

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Berdan ÖZKURT

**Nd ve Gd KATKILI BSCCO CAM SERAMİK SÜPERİLETKEN
SİSTEMİNİN FİZİKSEL VE İLETİM ÖZELLİKLERİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2007

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Nd ve Gd KATKILI BSCCO CAM SERAMİK SÜPERİLETKEN
SİSTEMİNİN FİZİKSEL VE İLETİM ÖZELLİKLERİ**

**Berdan ÖZKURT
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**Bu tez 6/ 09/2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından oybirliği/Oyçokluğu
ile Kabul Edilmiştir.**

**İmza.....
Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
DANIŞMAN**

**İmza.....
Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
ÜYE**

**İmza.....
Prof. Dr. Osman SERİNDAG
ÜYE**

**İmza.....
Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
ÜYE**

**İmza.....
Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI
ÜYE**

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof.Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür**

**Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2004D15**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ
DOKTORA TEZİ

**Nd ve Gd KATKILI BSCCO CAM SERAMİK SÜPERİLETKEN
SİSTEMİNİN FİZİKSEL VE İLETİM ÖZELLİKLERİ**

Berdan ÖZKURT

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK

Yıl: 2007, Sayfa : 123

Jüri: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI

Bu çalışmanın amacı, Nd katkılı BSCCO süperiletkenlerinin yapısal, elektriksel, ısısal ve magnetik özelliklerinin yanı sıra Gd- katkılı BSCCO örneklerinin ısısal özelliklerini incelemektir. Birinci kısımda süperiletkenlerin yapısı ve fiziksel özellikleri ile ilgili olarak, bazı teorik bilgiler, diğer kısımlarda ise hazırlanan numunelerin yapısal ve magnetik özellikleri verilmiştir. Nd- katkılı malzemelere ait süperiletkenlik özellikleri, XRD, SEM, R-T, TEP, κ -T ve M-H sonuçları analiz edilerek yorumlanmıştır. Gd-katkılı malzemelerin ise TEP ve κ -T ölçümleri yapılarak teorik sonuçlarla kıyaslanmıştır. Elde edilen bulgular, Nd-Gd katkılarının süperiletkenliği olumsuz etkilediğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: BSCCO, XRD, SEM, Direnç, TEP.

ABSTRACT
PhD THESIS

**PHYSICAL AND TRANSPORT PROPERTIES OF Nd AND Gd DOPED
BSCCO GLASS-CERAMIC SUPERCONDUCTORS**

Berdan ÖZKURT

**DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF CUKUROVA**

Supervisor: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK

Year: 2007, Pages: 123

Jury: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
Prof. Dr. Osman SERİNDAG
Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI

The aim of this study is to investigate beside thermal properties of Gd-doped BSCCO superconductor the structural, electrical, thermal and magnetic properties of Nd- doped BSCCO superconductor. In the first section, the physical properties of superconductors and some theoretical knowledge have been explained. In the other sections, the structural and magnetic properties of the prepared BSCCO samples have been given. The properties of Nd- doped superconductors have been analysed by using XRD, SEM, R-T, TEP, κ -T and M-H. On the other hand, TEP and κ -T measurements have performed on Gd-doped samples. The experimental results have been compared with the theoretical models. The results show that the all of these properties of samples were slightly degraded when Nd-Gd were added into BSCCO system.

Key Words: BSCCO, XRD, SEM, Resistivity, TEP.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora döneminde danışmalığımı yapan doktora tez çalışmalarım kapsamında çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeye de katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK'e, en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca, yine çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan ve her türlü desteği benden esirgemeyen grubumuzun lideri hocam sayın Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ'a teşekkür ederim. Çalışmalarım süresinde bana vermiş olduğu her türlü destek ve bu tezin oluşumundaki katkılarından dolayı Dr. Ahmet EKİCİBİL'e teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Malatya Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI, Doç. Dr. İbrahim ADIGÜZEL, Doç. Dr. M. Ali AKSAN ve Arş. Gör. Serdar Altın'a teşekkür ederim.

Desteklerinden dolayı gurubumuzun diğer elemanlarına teşekkür ederim.

Sevgili ailem, Babam Cumhur ÖZKURT, Annem Gülin ÖZKURT ve Abim Öğr. Gör. Haşim ÖZKURT'a en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri.....	6
1.2. Yüksek T_c Süperiletkenliğin Mekanizması.....	9
1.3. Öz direnç ve Magnetik Duygunluk.....	10
1.4. Camların Oluşumu ve Yapısı	11
1.4.1 Tanecik Yapılı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri.....	13
1.4.2. Zayıf Bağlar.....	14
1.4.3. Kritik Durum Modelleri.....	15
1.4.4. Bean Modeli.....	16
1.4.5. Akı Dinamikleri.....	17
1.5. Süperiletkenlerde Kritik Akım Yoğunluğu.....	18
1.6. Camların Kristalleşmesi.....	19
1.7. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin Kristal Yapıları.....	22
1.7.1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ Sisteminin Kristal Yapısı.....	22
1.8. Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Camlarda Süperiletkenlik Faz Oluşumu.....	25
1.8.1. Cam Oluşumu.....	25
1.8.2. ilk kristalleşme (2201 fazının oluşumu).....	26
1.8.3. 2212 Fazının Oluşumu.....	27
1.8.4. 2223 Fazının Oluşumu.....	28
1.9. Kristalleşmenin ve Faz Oluşumunun Kinetiği.....	31
1.10. Bi-Tabanlı Camların Termal Kararlılığı.....	35
1.10.1. Termal (Isısal) Kararlılık ve Faz Ayrımı.....	35
1.10.2. Termal Analiz.....	37

1.11. Termoelektrik Güç (S).....	40
1.12. S İçin Modeller.....	41
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	44
3. MATERYAL VE METOD.....	56
3.1. Giriş.....	56
3.2 Malzeme Hazırlama Teknikleri.....	56
3.2.1 Katı-hal Tepkime Yöntemi.....	56
3.2.2 Eritme-Döküm Yöntemi.....	57
3.2.3 Çökeltme Yöntemi (çözelti-jel yöntemi).....	58
3.3. Örneklerin Hazırlanması.....	59
3.3.1. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ ($x=0.025, 0.050, 0.075, 0.1$) Bileşiğinin Hