu göstermektedir.

Çizelge 6.12. Pr katkılı sistemde Xin' in çift band modeli kullanılarak elde edilen katsayılar.

Katkı (x)	A (mV/K ²)	B (mV/K ²)	λ (K)	C (mV/K ²)	E_g (eV)
0.5	0.156894	-0.168327	1.64027	-0.156831	141.47×10^{-6}

Pr-katkılı sistem için Xin' in çift band modeline göre yapılan eğri uyarlama (curve fitting) grafiği Şekil 6.13 te verilmektedir. Sisteme Pr-katkılaması yapıldığında A , B ve C değerleri Mo-katkılı sisteme göre küçük değerli elde edildi, Çizelge 6.12.

Özellikle Mo-katkılı sisteme kıyasla A parametresinde elde edilen bu azalma Cu-O düzlemlerindeki hareketli hole yoğunluğunda artma olması anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, Mo-katkılı sisteme göre λ' da artma elde edilmektedir. Daha önceden bahsedildiği gibi λ parametresindeki artma Bi-O düzlemlerine yerleşen fazla oksijen ile ilişkilidir.



Şekil 6.13. Pr-katkılı sistemde X_{in} ' in çift band modeline göre elde edilen grafikler; düz çizgiler modelin sonucunu göstermektedir.

Diğer yandan, hazırlanan sistemlerin termoelektrik güç verilerini analiz etmekte Bölüm 2.5.2.2 ve 3' de anlatılan Nagosa-Lee Modeli ve Phenomenological Dar Band Modeli' de denenmiş ancak her iki modelin hazırlanan sistemlere uygulanamayacağı görülmüştür.

6.7. Katkılamaların Termal İletkenlik $\kappa(T)$ Özelliklerine Olan Etkisi

HT_c süperiletkenlerde termal iletkenlik çalışmaları hem normal hem de süperiletken durumda termal taşıyıcıların saçılma mekanizmaları hakkında önemli bilgiler vermektedir. Özellikle, seramik süperiletkenlerde termal iletkenlik, κ , normal durumda sıcaklığa zayıf şekilde bağlı iken süperiletken durumun hemen başlangıcında

κ' da ani bir artma gözlenmekte ve T_c' nin altında ise bir maksimuma ulaştıktan sonra sıcaklığın düşmesi ile yavaşça sıfıra düşmektedir.

Mo, Er ve Pr-katkılı Bi-2223 sisteminin κ -T sonuçları değişik araştırma grupları tarafından değişik katkılar için ölçülen κ -T sonuçlarına [68, 96, 108, 114-116, 245,246] benzerlik göstermektedir. T_c' nin hemen altında κ' nun büyüklüğünde ani bir artma meydana geldikten ve bir maksimuma ulaştıktan sonra sıfıra düşmektedir. T_c' nin altında fonon-taşıyıcı ve fonon-fonon saçılmaları hızlı bir şekilde azalır. Böylece, fononlar çarpışmalar sonucu artık momentumlarını kaybetmezler. Fonon saçılmasındaki bu azalma fonon ortalama serbest yolunda artmaya neden olmaktadır. Bu durum, T_c civarında örgü ısı iletiminde artış olmasına neden olur. κ' da gözlenen bu hızlı artma fonon-taşıyıcı etkisi için en önemli kanıtlardan birisini teşkil eder.

T_c civarında elde edilen maksimum pik çalışmamızda katkı konsantrasyonunun artması ile düşük sıcaklıklara doğru kaymış ve pikin şiddetinde katkılama ile azalma olmuştur. Maksimum pik şiddetlerindeki bu azalma fonon ortalama serbest yolunda azalma olması anlamına gelmektedir. Ayrıca, bu etkinin zayıflanmasına tanecik sınırları ve yapıdaki homojen olmayan oksijen konsantrasyonu da neden olabilmektedir [116].

Sisteme yapılan Mo^{+6} , Er^{+3} ve $Pr^{+3,+4}$ katkılarının sonucu bu katkı elementlerinin iyonik yarıçapları ($r_{Mo}=0.62 \text{ \AA}$, $r_{Er}=0.88 \text{ \AA}$ ve $r_{Pr^{+3}}=1.013 \text{ \AA}$ ve $r_{Pr^{+4}}=0.90 \text{ \AA}$) Cu' m iyonik yarıçapından ($r_{Cu}=0.72 \text{ \AA}$) farklı olduğundan kristal yapıda lokal bozulmalar olabilir ve ortaya çıkan örgü deformasyonları (nokta kusurları (point defect)) fonon saçma merkezleri gibi hareket edebilir. Termal iletkenliğe önemli ölçüde etki etmemekle birlikte yapıda oluşacak oksijen eksikliğinden kaynaklanan boşluklar da küçük kütleli kusurlar olarak davranır. Bu tip kusurlar üzerinde fonon-saçılmasının etkinliği termal iletkenlik pikinde bir düşmeye yol açar ve oluşacak bu kusurlar fonon ortalama serbest yolunda kısalma olmasına neden olur.

Gerek Mo gerekse Er konsantrasyonunun artması ile oda sıcaklığı termal iletkenliğinin büyüklüğünde azalma olduğu görüldü. Bu azalma özellikle Mo-katkılaması için $x=0.5'$ den $x=1.5'$ e artırıldığında %91.30' a ulaşmaktadır. Termal iletkenlik için optimum ısıl işlem görmüş numunelerin elektriksel dirençleri karşılaştırıldığında yapılan katkılama ile dirençte artma meydana geldiği görülmektedir. Elektronik termal iletkenlik hesaplamasında denklem (2.36) ile verilen Widemann-Franz yasası (WFL) kullanıldığında sistemde direncin yükselmesi ile termal iletkenliğe

katkıda bulunan taşıyıcıların sayısında azalma olmaktadır. Bu nedenle, termal iletkenlikte meydana gelecek düşme esasında ilave bir fonon saçılma mekanizmasından kaynaklanabilir [68]. Ayrıca, direnç artışı ile taşıyıcı konsantrasyonunda meydana gelen azalma elektron-fonon etkileşmesindeki azalmayı da beraberinde getirmektedir. Şunu da belirtmekte yarar vardır; W-F yasasından faydalanarak bulunan elektronik termal iletkenlik bir üst limit olarak alınır. Çünkü W-F yasası iletim elektronlarının elastik saçılma bölgesinde geçerlidir.

6.8. Genel Sonuç

Bu çalışmada $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{L}_x\text{O}_{10+8}$ ($\text{L}=\text{Mo}$ ($0.5 \leq x \leq 2.0$), Er ($x=0.5 \leq x \leq 1.0$) ve Pr ($x=0.5$)) nominal kompozisyonlu sistemler cam-seramik yöntemiyle hazırlanmıştır. Mo-katkılaması yapıldığında $x=2.0$ ' dan sonra malzeme tam olarak erimemiş ve kısmi olarak eriyen materyal ise tamamen potanın kenarlarına yapıştığından cam örnek elde edilememiştir. Bu nedenle de bu katkı seviyesinden sonra Mo-katkılı kompozisyon hazırlanamamıştır. Er-katkılamasında $x=1.0$ ' dan ve Pr-katkılamasında ise $x=0.5$ ' den sonra 1250°C ' de yapılan eritme işlemi sırasında yeterince erimenin sağlanamadığı ve bu nedenle de parça halinde cam örnekler elde edilemediği görülmüştür. Bununla birlikte, eritme sıcaklığı yükseltildiğinde ise BSCOO sisteminde bulunan ve kolay buharlaşabilen elementlerden (Bi, Sr ve Ca) dolayı istenilen kompozisyonun uzaklaşacağı için bu katkı seviyelerinden sonra kompozisyon hazırlanamamıştır.

DTA ölçümleri Mo ve Er-katkılamalarında sistemdeki katkılama seviyesi arttıkça birinci kristalleşme sıcaklığının yüksek sıcaklıklara doğru kaydığını göstermiştir. Bu durum katkılama ile yapıdaki iyonların termal aktivitesinin düşmesine bağlanmaktadır. Hazırlanan Mo-katkılı örneklerde 800 ile 850°C ' ler arasında ve Pr-katkılı örnekte de 900°C ' nin üzerinde çift endotermik aktivite elde edilmiştir. Bununla birlikte, Er-katkılı sistemde 950°C ' ye kadar sistemde herhangi bir kısmi erime yada tamamen erime gibi termal aktivitelere rastlanmamıştır. Mo-katkılaması ile endotermik aktivitelerin düşük sıcaklık bölgesine doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu da örneklerin ısı işlem sıcaklığını etkilemiş ve özellikle $x=1.5$ Mo-katkılaması için 830°C ' ye kadar düşük sıcaklıklarda ısı işlemleri yapılmıştır.

Örneklerin kristalleşme için aktivasyon enerjileri Augis-Bennett ve Kissinger Metotları kullanılarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi Mo-katkılaması için $x=1.5$ ' e kadar lineer olarak azalmış ve $x=2.0$ olduğunda tekrar bir artma olmuştur. Bu da Mo-

katkılması yapıldığında termodinamik olarak kararsız örnekler elde edildiğini göstermektedir. Er ve Pr-katkılı sistemlerde ise kristalleşme için aktivasyon enerjisinde artma olduğu görülmüştür. Böylece, hazırlanan örneklerde yüzey kristalleşmesi artmış ve daha kararlı sistemler elde edilmiştir.

Çizelge 6.13. Cu yerine yapılan katkılar ile bu çalışmada hazırlanan sistemlerin T_c sıcaklıklarının karşılaştırılması.

Sistem	Katkılama (x)	T_c (K)	Referans	
$\text{Bi}_3\text{PbSr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$	0.000	88	[76]	
	0.020	80		
	0.040	65		
	0.050	55		
	0.060	-		
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$	0.000	87.5	[197]	
	0.005	82.5		
	0.013	72.5		
	0.022	62.5		
$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{10}$	0.000	110	[198]	
	0.020	80		
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_y$	0.000	86	[199]	
	0.020	82		
	0.040	80		
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$	0.0215	70	[200]	
$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$	0.000	109	[204]	
	0.200	100		
$\text{Bi}_2(\text{SrCa})_{n-1}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_n\text{O}_{8-\delta}$ n=2	0.005	108	[205]	
	0.010	106		
	0.015	100		
	0.050	95		
	n=3	0.0375		87
		0.050		82
		0.0625		80
0.075		75		
0.080	65			
$\text{Bi}_3\text{PbSr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$	0.020	78	[206]	
	0.030	66		
	0.040	53		
	0.060	46.5		
$\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}(\text{Cu}_{1-x}\text{V}_x)_{3.06}\text{O}_y$	0.000	110.5	[207]	
	0.020	108		
	0.040	106		
	0.080	103		
	0.100	100		

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$	0.00	85.05	[208]
	0.10	84.82	
	0.20	84.50	
	0.30	83.76	
	0.40	82.34	
	0.50	80.31	
	0.70	<77	
	1.00	<77	
$\text{Bi}_{1-7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sb}_x\text{O}_y$	0.00	103.5	[209]
	0.05	96.5	
	0.10	87	
	0.15	101	
	0.20	102	
$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_y$	0.1	112.3	[210]
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$	0.5	90	
	1.0	86	
	1.5	77	
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{10+\delta}$	0.5	71	
	1.0	65	
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Pr}_x\text{O}_{10+\delta}$	0.5	46	

Ozawa denklemi kullanılarak hesaplanan Avrami parametresi, n , değerleri Mo ve Er-katkılamaları için düşük katkılama seviyelerinde çekirdeklenmenin ve 3-boyutta parabolik büyümenin aynı anda meydana geldiğini ve düşük katkılama seviyelerinde ise daha önceden oluşmuş sabit çekirdekler üzerinde 3-boyutta parabolik büyüme olduğunu göstermektedir. Pr-katkılaması yapıldığında ise Avrami parametresi, n , örneklerde sabit çekirdekler üzerinde 3-boyutta parabolik kristalleşme olduğunu ortaya koymuştur.

XRD grafiklerinde Mo-katkılı sistemde her ne kadar $x=0.5$ için amorf yapı elde edilse de katkılama seviyesi arttıkça hazırlanan cam örneklerde kristalleşmenin meydana geldiği gözlenmiştir. Er ve Pr-katkılaması yapıldığında ise hazırlanan örneklerde herhangi bir kristalleşme olmamıştır. Bu durum 3 boyutta herhangi bir atomik düzenleme olmadığını göstermektedir. Daha önceden belirlenen zaman aralıklarında ve sıcaklıklarda ısıtma işlemleri yapıldıktan sonra alınan XRD grafikleri Mo-katkılı örneklerin hepsinde ana fazın Bi-2212 ($n=2$) olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, yapıda safsızlık fazları da oluştuğu görülmüştür. Er-katkılaması ile sistemde ana faz Bi-2212 ($n=2$) fazı olmasına rağmen tıpkı Mo-katkılı sistemde olduğu gibi çok fazlı kristal yapının oluştuğu görülmüştür. Pr-katkılaması yapıldığında ise ana faz Bi-2201 ($n=1$) fazına doğru bir kayma elde edilmiştir. Kristal yapının tamamen deforme olduğu ve kompleks bir kristal yapının meydana geldiği belirlenmiştir. Hazırlanan

sistemlerin kristal simetrisinin tetragonal olduğu belirlenmiş ve yapılan katkılama ile simetri değişmemiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu Mo ve Er-katkılı sistemlerde birim hücre parametreleri $a(=b)$ -ekseninde bir açılma ve c -ekseninde ise bir kısalma olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, Pr-katkılaması ile $a(=b)$ -ekseni değişmezken c -ekseninde bir kısalmanın olduğu görülmüştür. Genel olarak $a(=b)$ -eksenindeki açılma ve c -eksenindeki kısalma katkılamalar ile yapıya giren fazla oksijenden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Mo' nin yapı içerisinde +6, Er' un +3 ve Pr' un +3 veya +4 değerlikte kaldığı kabul edilirse bu çalışmada kullanılan katkı elementlerinin iyonik yarıçapının Cu^{+2} den büyük olması da birim hücre parametrelerinin değişmesini önemli ölçüde etkilemektedir.

SEM fotoğraflarından Mo-katkılı sistemde yapıda iğne şeklinde bir kristalleşmenin olduğu gözlenmiştir. Bi elementinin yapı içerisinde +5' e yakın değerlikteymiş gibi davranması bu tür bir kristalleşmeye neden olabilmektedir. Ayrıca, bu tür bir yapılanma Avrami katsayısının 1.5 ile 2.5 arasında elde edilmesine de yol açmaktadır. Er-katkılı sistemde ise rasgele yönelmiş Bi-2212 tipinde yapraksı bir kristalleşme olmuştur. Yüzeyde ise whiskerlerin olduğu gözlenmiş ve katkılama miktarı arttıkça whiskerlerin boyları da artmıştır. Pr-katkılı sistemde ise zayıf bağlı, rasgele yönelmiş tanecikli bir yapı oluşmuştur. Bu türden bir oluşum hazırlanan BSCCO sisteminde mikroyapının dejenere olduğunu göstermektedir.

$R(T)$ ölçümleri Mo ve Er-katkılı sistemlerde hemen hemen bütün katkılama seviyelerinde oda sıcaklığından süperiletken geçiş sıcaklığına kadar metalik bir davranış olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, normal durum direncinin katkılama ile arttığı belirlenmiştir. Mo-katkılı örneklerde 105 K civarında dirençte ani bir düşme olmuştur. Bu da sistemde az da olsa Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının aynı anda oluştuğunu göstermektedir. T_c değeri Mo ve Er-katkılaması arttıkça azalmıştır. Özellikle Er-katkılı örneklerde direnç keskin bir azalmayla sıfıra düşmemiş geniş bir ΔT verdikten sonra sıfıra düşmüştür. Pr-katkılı sistemde ise bir yarıiletken trend belirlenmiştir. Mo ve Er-katkılı sistemlere kıyasla oldukça düşük T_c (46 K) ve T_0 (29 K) elde edilmiştir.

Hazırlanan örneklerin CuO düzlemi başına hole konsantrasyonu denklem (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır. Mo ve Er-katkılanması ile sistemdeki hole konsantrasyonunun arttığı ve sistemin overdoped bölgesine (Bi-2212 bölgesine), Pr-katkılaması yapıldığında ise Bi-2201 fazının hole konsantrasyon bölgesine kaydığı belirlenmiştir. Hole yoğunluğundaki artış T_c ' de de bir azalmaya neden olmaktadır. Katkılama ile yapıya fazladan yüklerin transfer olması Bi-2223 sisteminin elektronik

konfigurasyonunu bozmuş ve dolayısıyla sistemin hole sayısında bir artış meydana gelmiştir.

Mo ve Pr-katkılı örneklerde termoelektrik güç, $S(T)$, sonuçları oda sıcaklığından başlayarak negatif bölgede $S(T)$ ' nin lineer olarak arttığını ve bir T_{pik} sıcaklığında bir pik verdikten sonra $S(T)$ ' nin sifıra düştüğünü ortaya koymuştur. Elde edilen bu negatif $S(T)$ pikleri fononik ısı akımında ve bu nedenle de elektronlara aktarılan momentumda artma olmasından dolayı ortaya çıkan fonon-çekim etkisinden kaynaklanmaktadır. Katkılama seviyesinin artması ile negatif $S(T)$ değerinde artma olmaktadır. Bu durum yapıda oluşan safsızlık fazlarından kaynaklanmaktadır. $S(T)$ ' nin işaretinin negatif olması örneklerde n-tipi iletkenliğin olduğunu yani sistemdeki baskın taşıyıcılarının elektronlar olduğunu göstermektedir. Er-katkılı örneklerde ise pozitif $S(T)$ elde edilmiştir. Bu durum sistemdeki baskın yük taşıyıcılarının holler olduğunu (p-tipi iletkenlik) göstermektedir. Sistemde 300 K civarında gözlenen hızlı azaldan sonra 270 ile 80 K arasında $S(T)$ lineer olarak azalmış ve 70 K' dan sonra da sifıra düşmüştür. Elde edilen $S(T)$ sonuçları Mandurus vd. [240] tarafından a-b düzleminde Bi-2212 tek kristalinin $S(T)$ sonuçları ile uyuşum göstermektedir.

$\kappa(T)$ grafikleri optimum ısı işlemler ile hazırlanan örneklerde T_c ' nin hemen altında κ ' nin hızlı bir şekilde arttığını ve sıcaklığın daha da azalması ile yavaşça sifıra düştüğünü göstermektedir. κ ' da elde edilen bu maksimum fonon-taşıyıcı saçılması ile ilişkilidir. T_c ' nin hemen altında güçlü fonon-taşıyıcı çiftlenmesi olur. Bu durumda, saçılma azalır ve serbest fonon akışı meydana gelir. Böylece, fonon ortalama serbest yolu artar. Mo-katkılı örnekte katkılama seviyesi $x=1.5$ olduğunda oda sıcaklığından başlayarak T_c ' ye kadar κ hemen hemen sabit bir davranış göstermiştir. Bu durumda, fononlar oldukça kısa ve sıcaklıktan bağımsız ortalama serbest yollara sahip olmaktadır. Ayrıca, farklı kütlelerde iyonlar içeren ve çok fazlı bir kristal yapıdan dolayı fonon saçılma prosesindeki anharmoniklik te ortalama serbest yolun kısılması üzerinde etkilidir. Katkılama konsantrasyonunun artması ile pikin düşük sıcaklıklara doğru kayması ve büyüklüğünün de azalması elektron-fonon çiftlerinin saçılmasının arttığını ve fonon ortalama serbest yolunun azaldığını göstermektedir. Pr-katkılı sistemde T_c ' nin hemen altında oluşan pik Mo ve Er-katkılı örneklerle kıyasla daha düşük şiddette meydana gelmiştir. Ancak, T_c ' ye kadar $\kappa(T)$ ' de olan azalma Mo ve Er-katkılı örneklerin $\kappa(T)$ ' sindeki azalmayla kıyaslandığında daha hızlı olmaktadır. Pikin

daha küçük elde edilmesi daha zayıf elektron-fonon çiftlenimi ve daha kısa fonon ortalama serbest yolu olduğunu göstermektedir.

6.9. İleri Çalışmalar

- 1.) Özellikle BSCCO sistemine yapılan katkılar fiziksel özellikleri etkilediği gibi manyetik özellikler üzerinde de ciddi etkiler yapmaktadır. Buna göre her bir katkı seviyesinin sistemler üzerinde oluşturacağı etki öncelikli olarak incelenecektir.
- 2.) Katkılar sonucu oluşacak safsızlık fazlarının sistemde birer tuzaklama merkezi (pinning center) gibi davrandığı bununda çoğu kez kritik akım yoğunluğunu pozitif yönde desteklediği bilinmektedir. Dolayısıyla ürettiğimiz örneklerde bunlarında manyetik alana göre değişimlerinin incelenmesi ilginç olacaktır.
- 3.) Üretilen her bir parça malzemenin teknolojik olarak kullanılabilir olması bu malzemelerin ince/kalın film, şerit/kablo veya değişik geometrik şekillerde hazırlanmasına bağlıdır. Bundan sonraki aşamada özellikle kalın film ve şerit üretimlerinin incelenmesi düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

- [1] D. Goodstein ve J. Goodstein, *Michael Faraday and History of Superconductivity Phys. Perspect.* 2 (2000) 30
- [2] H. Kamerling Onnes, *Sur les resistances electriques Communucations from the physical laboratory of the University of Lieden, Supplement* 29 (1911) 1
- [3] J. C. Phillips *Physics of High T_c superconductors Academic Press* Boston, USA (1989)
- [4] A. A. Abrikosov *Fundamentals of the theory of metals Oxford* North Holland (1988)
- [5] A. S. Alexandrov *High temperature superconductors and other superfluids Taylor & Francis* London (1994)
- [6] M. Crisan, *Theory of superconductivity World Scientific* Singapore (1989)
- [7] H. London ve F. London, **Prog. Roy. Soc.** A149 (1935) 71
- [8] A. J. Dolgert, *Superheated and dissipative Landau-Ginzburg systems A dissertation for the degree of doctor of philosopy* University of Virginia (1999)
- [9] H. Jagger, *Superconductivity-Then and Now Adv. Matter.* 2,1 (1990)16
- [10] J. Bardeen, L. N. Cooper ve J. R. Schrieffer, *Microscopic theory of superconductivity Phys. Rev.* 106 (1957) 162
- [11] C. Kittel *Introduction to Solid State Physics Wiley* New York (1976)
- [12] J. G. Bednorz ve K. A. Müller, *Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system Z. Phys.* B64 (1986) 189
- [13] C. W. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost ve B. Raveau, **Z. Phys.** B68 (1987) 421
- [14] M. K. Wu, J. R. Ashborn, C. J. Torng, L. R. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang ve C. W. Chu, *Superconductivity at 95 K in a new mixed phase YBaCuO compounds at ambient pressure Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908
- [15] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutumi ve T. Asano, *A new high- T_c oxide superconductor without a rare-earth element Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L209
- [16] L. Gao, Z. J. Huang, R. L. Meng, P. H. Hor, J. Bechtold, Y. Y. Sun, C. W. Chu, Z. Z. Sheng ve A. M. Hermann, *Bulk Superconductivity in $Tl_2CaBa_2Cu_2O_8$ up to 120K Nature* 332 (1988) 334
- [17] J. L. Tallon, R. G. Buckley, P. W. Gilberd, M. R. Presland, I. W. M. Brown, M. E. Bowden, L. A. Christian ve R. Goguel, *High- T_c superconducting phases in the series Bi(Ca,Sr)CuO Nature* 333 (1988) 153
- [18] M. R. Hazen, T. C. Prewith, R. J. Angel, R. L. Ross, L. W. Finger, C. G. Nadidiacos, D. R. Weblen, P. J. Heaneg, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. L. Huang, L. Gao, J. Bechtold ve C. W. Chu, *Superconductivity in the very high BiSrCaCuO system and phase idenfication Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 1174
- [19] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. El Ali, L. Almasan, J. Estrada, T. Datta ve R. J. Matson, *Superconductivity at 90 K in the Tl-Ba-Cu-O System Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 937
- [20] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaisnen ve M. Marezio, *Superconductivity at 94 K in $HgBa_2CuO_{4-\delta}$ Nature* 362 (1993) 226
- [21] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng ve Y. Y. Xue,

- Superconductivity Above 150 K in HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8-δ} at High Pressures* **Nature** 365 (1993) 323
- [22] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani ve J. Akimitsu, *Superconductivity at 39 K in magnesium diboride* **Nature** 410 (2001) 63
- [23] C. P. Poole, T. Datta ve H. Farach, *Cooper Oxide Superconductors*, Wiley, NewYork (1989)
- [24] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory*, Springer-Verlag, (1981) 228
- [25] P. W. Anderson, *Absence of diffusion in certain random lattices* **Phys. Rev.** 109 (1958) 1492
- [26] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* **Krieger**, Florida (1985)
- [27] M. V. Sadovskii, *Superconductivity and Localisation* **World Scientific** (2000); <http://arxiv.org/abs/cond-mat/9308018>
- [28] <http://physicsweb.org/article/world/12/12/3>
- [29] <http://elifritz.members.athlantic.net/super.htm>
- [30] H. A. Blackstead ve J. D. Dow, *Role of Ba-site Pr in quenching superconductivity of Y_{1-y}Pr_yBa₂Cu₃O_x and related materials* **Phys. Rev. B** 51 (1995) 11830
- [31] M. E. Yakinci, *Thick Film Glass-Ceramic Superconductor Fabrication* " PhD Thesis, University of Warwick (1992)
- [32] C. P. Bean, *Magnetization of hard superconductors* **Phys. Rev. Lett.** 8 (1962) 250
- [33] Mehmet Ali Aksan, *BiSrCaCuO (2223) Cam-Seramik Süperiletken Sistemine Küçük Yarıçaplı İyonların Katılması ve Sistemin Fiziksel ve Elektriksel Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi*. İnönü Üniversitesi. Fen-Bilimleri Enstitüsü (1998)
- [34] D. J. C. Jackson ve M. P. Das, *Melting of the flux line lattice* **Supercond. Sci. Technol.** 9 (1996) 713
- [35] Z. D. Wang, Q. Wang ve P. C. W. Fung, *Electromagnetic and thermomagnetic properties of high-T_c superconductor in its mixed state: The single-vortex-motion model* **Supercond. Sci. Technol.** 9 (1996) 333
- [36] U. Essmann ve H. Trauble, *Direct observation of a triangular flux-line lattice in type II superconductors by a Bitter method* **Phys. Rev. A** 24 (1967) 526
- [37] A. C. Rose Innes ve E. H. Rhoderik, *Introduction to Superconductivity* **Pergamon Press**, Oxford (1978)
- [38] N. W. Ashcroft ve N. D. Mermin, *Solid State Physics*, **Holt, Rinehart and Winston USA** (1976)
- [39] J. A. Parrel, *The Matreials Processing, Connectivity, Flux Pinnig and Critical Current Density of Ag-Clad (Bi,Pb)₂Sr₂Cu₂Cu₃O_x Superconducting Tapes* PhD Thesis, University of Wisconsin-Madison (1996)
- [40] D. D. Pollock, *Thermoelectricity* **ASTM Special Technical Publication** 852, Philadelphia (1985)
- [41] F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles ve D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals* **Plenium Press** New York (1976)
- [42] R. D. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys* **Taylor and Francis Ltd.** London (1972)
- [43] D. K. C. MacDonald, *Thermoelectricity* **John Wiley and Sons** New York (1962)
- [44] X-Q Xu, S. J. Hagen, W. Jiang, J. L. Peng, Z. Y. Li ve R. L. Greene, *Thermoelectric power of Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ crystals* **Physical Rev. B** 45, 13 (1992)

- [45] M. Ausloos, *Electrical and thermal transport properties in high- T_c superconductors: effects of a magnetic field* **Physica C** 354 (2001) 160
- [46] T. Plackowski, A. Jezowski, C. Sulkowski, D. Wlosewicz ve H. Misiorek, *Thermal transport in $Sm_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$ solid solution* **Physica C** 306 (1998) 58
- [47] H. Fritzsche, *A general expression for the thermoelectric power* **Solid State Commun.** 9 (1971) 1813
- [48] R. Rajput, D. Kumar, R. G. Sharma ve Y. S. Reddy, *Thermoelectric power of doped BSCCO superconductors and marginal Fermi liquid theory* **J. Phys: Condens. Matter**, 5 (1993) 669
- [49] Q. M. Zhang, X. S. Xu, X. N. Ying, A. Li, Q. Qiu, Y. N. Wang, G. J. Xu ve Y. H. Zhang, *Study on the anomalies of thermoelectric power due to the normal-state pseudogap in underdoped cuprates* **Physica C** 337 (2000) 277
- [50] J. A. Wilson ve M. Farbod, *A view of pseudogap formation and the HTSC mechanism from the perspective of Seebeck results on $HgBa_2CuO_{4-\delta}$* **Supercond. Sci. Technol.** 13 (2000) 307
- [51] C. P. Moca ve E. Mocacian, *Transport properties calculation for a quasi-bidimensional system using T -matrix approximation* **Physica C** 351 (2001) 438
- [52] K. Q. Ruan, Q. Cao, S. Y. Li, G. G. Qian, C. Y. Wang, X. H. Chen ve L. Z. Cao, *The detailed transport property of the underdoped Bi-2212 system in the pseudogap state* **Physica C** 351 (2001) 402
- [53] C. C. Tsuei ve T. Doderer, *Charge confinement effect in cuprate superconductors: an explanation for the normal-state resistivity and pseudogap* **Eur. Phys. J. B** 10 (1999) 257
- [54] D. R. Sita ve R. Singh, *Thermo-electric power studies on $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Pr_xCu_2O_7$ system* **Physica C** 296 (1998) 21
- [55] J. G. Lin, C. W. Chang, C. Y. Huang, C. Y. Chang ve R. S. Liu, *Strain effect on the thermoelectric power of $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_7$* **Physica C** 336 (2000) 249
- [56] C. Uher, A. B. Kaiser, E. Gmelin ve L. Walz, *Electronic transport in highly doped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ superconductors* **Phys. Rev. B** 36 (1987) 5676
- [57] M. E. Lopez-Morales, R. J. Savoy ve P. M. Grant, *Compositional properties and thermoelectric power of the superconducting ceramic $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$* **Solid State Commun.** 71 (1989) 1079
- [58] L. Forro, M. Raki, J. Y. Hery ve C. Ayache, *Hall effect and thermoelectric power of an $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystal* **Solid State Commun.** 69 (1989) 1097
- [59] S. S. Yan, P. X. Lu ve Li Qi, *Thermoelectric Power of Single Phase $YBa_2Cu_3O_7$* **Solid State Commun.** 65 (1988) 355
- [60] S. A. Aliev, S. S. Ragimov ve V. M. Aliev, *Thermal power and magnetothermal power in Bi-Sr-Ca-Cu-O* **Low Temp. Phys.** 22 (1996) 522
- [61] C. Uher ve A. B. Kaiser, *Thermal transport properties of $YBa_2Cu_3O_7$ superconductors* **Physical Rev. B** 36 (1987) 5680
- [62] V. Radhakrishnan, C. K. Subramaniam, V. Sankaranarayanan, G. V. S. Rao ve R. Srinivasan, *Thermopower of zinc-doped Y-Ba-Cu-O* **Physical Rev. B** 40 (1989) 6850
- [63] A. B. Kaiser, *Electron-phonon interaction and thermopower nonlinearities in Chevrel-phase compounds* **Physical Rev. B** 35 (1987) 4677
- [64] J. L. Chon, S. A. Wolf, V. Selvamanickam ve K. Salama, *Thermoelectric power of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: Phonon drag and multiband conduction* **Phys. Rev. Lett.** 66 (1991) 1098
- [65] J. R. Cooper, S. D. Obertelli, A. Carringtoni ve J. W. Loram, *Effect of oxygen*

- depletion on the transport properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ **Physical Rev. B** 44 (1991) 12086
- [66] S. Chatterjee, S. S. Weng, I. P. Hong, C. F. Chang, H. D. Yang ve J. -Y. Lin, *Contributions of CuO_2 planes and CuO chains on the transport properties of $YBa_2Cu_4O_8$* **Physica C** 312 (1999) 55
- [67] G. V. M. Williams, M. Staines, J. L. Tallon ve R. Meinhold, *NMR and transport studies of $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ having different T_c values from different synthesis conditions* **Physica C** 258 (1996) 273
- [68] C. Uher ve W. -N. Huang, *Thermoelectric power and thermal conductivity of neutron-irradiated $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* **Physical Rev. B** 40 (1989) 2694
- [69] A. Das, I. Zelenay ve R. Suryanarayanan, *Normal state transport properties of $Y_{1-x}Pr_xSrBaCu_3O_7$ and $Y_{1-x}Pr_xSr_2Cu_{2.8}Re_{0.2}O_7$* **Physica C** 295 (1998) 47
- [70] M. Matsukawa, R. Sato, H. Ogasawara, Y. Yamada ve S. Horii, *Thermal transport of Pr substituted $YBa_2Cu_4O_8$ compounds with CuO double chains* **Physica C** 351 (2001) 245
- [71] K. Isawa, A. Tokiwa-Yamamoto, M. Itoh, S. Adachi ve H. Yamauchi, *Studies of the effects of Pb doping on the irreversibility fields of $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8-\delta}$ superconductors* **Appl. Phys. Lett.** 65 (1994) 2105
- [72] Y. T. Ren, J. Clayhold, F. Chen, Z. J. Huang, X. D. Qiu, Y. Y. Sun, R. L. Meng, Y. Y. Xue ve C. W. Chu, *Thermopower and Resistivity Measurements on O_2 -annealed $HgBa_2CaCu_2O_{6-\delta}$* **Physica C** 217 (1993) 6
- [73] C. K. Subramaniam, M. Paranthaman ve A. B. Kaiser, *Thermoelectric power and resistivity of bulk $HgBa_2CuO_{1-y}$ superconductors and the effect of annealing* **Physica C** 222 (1994) 47
- [74] T. E. Jones, W. C. McGinnis, R. D. Boss, W. Jacobs, J. W. Schindler ve C. D. Ress, *Chemistry of High Temperature Superconductors II*, **Chap** 13. (1988) 155
- [75] S. Bhattacharya, S. Chatterjee, K. Goswami ve B. K. Chaudhuri, *Thermoelectric power of $Bi_xSr_3Ca_3Cu_4O_x$ glass-ceramic superconductor* **Journal of Matt. Sci. Lett.** 17 (1998) 1575
- [76] S. Chatterjee, P. K. Pal, S. Bhattacharya ve B. K. Chaudhuri, *Depression of superconductivity and the phonon-drag effect in glass-ceramic superconductors by annealing the Fe-doped $(Bi,Pb)_4Sr_3Ca_3Cu_{4+m}Fe_mO_x$ glassy precursor* **Physical Rev. B** 58, 18 (1998) 12427
- [77] S. Chatterjee, S. Banerjee, S. Mollah ve B. K. Chaudhuri, *Transport properties of Pb-doped $Bi_xSr_3Ca_3Cu_4O_x$ semiconducting glasses and glass-ceramic superconductors* **Physical Rev. B** 53, 9 (1996) 5942
- [78] S. Dorbolo, M. Ausloos, H. Bougrine, B. Robertz, R. Cloots, J. Mucha ve K. Durczewski, *Effect of synthesis process and substrate on electrical and thermal transport properties of Bi-2212* **J. of Superconductivity** 12 (1999) 623
- [79] V. Gotwick, K. Glass, F. Horn, F. Staglich ve N. Grewe, *Transport coefficients of intermediate valent $CeNi_x$ intermetallic compounds* **J. Mag. Magn. Mat.** 47-48 (1985) 536
- [80] L. Forro, J. Lukatela ve B. Keszei, *Thermoelectric power of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ single crystals with varying oxygen stoichiometry* **Solid-State Commun.** 73 (1990) 501
- [81] N. Nagosa ve P. A. Lee, *Normal-state properties of the uniform resonating-valance-bond state* **Phys. Rev. Lett.** 64 (1990) 2450
- [82] S. Ikegawa, T. Wada, T. Yamashita, A. Ichinose, K. Matsuura, K. Kubo, H. Yamauchi ve S. Tanaka, *Thermoelectric power of the $(Eu,Ce)_4(Ba,Eu)_4Cu_6O_y$*

- phase and the T^* phase: Comparison between superconducting and nonsuperconducting compounds **Phys. Rev. B** 43 (1991) 11508
- [83] V. E. Gasumyants, V. I. Kaidanov ve E. V. Vladimirskaya, *The electron-transport phenomena in Y-based HTSCS and their analysis on the basis of phenomenological narrow-band theory the band structure transformation with oxygen content and substitution for Cu* **Physica C** 248 (1995) 255
- [84] V. E. Gasumyants, M. V. Elizarova ve I. B. Patrina, *Thermoelectric power and band spectrum transformation in $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$* **Supercond. Sci. Technol.** 13 (2000) 1600
- [85] Y. Xin, K. W. Wong, C. X. Fan, Z. Z. Sheng ve F. T. Chan, *Thermoelectric power of the thallium-based superconductor $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$* **Physical Rev. B** 48, 1 (1993) 557
- [86] V. P. S. Awana, S. B. Samanta, P. K. Dutta, E. Gmelin ve A. N. Narlikar, *High-resolution STM/STS studies of the role of oxygen in superconductivity of Bi-2122 and optimization of Tc* **J. Phys:Condens. Matter** 3,45 (1991) 8893
- [87] S. B. Samanta, P. K. Dutta, V. P. S. Awana ve A. N. Narlikar, *High-resolution STM/STS studies of doping effects on Bi-O layers in Bi-2122 high-Tc cuprate* **Europhys. Lett.** 16 (1991) 391
- [88] L. -Y. Zhang, C. Liu, X. -Q. Yang ve Q. Han, *Thermoelectric power and Hall effect of high- T_c superconductors in a two-component model* **Physica B** 279 (2000) 230
- [89] A. K. Dhama, S. Basak, S. K. Ghatale ve T. K. Dey, *Thermoelectric power of samarium substituted $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconducting pellets* **Materials Research Bulletin** 36 (2001) 971
- [90] C. Kittel, *Thermal Physics* **John Wiley&Sons Inc.** USA (1969)
- [91] C. Kittel, *Katılal Fiziğine Giriş Çeviri: Bekir Karaoğlu Bilgi Tek Yayıncılık* İstanbul (1996)
- [92] J. R. Hook ve H. E. Hall, *Katılal Fiziği Literatür Yayıncılık* İstanbul (1999)
- [93] M. A. Omar, *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications* **Addison-Wesley Publishing Company Inc.** USA (1975)
- [94] J. E. Parrot, *Thermal Conductivity of Solids* **Academic Press** New York (1975)
- [95] A. C. Anderson, *Fast Ion Transport in Solids* P. Vashista, J. N. Mundy ve G. K. Shenoy (editor), North-Holland, Amsterdam (1979)
- [96] G. A. Shams, J. W. Cochrane ve G. J. Russell, *Thermal transport in polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}Y_2BaCuO_5$ and melt-processed $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ materials* **Physica C** 351 (2001) 449
- [97] B. Chanda ve T. K. Dey, *Thermal conductivity of Bismuth-Lead (2223) superconducting cuprates with Vanadium/Nickel substitutions and evidence for strong electron-phonon coupling* **Solid-State Commun.** 89, 4 (1994) 353
- [98] H. Bougrine, J. F. Geys, S. Dorbolo, R. Cloots, J. Mucha, I. Nedkov ve M. Ausloos, *Simultaneous measurements of thermal diffusivity, thermal conductivity and thermoelectric power with application to copper and ceramic superconductors* **Eur. Phys. J. B** 13 (2000) 437
- [99] H. Bougrine, M. Houssa, R. Cloots, M. Pekala, I. Sargankova ve M. Ausloos, *Transport properties of $HgBaCaCuO$ (1223) polycrystalline superconductors* **Superconduc. Sci. Technol.** 11 (1998) 128
- [100] G. A. Shams, J. W. Cochrane ve G. J. Russell, *Thermal conductivity and thermoelectric power of melt processed (Nd/Y)BCO intergrowth crystals* **Physica C** 336 (2000) 205
- [101] S. D. Peacor ve C. Uher, *Thermal conductivity of Bi-Sr-Ca-Cu-O*

- superconductors: Correlation with the low-temperature specific-heat behavior* **Phys. Rev. B** 39 (1989) 11559
- [102] T. K. Dey, H. K. Barik ve K. L. Chopra, *Effect of antimony addition on the temperature dependence of thermal conductivity of $(Bi_{0.8}Pb_{0.2-x}Sb_x)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{9-x}$ superconductors* **Solid State Commun.** 80 (1991) 185
- [103] A. Jezowski, J. Mucha, K. Rogacki, R. Horn, Z. Bukowski, M. Horobiowski, J. Rafalowicz, J. Stepien-Damm, S. Sulkowski, E. Trojnar, A. J. Zaleski ve J. Klamut, *Thermal conductivity and electrical resistivity of the high- T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{9-x}$* **Phys. Lett. A** 122 (1987) 431
- [104] D. T. Morelli, J. Haremans ve D. E. Swets, *Thermal conductivity of superconductive $Y-Ba-Cu-O$* **Phys. Rev. B** 36 (1987) 3617
- [105] J. L. Cohn, S. D. Peacor ve C. Uher, *Thermal conductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ below 1 K: Evidence for normal-carrier transport well below T_c* **Physical Rev. B** 38 (1988) 2892
- [106] M. Ausloos ve M. Houssa, *Thermal conductivity of unconventional superconductors: a probe of the order parameter symmetry* **Supercond. Sci. Technol.** 12 (1999) R103
- [107] K. Koechlin ve B. Bonin, *Parametrization of the niobium thermal conductivity in the superconducting state* **Supercond. Sci. Technol.** 9 (1996) 453
- [108] N. K. Federov, *Electronic thermal conductivity in superconductors with nontrivial density of states* **Solid State Commun.** 106,4 (1998) 177
- [109] B. Zeini, A. Freimuth, B. Büchner, M. Galfy, R. Gross, A. P. Kampf, M. Klayer, G. M. Vogt ve L. Winkler, *Thermal conductivity and thermal Hall effect in Bi- and Y-based high- T_c superconductors* **Eur. Phys. J. B** 20 (2001) 189
- [110] J. L. Cohn, E. F. Skelton, S. A. Wolf, J. Z. Liu ve R. N. Shelton, *Thermal conductivity in the ab plane of untwinned $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* **Physical Rev. B** 45, 22 (1992) 13144
- [111] M. J. Graf, S. -K. Yip, J. A. Sauls ve D. Rainer, *Electronic thermal conductivity and the Wiedemann-Franz law for unconventional superconductors* **Physical Rev. B** 53 (1996) 15147
- [112] M. B. Salamon, F. Yu ve V. N. Kopylov, **J. Superconduct.** 8 (1995) 1976
- [113] H. Aubin, K. Behnia, M. Ribault, L. Taillefer ve R. Gagnon, *Thermal conductivity as a probe of unconventional superconducting gap* **Z. Phys. B** 103 (1997) 149
- [114] B. Zeini, A. Freimuth, B. Buchner, R. Gross, A. P. Kampf ve M. Klayer, G. Müller-Vogt, *Righi-Leduc effect in Y- and Bi-based high- T_c superconductors* **Physica C** 317-318 (1999) 325
- [115] Y. Zhang, N. P. Ong, Z. A. Xu, K. Krishana, R. Gannon ve L. Taillefer, *Determining the Wiedemann-Franz Ratio from the Thermal Hall Conductivity: Application to Cu and $YBa_2Cu_3O_{6.95}$* **Phys. Rev. Lett.** 84 (2000) 2219
- [116] C. Hess, B. Büchner, M. Hücker, R. Gross, S-W. Cheong, *Phonon thermal conductivity and stripe correlation in $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ and $Sr_{1.5}La_{0.5}MnO_4$* **Physical Rev. B** 59, 16 (1999) 10397
- [117] D. Cassel, C. Hess, B. Büchner, M. Hücker, R. Gross, O. Friedt ve S-W. Cheong, *Phonon thermal conductivity of stripe ordering $La_{2-x}Sr_xNiO_4$* **J. of Low. Temp. Physics** 117 (1999) 1083
- [118] K. Knizek, M. Veveřka, H. Hadova, J. Hejtmanek, D. Sedmidubský ve E. Pollert, *Synthesis of $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ by sol-gel method under controlled oxygen pressure; electron and thermal transport properties* **Physica C** 302 (1998) 290
- [119] X. Du, L. L. Cheng, L. Zhang ve H. Zhang, *Calculation of modulus of*

- elasticity between two blocks in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ **Physica C**, 337 (2000) 204
- [120] M. -J. Tsai, S. F. Wu, Y. T. Huang ve S. W. Lu, *Rapid processing of Tl-Ba-Ca-Cu-O 2233 phase with $T_c=127$ K*, **Physica C** 198 (1992) 125
- [121] P. L. Gai, M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan ve E. D. Boyes, *Microstructure and microchemistry of defects and interfaces in $Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{12}$, $TlBa_2Ca_4Cu_3O_{13}$ and $(Tl,Pb)Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ ($n=2,3$) oxide superconductors*, **Physica C** 159 (1989) 801
- [122] E. V. Antipov, A. M. Abakumov ve S. N. Putilin, *Chemistry and structure of Hg-based superconducting Cu mixed oxides* **Supercond. Sci. Technol.** 15 (2002) R31
- [123] J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. W. Hull, Y. LePage, N. Staffel ve M. Giroud, *Preparation, structure, and properties of the superconducting compound series $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_3$, with $n=1,2$, and 3* **Phys. Rev. B** 38 (1988) 8885
- [124] F. Herman, R. V. Kasowski ve W. Y. Hsu, *Electronic structure of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ high- T_c superconductors* **Phys. Rev. B** 38 (1988) 204
- [125] <http://www.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/maitrise/weber/HTC/HighTc.html>
- [126] J. M. Tarascon, Y. Le Page, L. H. Greene, B. G. Bagley, D. M. Borboux, G. W. Hull, W. R. McKinnow ve M. Giroud, *Origin of the 110-K superconducting transition in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system* **Phys. Rev. B** 38 (1988) 2504
- [127] S. Koyama, U. Endo ve T. Kawai, *Preparation of single 110 K phase of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor* **Jpn. J. Appl. Phys.** 27 (1988) L1861
- [128] J. M. Tarascon, Y. Le Page, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnow, M. Giroud ve D. M. Hwang, *Crystal structure and physical properties of the superconducting phase $Bi_2(SrCa)_6Cu_4O_{16-x}$* **Phys. Rev. B** 37, 16 (1988) 9352
- [129] L. Zhou, C. Mao, X. Wu ve X. Sun, *Manufacture of ultrafine BiPbSrCaCuO powder by an in situ nanometre reaction process* **Supercond. Sci. Technol.** 10 (1997) 47
- [130] P. Majewski, *BiSrCaCuO High- T_c superconductors* **Adv. Matter** 6 (1994) 460
- [131] S. A. Sunshine, T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, D. W. Murphy, R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Van Dover, R. M. Fleming, S. H. Glarum, S. Nakahara, R. Farrow, J. J. Krajewski, S. M. Zahurak, J. V. Waszczak, J. H. Marshall, P. Marsh, L. W. Rupp Jr and W. F. Peck, *Structure and physical properties of single crystals of the 84-K superconductor $Bi_{2.2}Sr_2Ca_{0.8}Cu_2O_{8-\delta}$* **Phys. Rev. B** 38 (1988) 893
- [132] M. M. Ibrahim, S. M. Khalil ve A. M. Ahmed, *Effect of Pb addition on thermoelectric power and microhardness of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductors* **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 61 (2000) 1553
- [133] M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii ve H. Mazaki, *High- T_c phase promoted and stabilized in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O system* **Jpn. J. Appl. Phys.** 27 (1988) L1041
- [134] N. Takahashi, A. Koukitu, H. Seki ve Y. Kamioka, *Preparation of (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting the films by the mist microwave-plasma chemical vapor deposition method* **Jpn. J. Appl. Phys.** 32 (1994) L1648
- [135] W. D. Kingery, H. K. Bowen ve D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Second Edition, **John Wiley and Sons** New York (1976)
- [136] M. Avrami, *Kinetics of phase changes 1. General theory* **J. Chem. Phys.** 7 (1939) 1103

- [137] N. P. Bansal, R. H. Doremus, A. J. Bruce ve C. T. Moynihan, *Kinetics of Crystallisation of ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 glass by differential scanning calorimetry* **J. of American Cer. Soc.** 66 (1983) 233
- [138] J. S. Luo, N. Merchant, V. A. Maroni, D. M. Gruen, B. S. Tani, W. L. Carter, G. N. Riley Jr. ve K. H. Sandhage, *Thermostability and decomposition of the $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ phase in silver-clad tapes* **J. Appl. Phys.** 72 (1992) 2385
- [139] X. -H. Gao, J. Li, S. -F. Jiang, D. Gao, G. -D. Zheng ve S. Gao, *The kinetics of the formation of the Bi-based superconducting phase* **Physica C** 244 (1995) 321
- [140] C. -H. Shan ve S. H. Risbud, *Effect of supercooling on the growth kinetics of the 2223 phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting glass-ceramics* **Superconduc. Sci. Technol.** 6 (1993) 736
- [141] Q. Y. Hu, H. K. Liu ve S. X. Dou, *Formation mechanism of High- T_c phase and critical current in $(BiPb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}/Ag$ tape* **Physica C** 250 (1995) 7
- [142] Y. D. Chiu, C. H. Kao, T. S. Lei ve M. K. Wu, *Effect of Ag_2O on the formation of High- T_c phase in the BPSCCO/ Ag_2O composites* **Physica C** 235-240 (1994) 485
- [143] T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura ve K. Ogawa, *Growth of the 2223 phase in leaded Bi-Sr-Ca-Cu-O system* **Jpn. J. Appl. Phys.** 27 (1988) L2055
- [144] P. E. D. Morgan, R. M. Housley, J. R. Porter ve J. J. Ratto, *Low level mobile liquid droplet mechanism allowing development of large platelets of high- T_c "Bi-2223" phase within a ceramic* **Physica C** 176 (1991) 279
- [145] J. -C. Grivel ve R. Flükiger, *Visualization of the formation of the $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$ phase* **Superconduc. Sci. Technol.** 9 (1996) 555
- [146] S. C. Kwon, H. G. Lee, B. T. Ahn ve S. W. Nam, *A formation mechanism of Bi-2223 by mixing intermediate compounds in the $Bi(Pb)SrCaCuO$ system* **Superconduc. Sci. Technol.** 8(7) (1995) 552
- [147] J. -C. Grivel, D. P. Grindatto, G. Grasso ve R. Flükiger, *Studies of the formation mechanism of $(BiPb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$ phase* **Superconduc. Sci. Technol.** 11 (1998) 110
- [148] K. Navakova, O. Smrckova, D. Sykorova ve P. Vasek, *Preparation and properties of Pb- and V-doped Bi-based superconductors* **Superconduc. Sci. Technol.** 9 (1996) 761
- [149] F. M. Costa, R. F. Silva ve J. M. Vieira, *Influence of epitaxial growth on superconducting properties of LFX Bi-Sr-Ca-Cu-O fibres. Part I. Crystal nucleation and growth* **Physica C** 289 (1997) 161
- [150] J. -C. Grivel ve R. Flükiger, *Formation mechanism of the Pb-free $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ phase* **Superconduc. Sci. Technol.** 11 (1998) 288
- [151] S. Ikeda, H. Ichinose, T. Kimura, T. Matsumoto, H. Maeda, Y. Ishida ve K. Ogawa, *Transmission electron microscope studies of intergrowth in $BiSrCaCu_2O_x$ and high- T_c superconducting phase* **Jpn. J. Appl. Phys.** 27 (1988) L999
- [152] V. Garnier, I. Monot ve G. Desgardin, *Optimization of calcination conditions on the Bi-2223 kinetic formation and grain size* **Superconduc. Sci. Technol.** 13 (2000) 602-611
- [153] W. Bian, Y. Zhu, Y. -L. Wang ve M. Suenaga, *The intermediate phase during $(Bi,Pb)_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$ to $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$ phase transformation* **Physica C** 248 (1995) 119
- [154] Y. -L. Wang, W. Bian, Y. Zhu, Z. X. Cai, D. O. Welch, R. L. Sabatini, M. Suenaga ve T. R. Thurston, *A kinetic mechanism for the formation of aligned*

- (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ in a powder-in-tube processed tape **Appl. Phys. Lett.** 69 (1996) 580
- [155] W. Zhu ve P. S. Nicholson, *Atmosphere-temperature-time relationships for the formation of 110 K phase in the Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O high T_c superconductor system* **Appl. Phys. Lett.** 61 (1992) 717
- [156] R. Masini, L. Dimesso, A. Migliori, M. G. Francesconi ve G. Calestani, *Effects of nitrogen annealing on structural, microstructural and superconducting properties of 2223-BPSCCO ceramics* **Physica C** 223 (1994) 189
- [157] J. C. Jao, L. J. Chang, H. E. Horng ve H. C. Yang, *Superconductivity in Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O system* **Physica C** 162-164 (1989) 915
- [158] U. Endo, S. Koyama ve T. Kawai, *Preparation of the high-T_c phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor* **Jpn. J. Appl. Phys.** 27 (1988) L1479
- [159] L. M. Rubin, T. P. Orlando, J. B. Vander Sande, G. Gorman, R. Savoy, R. Swope ve R. Beyers, *Phase stability limits of Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_{8-δ} and Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}* **Appl. Phys. Lett.** 61 (1992) 1977
- [160] H. Zhang, Y. Zhao ve C. H. Chang, *Correlation of low-temperature thermal expansion with oxygen nonstoichiometry in Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃O_{10-y}* **Supercond. Sci. Technol.** 12 (1999) 1163
- [161] V. P. S. Awana, R. Lal ve A. V. Narlikar, *The thermoelectric power of pure and oxygenated Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8-y} systems-The role of BiO layers* **J. Phys:Condens. Matter** 7 (1995) L171
- [162] A. Fujiwara, Y. Koike, K. Sasaki, M. Mochida, T. Noji ve Y. Saito, *Two effects of iodine intercalation on T_c in Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O₈* **Physica C** 208 (1993) 29
- [163] P. H. Duvigneaud, C. De Boeck ve Y. F. Guo, *Bi and Cu valance characterization and charge transfer in single-phase Bi-2212 ceramics* **Supercond. Sci. Technol.** 11 (1998) 116
- [164] Y. Idemoto, T. Toda ve K. Fueki, *Comparison of Bi-rich and Cu-rich oxides of the Bi-2212 phase* **Physica C** 249 (1995) 123
- [165] R. Sekine, M. Kawai, Y. Murakoshi ve S. Teratani, *Synthesis and Characterization of Bi₂(Sr,Cu)₃Cu₂O_{8-δ} with different Sr/Ca ratio* **Physica C** 246 (1995) 385
- [166] A. P. Baker ve B. A. Glowzcki, *The effect of Bi content on the phase purity and the superconducting critical temperature of a Sr and Ca deficient Bi-2212 stoichiometry* **Physica C** 227 (1994) 31
- [167] H. Tagaki, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida ve Y. Tokura, *Superconductor-to-nonsuperconductor transition in (La_{1-x}Sr_x)₂CuO₄ as investigated by transport and magnetic measurements* **Physical Rev. B** 40 (1989) 2254
- [168] J. B. Torrance, A. Bezinge, A. I. Nazzari, T. C. Huang, S. S. P. Parkin, D. T. Keane, S. J. LaPlaca ve A. Fontaine, **Physica C** 159 (1989) 346
- [169] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu ve N. E. Floer, *General trends in oxygen stoichiometry effects on T_c in Bi and Tl superconductors* **Physica C** 176(1990) 95
- [170] S. D. Obertelli, J. R. Cooper ve J. L. Tallon, *Systematics in the thermoelectric power of high-T_c oxides* **Physical Rev. B** 46, 22 (1992) 14928
- [171] M. A. Aksan, M. E. Yakinci ve Y. Balci, *Synthesis and characterization of glass-ceramic Bi_{2-x}Ga_xSr₂Ca₂Cu₃O_{10+y} superconductors* **Supercond. Sci. Technol.** 13 (2000) 955
- [172] M. E. Yakinci, I. Aksoy ve M. Ceylan, *Synthesis of melt-quenched Bi_{1.7}V_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+y} superconducting glass-ceramics* **Journal of Materials**

Science 31 (1996) 2865

- [173] M. E. Yakıncı, İ. Aksoy ve A. Özdeş, *Crystallization kinetics for melt quenched $Bi_{1-x}Tl_{0.6}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ superconducting glass-ceramic* **Physica C** 235-240 (1994) 959
- [174] M. E. Yakıncı ve İ. Aksoy, *Activation energy for crystallisation of melt-quenched $(Bi_{1-x}Tl_{0.5}Ga_{0.5})Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-y}$ superconducting glass-ceramics* **Superlattices and Microstructure** 21 (1997) 183
- [175] H. Zhang, Y. Zhao ve C. H. Cheng, *Correlation of low-temperature thermal expansion with oxygen nonstoichiometry in $Bi_{1-x}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-y}$* **Supercond. Sci. Technol.** 12 (1999) 1163
- [176] E. A. Eremina, A. V. Kravchenko, P. E. Kazin, Y. D. Tretyakov ve M. Jonsen, *Influence of boron-containing dopants on the formation of superconducting phase in the system $Bi(Pb)$ -Sr-Ca-Cu-O* **Supercond. Sci. Technol.** 11 (1998) 223
- [177] M. A. Aksan, M. E. Yakıncı ve Y. Balcı, *Study on the physical and electrical properties of $Bi_{2-x}Zn_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10-y}$ glass-ceramic superconductors* **Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism** 15 (2002) 553
- [178] A. Matsumoto, H. Kumakura ve K. Togano, *Hg doping effects on synthesis, microstructure and superconducting properties of the Bi-2212 phase* **Physica C** 319 (1993) 34
- [179] D. M. Spiller, Y. Yang, C. Beduz, K. Pham, D. Sparrowe ve R. Riddle, *The effect of excess (Pb,Bi)2212 stoichiometry on the transport J_c of (Pb,Bi)-2223 superconducting tapes* **Physica C** 319 (1993) 50
- [180] J. P. Srivastava, A. Sattar, S. V. Sharma ve T. K. Nath, *Effect of Er-substitution on superconducting and metal insulator transitions in 2212 bismuth cuprate* **Physica C** 266 (1996) 335
- [181] S. A. Agnihotry, S. Chandra, P. P. Bakare ve S. K. Date, *Superconductivity in an Sb-incorporated Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) system* **Physica C** 212 (1993) 381
- [182] V. Lovchinov, D. Dimitrov, P. Simeonova, G. Kallias ve E. Moraitakis, *Phase formation and microstructure of silver sheathed Bi(Pb)SCCO tapes influenced by Te additive* **Supercond. Sci. Technol.** 13 (2000) 1042
- [183] A. Marino, T. Yasuda, E. Holguin ve L. Rinderer, *Preparation and electrical properties of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O single-phase high T_c films* **Physica C** 210 (1993) 16
- [184] G. C. Qian, K. Q. Ruan, X. H. Chen, C. Y. Wnag, L. Z. Cao ve M. R. Ji, *The electronic structure and transport properties of $Bi_2Sr_{2-x}La_xCaCu_2O_y$ ($x=0.0-0.8$)* **Physica C** 313 (1999) 58
- [185] Z. Özhanlı, M. E. Yakıncı, Y. Balcı ve M. A. Aksan, *Crystallization activation energy and hole concentration properties of the $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8-y}$ glass-ceramic superconductor rods* **Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism** 15 (2002) 543
- [186] H. Jin ve J. Kötzler, *Effect of La-doping on growth and superconductivity of Bi-2212 crystals* **Physica C** 325 (1999) 153
- [187] P. Murugakoothan, R. Jayavel, C. R. V. Rao, C. Subramanian ve P. Ramasamy, *Growth and characterization of bulk-textured $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_8$ float zone technique* **Supercond. Sci. Technol.** 7 (1994) 367
- [188] A. S. Ilyushin, L. Shi, L. I. Leonyuk, B. M. Mustafa, I. A. Nikonorova, S. V. Red'ko, Y. Jia, A. G. Yetkin, G. Zhou ve I. V. Zubov, *Composition and crystal structure parameters of single crystals $(Bi,Pb)_2Sr_{1.9}(Ca_{1-x}R_x)Cu_2O_{8-\delta}$*

- ($R=Y, Er, Ho, Tm$ and Yb) **J. Mater. Res.** 8 (1993) 1791
- [189] D. Prabhakaran ve C. Subramanian, *Texturing studies on $Bi_{2-x}Sr_{1-x}Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8-\delta}$ bulk crystals* **Supercond. Sci. Technol.** 11 (1998) 788
- [190] Q. Li, H. B. Pan, C. G. Zhu, P. S. Xu ve X. Y. Zhang *XRD and PES studies of $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Pr_xCu_2O_{8-\delta}$ system* **Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism** 13 (2000) 565
- [191] X. Chen, J. Liang, J. Min, J. Li ve G. Rao, *Phase separation and oxygen variation in Pr-doped $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$* **Phys. Rev. B** 50 (1994) 3431
- [192] R. Singh, A. Gupta, S. K. Agarwal, D. P. Singh ve A. V. Narlikar, *Superconductivity in Pr-doped $Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_y$* **Supercond. Sci. Technol.** 11 (1998) 311
- [193] X. Sun, X. Zhao, W. Wu, X. Fan, X. -G. Li ve H. C. Li, *Pr doping effect on the structure and superconductivity of $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Pr_xCu_2O_y$ single crystals* **Physica C** 307 (1998) 67
- [194] B. Vom Hatdt, W. Lisseck, K. Westerhold ve H. Bach, *Superconductivity in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$ single crystals doped with Fe, Ni and Zn* **Physical Rev. B** 49 (1994) 9898
- [195] S. Doniach ve M. Inui, *Long-range Coulomb interactions and the onset of superconductivity in the high- T_c materials* **Physical Rev. B** 41 (1990) 6668
- [196] A. E. Koshelev ve V. M. Vinokur, *Pinning-induced transition to disordered vortex phase in layered superconductors* **Physical Rev. B** 57 (1998) 8026
- [197] X. L. Wang, J. Horvat, G. D. Gu, K. K. Uprety, H. K. Liu ve S. X. Dou, *Enhanced flux pinning by Fe point defects in $Bi_2Sr_2Ca(Cu_{1-x}Fe_x)_2O_{8-\delta}$ single crystals* **Physica C** 337 (2000) 221
- [198] G. Maret, B. Hannoyer, F. Petit, D. D. Chaughule, S. B. Ogale and S. I. Patil, *A Mössbauer study of $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2(Cu,Fe)_3O_{10}$ around the superconducting transition temperature* **Physica C** 308 (1998) 85
- [199] H. Matsuhata, D. H. Ha, K. Oka, F. Iga ve Y. Nishihara, *Microstructural study of the Ni-doped 2212 phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor single crystals* **Physica C** 290 (1997) 122
- [200] H. L. Liu, D. B. Tanner, H. Berger ve G. Margaritondo, *ab-plane optical properties of Ni-doped $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$* **Physica C** 311 (1999) 197
- [201] J. T. Markert, Y. Dalichaouch ve M. P. Maple, *Physical Properties of High Temperature Superconductors* **World Scientific** Singapore (1989) s. 265
- [202] I. Watanabe, M. Akoshima, Y. Koike, S. Ohira ve K. Nagamine, *μ^+ SR study on $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_x(Cu_{1-y}Zn_y)_2O_{8-\delta}$ around the hole concentration of 1/8 per Cu* **Journal of Low Temperature Physics** 117 (1999) 503
- [203] S. Uchida, *Zn-impurity effects on high-temperature superconductivity.* **Physica C** 357-360 (2001) 25
- [204] A. V. Pop, R. Deltour, A. Harabor, D. Ciurchea, Gh Ilonca, V. Pop ve M. Todica, *Effect of Fe substitution for Cu in the mixed state of $(Bi,Pb)_2223$ superconductor* **Supercond. Sci. Technol.** 10 (1997) 843
- [205] Y. -K. Kuo, C. W. Schneider, D. T. Verebelyi, M. V. Nevitt, M. J. Skove, G. X. Tessema, H. Li ve J. M. Pond, *The effect of Co substitution for Cu in $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8-\delta}$* **Physica C** 319 (1999) 1
- [206] S. Bhattacharya, D. K. Modak, P. K. Pal ve B. K. Chaudhuri, *Electrical transport and small polaron hopping conduction in Mn-doped $Bi_3PbSr_3Ca_3Cu_{4-m}Mn_mO_x$ glasses: precursors for high temperature superconductors* **Materials Chemistry and Physics** 68 (2001) 239
- [207] R. K. Nkum, *Superconductivity in $(Bi,Pb)_2Ca_2Sr_2Cu_3V_xO_y$* **Journal of**

- Materials Science** 33 (1998) 207
- [208] Q. Li, H. B. Pan, C. G. Zhu, P. S. Xu ve X. Y. Zhang, *Substitution effect of Sn for Cu in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{Sr}_n\text{O}_{8-\delta}$ system* **Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism** 13 (2000) 137
- [209] K. Kocabaş ve M. Çiftçiöğlü, *The effect of Sb substitution of Cu in $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sb}_x\text{O}_y$ superconductors* **Phys. Stat. Sol. (a)** 177 (2001) 539
- [210] Y. Nishi, K. Nozaki, T. Kurataki ve T. Aida, *Formation of high- T_c $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_3\text{O}_x$* **Journal of Materials Science** 28 (1993) 5262
- [211] P. W. McMillan, *Glass-Ceramics* Academic Press London (1979) s. 1
- [212] T. Komatsu, R. Sato, K. Imai, K. Matsusita ve T. Yamashita, *High- T_c superconducting glass-ceramics based on BiSrCaCuO system* **Jpn. J. Appl. Phys.** 27, 4 (1988) 550
- [213] M. R. Deguire, N. P. Bansal ve C. J. Kim, *Superconducting glass-ceramics in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system* **J. Am. Ceram. Soc.** 75 (5) (1990) 1165
- [214] Y. Hu, N. -H. Liu ve U. -L. Lin, *Glass formation and glass structure of the $\text{BiO}_{1.5}\text{-PbO-CuO}$ system* **Journal of Materials Science** 33 (1998) 229
- [215] T. Suzuki, K. Yumoto, M. Hasegawa ve H. Takei, *Kinetic analysis on crystallization of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ from its glassy state* **Jpn. J. Appl. Phys.** 38 (1999) 2072
- [216] D. Shi, M. Tang, M. S. Boley, M. Hash, K. Vandervoort, H. Claus ve Y. N. Lwin, *Crystallization of metal-oxide glasses in Bi-Sr-Ca-Cu-O systems* **Physical Rev. B** 40 (1989) 2247
- [217] T. Komatsu, R. Sato, K. Matsusita ve T. Yamashita, *Superconducting glass ceramics with $T_c=100$ K based on the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system* **Appl. Phys. Lett.** 54 (12) (1989) 1169
- [218] R. Sato, T. Komatsu ve K. Matsusita, *Glass formation and superconductivity in the $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{SrCaCu}_2\text{O}_y$ system* **Journal of Materials Science Letter** 10 (1991) 355
- [219] T. Kasuga, K. Osamura, M. Hirata, W. H. Lee ve Y. Abe, *Superconducting glass-ceramics in $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.3}\text{O}_x$: effect of reheating time on T_c* **Supercond. Sci. Technol.** 6 (1993) 59
- [220] M. Kakina, L. Borjesson, S. Erikson, P. Svedlindh ve P. Norlåg, *Synthesis of highly pure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors using a colloidal processing technique* **Physica C** 162 (1989) 931
- [221] H. Zheng, Y. Hu ve J. D. Mackenzie, *$\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ ceramic fibers from crystallization of glasses* **Appl. Phys. Lett.** 55 (1989) 1255
- [222] Y. Balcı, “Cam Seramik Süperiletkenlerin Kristalleşme Kinetikleri ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi” **Doktora Tezi**, Fırat Üniversitesi (1997)
- [223] D. P. Matheis, S. T. Misture ve R. L. Snyder, *Phase formation and growth mechanisms in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ glass ceramics* **Physica C** 207 (1993) 134
- [224] Y. Balcı, M. Ceylan ve M. E. Yakıncı, *An investigation on the activation energy and the enthalpy of the primary crystallization of glass-ceramic Bi-rich BSCCO HT $_c$ superconductors* **Materials Science and Engineering B** 86 (2001) 83
- [225] C. H. Hwang ve G. Kim, *Crystallization of a Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system prepared by a melt process* **Supercond. Sci. Technol.** 5 (1992) 586
- [226] S. Mollah, K. K. Som, K. Bose, A. K. Chakravorty ve B. K. Chaudhuri, *nonadiabatic small-polaron hopping conduction in Li-doped and undoped $\text{Bi}_x\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_y\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 5$)* **Physical Rev. B** 46 (1992) 11075

- [227] M. Pop, B. Borodi, A. Zolde, C. Macuta ve S. Simon, *The initial crystallites growth at the surface of bismuth glass-ceramics* **Materials Letters** 42 (2000) 71
- [228] P. Somasundaram ve A. M. Umarji, *Structural and physical characterization of $Bi_2Ca_{1-x}Ln_xSr_2Cu_2O_{8-\delta}$ ($Ln=Dy$ and Y) glasses* **Physica C** 209 (1993) 393
- [229] T. Komatsu, R. Sato, H. Meguro, K. Matsusita ve T. Yamashita, *Effect of copper content on glass formation and superconductivity in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system* **Journal of Materials Science** 26 (1991) 683
- [230] T. Kasuga ve Y. Abe, *Superconducting Glass-Ceramics in Bi-Sr-Ca-Cu-O: Fabrication and Its Application* **World Scientific** Singapore (1997) s.193
- [231] T. Kasuga ve Y. Abe, *Formation of Bi- 2212 Superconducting Whiskers from Melt-Quenched BSCCO Containing Alumina* **J. Am. Ceram. Soc.** 76 (1993) 1885
- [232] P. E. Kazin, V. V. Poltavets, Y. D. Tretyakov, M. Jansen, B. Freitag ve W. Mader, *Phase and microstructural evolution in the process of the composite Bi-2212-(Sr,Ca)₃Al₂O₆ glass-ceramics formation* **Superconduc. Sci. Technol.** 12 (1999) 475
- [233] M. E. Yakıncı, *A structural transformation and its effect on the physical properties of the V-substituted $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-y}$ system* **J. Phys: Condens. Matter** 9 (1997)1105
- [234] B. Koscielska, B. Andrzejewski, W. Sadowski ve L. Murawski, *The effects of crystallization on the magnetic properties and critical current in Bi-Sr-Ca-Cu-O glass-ceramics* **Superconduc. Sci. Technol.** 15 (2002) 1017
- [235] J. A. Augis and J. D. Bennett, *Calculation of the Avrami Parameters for heterogenous solid-state reactions using a modification of the Kissinger Method* **J. Thermal Analy.** 13 (1978) 283
- [236] H. E. Kissinger, *Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis* **J. Res. Natl. Bur. Stand.** 57 (1956) 217
- [237] B. D.Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, **Addison-Wesley Publishing Company**, INC. USA (1978) p.102
- [238] H. Y. Chen, L. Wu, C. Ren, Q. Z. Luo, Z. H. Xie, X. Jiang, S. P. Zhu, Y. K. Xia, Y. R. Luo, *The effect and mechanism of bismuth doped lead oxid on the performance of the lead acid batteries* **Journal of Power Sources** 95 (2001) 108
- [239] I. Matsubara, H. Yamashita and T. Kawai, *Growth of superconducting whiskers in the Bi systems*, **Journal of Crystal Growth** 128 (1993) 719
- [240] D. Mandrus, L. Forro, C. Kendziora, L. Mihaly, *Two-dimensional electron localization in bulk single crystals of $Bi_2Sr_2Y_xCa_{1-x}Cu_2O_8$* **Phys. Rev. B** 46 (1992) 14928
- [241] T. Ozawa, *Kinetics of non-isothermal crystallisation*, **Polymer** 12 (1971) 150
- [242] A. I. Abou-Aly, N. H. Mohammed, R. Awad ve I. H. Ibrahim, *Study of the localization and Cooper pair breaking in $Tl_{1-x}Er_xBa_2Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$* **Supercond. Sci. Technol.** 13 (2000) 1107
- [243] A. B. Kaiser, *Comparison of thermopower behaviour in different superconductors* **Physica C** 282-287 (1997) 1251
- [244] J. E. Rodriguez, A. Marino ve J. Giraldo, *Electron-phonon enhancement of thermopower in silver-doped superconducting Bi-compounds* **Physica C** 282-287 (1997) 1253
- [245] A. K. Dhama ve T. K. Dey, *Thermal transport in BPSCCO system between 20 and 170 K* **Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism**

13 (2000) 617

- [246] A. K. Dhama, M. K. Chattopadhyay and T. K. Dey, *Thermal conductivity of 2223 BSCCO superconductor-polyethylene glycol composites between 20 and 300 K* **Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism** 13 (2000) 417

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Erzurum’ da doğdu. İlk öğrenimini Kayseri’ nin Pınarbaşı ilçesinde, Orta ve Lise öğrenimini Uşak ilinde tamamladı. 1991 yılında yapılan Öğrenci Yerleştirme Sınavı (ÖYS) sonucu İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümüne girmeye hak kazandı. 1995 yılında aynı bölümden dönem birincisi olarak mezun oldu. 1995 yılı Eylül ayında İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsünün Fizik Anabilim Dalında açmış olduğu Yüksek Lisans Sınavını kazandı.1996 yılında İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünün açmış olduğu Araştırma Görevlililiği sınavını kazandı. 1998 yılında Doç. Dr. M. Eyyüphan Yakıncı’ nın danışmanlığında “*BiSrCaCuO (2223) Cam-Seramik Süperiletken Sistemine Küçük Yarıçaplı İyonların Katılması ve Sistemin Fiziksel ve Elektriksel Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi*” isimli Yüksek Lisansını bitirdi. 1998 yılı Şubat ayında İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsünün Fizik Anabilim Dalında açmış olduğu Doktora Sınavını kazandı. 1999 yılı Mayıs ayında yapılan Kamu Personeli Dil Sınavını (KPDS) ve 2000 yılında yapılan Üniversiteler Arası Dil Sınavını (ÜDS) başarıyla geçti. 1999-2000 öğretim yılı güz döneminde doktora ders aşamasını bitirdi ve 1999-2000 öğretim yılı bahar döneminde ise yeterlilik sınavını tamamladı.

Katıldığı Bilimsel Kongreler, Konferanslar

1. 16. Türk Fizik Derneği Kongresi, Ayvalık/Balıkesir 1996
2. 2. Uluslararası Kızılırmak Fen Bilimleri Kongresi KIRIKKALE 1998
3. I. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Sempozyumu TRABZON 1999
4. 19. Türk Fizik Derneği Kongresi, ELAZIĞ 2000
5. II. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Sempozyumu MALATYA 2001
6. International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors MOS' 99 Stockholm/SWEDEN 1999
7. International Conference on Superconductivity, CMR&Related Materials, SCRM, 1-8 June 2002 Giens, FRANCE

Uluslararası Yayınlar (SCI)

1. Thermal Conductivity Properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+z}$ Glass-ceramic HT_c Superconductor Rods

M. A. Aksan, M. E. Yakıncı, Y. Balcı and H. Ateş

Jour. of Low. Temp. Phys. Vol. 117 (1999) 957-961

2. In-Situ Single Chamber Arc Sputtering Process for $\text{YCd}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Superconducting Thin Films

M. E. Yakıncı, Y. Balcı, *M. A. Aksan*, Y. Aydoğdu and H. Ateş

Jour. of Low. Temp. Phys. Vol. 117 (1999) 645-649

3. Thermal Conductivity Properties of Glass-ceramic $(\text{Bi}_{2-\delta-y}\text{Ga}_\delta\text{Tl}_y)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ High- T_c Superconductors

Y. Balcı, M. E. Yakıncı, *M. A. Aksan*, A. Özdeş and H. Ateş

Jour. of Low. Temp. Phys. Vol. 117 (1999) 663-667

4. Synthesis and Characterisation of Glass-ceramic $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ Superconductor

M. Ali Aksan, M. Eyyüphan Yakıncı and Y. Balcı

Superconductor Science and Technology, 13 (2000) 955-963

5. Study on the Physical and Electrical Properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ Glass-Ceramic Superconductors

M. Ali Aksan, M. Eyyüphan Yakıncı and Y. Balcı

Journal of Superconductivity:Incorporating Novel Magnetism, 15 (2002) 553-558

6. Degradation of superconducting properties in MgB_2 by formation of the MgB_4 phase

M. E. Yakıncı, Y. Balcı, *M. A. Aksan*, H. I. Adıgüzel and A. Gencer

Journal of Superconductivity:Incorporating Novel Magnetism, 15 (2002) 607-611

7. Crystallisation Activation Energy and Hole Concentration Properties of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ Glass-Ceramic Superconductor Rods

Z. Özhanlı, M. E. Yakıncı, Y. Balcı and *M. A. Aksan*

Journal of Superconductivity:Incorporating Novel Magnetism, 15 (2002) 543-547

Bildiriler

1. Yeni Grafit Yüksek Sıcaklık Fırınlar ile BiSrCaCuO Bazlı Süperiletkenlerin Cam-Seramik Olarak Elde Edilmesi

M. Ali AKSAN, M. Eyyüphan YAKINCI

16. TFD Kongresi-1996 Ayvalık/TÜRKİYE

2. Kuvvetli Elektrik Alanlarında Polietilen Tereftalat Polimer Dielektrığının Elektrik Geçirgenliği

H. Zülfiaroğlu ALİYEYEV, O. Adem KAYA, M. Ali AKSAN, Haluk ATEŞ

16. TFD Kongresi-1996 Ayvalık/TÜRKİYE

3. Bi-2223 Sistemine Galyum Katılanmasının Sistemin Elektriksel ve Kritik Akım Yoğunluğu Özelliklerine Etkisi

M. Ali AKSAN, M. Eyyüphan YAKINCI

2. Uluslararası Kızılırmak Fen-Bilimleri Kongresi-1998 Kırıkkale/TÜRKİYE

4. "In-Situ DC Arc Sputtering" Yöntemi ile Üretilen $Y_{0.8}Cd_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Süperiletken İnce Filmlerin Elektriksel ve Mikroyapısal Özellikleri

M. E. Yakıncı, Y. Balcı, M. A. Aksan, H. Ateş ve M. Doğan

1. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Kongresi 1999- Trabzon/TÜRKİYE

5. Daldırma Yöntemi ile Hazırlanmış Bi-Sr-Ca-Cu-O Süperiletken Kalın Filmlerde Manyetik Yönlendirme

M. A. Aksan, M. E. Yakıncı, Y. Balcı, H. Ateş ve M. Doğan

1. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Kongresi 1999- Trabzon/TÜRKİYE

6. Cam-Seramik $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ HT_c Süperiletken Çubukların Termal İletkenlik Özellikleri

M. E. Yakıncı, Y. Balcı, M. A. Aksan, H. Ateş ve M. Doğan

1. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Kongresi 1999- Trabzon/TÜRKİYE

7. BSCCO (n=3) Sistemine Titanyum Katılanmasının Etkisi

Y. Balcı, M. E. Yakıncı, M. A. Aksan, H. Ateş ve M. Doğan

1. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Kongresi 1999- Trabzon/TÜRKİYE

8. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerde Termal İletkenlik

M. A. Aksan, M. E. Yakıncı ve Y. Balcı

19. TFD Kongresi 26-29 Eylül 2000 Elazığ

9. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerde Termoelektrik Güç

M. A. Aksan, Y. Balcı ve M. E. Yakıncı

19. TFD Kongresi 26-29 Eylül 2000 Elazığ

10. Preparation of $(\text{Bi}_{1.8}\text{Tl}_{0.2})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}/\text{Ag}$ Sheated Tapes with a Isothermal Partial Melting Process

M. E. Yakıncı, Y. Balcı, M. A. Aksan and D. Holland

2. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Sempozyumu 11-13 Temmuz 2001- Malatya/TÜRKİYE

11. Bi-2212 Sisteminde Ca yerine Cd Katkılanmasının Sistemin Fiziksel, Termal ve Elektriksel Özelliklerine Etkisi

M. A. Aksan, M. E. Yakıncı, Y. Balcı, Z. Özhanlı ve Y. Önal

2. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Sempozyumu 11-13 Temmuz 2001- Malatya/TÜRKİYE

12. $(\text{Bi}_{1.8}\text{V}_{0.2})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ Cam-Seramik Yüksek Sıcaklık Süperiletken Çubukların Karakterizasyonu

M. A. Aksan, M. E. Yakıncı, Y. Balcı ve D. Holland

2. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Sempozyumu 11-13 Temmuz 2001- Malatya/TÜRKİYE

13. Physical, electrical, thermal and magnetic properties of glass-ceramic Bi(Zn)-2223 superconducting system

M. A. Aksan, M. E. Yakıncı and Y. Balcı

SCRM 2002 June 1-8 2002-Giens, FRANCE

14. Effect of Cr doping in MgB_2 metallic superconductors

Y. Balcı, M. E. Yakıncı and M. A. Aksan

SCRM 2002 June 1-8 2002-Giens, FRANCE

15. Crystallisation activation energy and hole concentration properties of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-\delta}\text{Cd}_\delta\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ glass-ceramic superconductor rods

Z. Özhanlı, M. E. Yakıncı, Y. Balcı and M. A. Aksan

SCRM 2002 June 1-8 2002-Giens, FRANCE

16. Degradation of superconducting properties in MgB_2 by formation of the MgB_4 phase

M. E. Yakıncı, Y. Balcı, M. A. Aksan, H. İ. Adıgüzel and A. Gencer

SCRM 2002 June 1-8 2002-Giens, FRANCE

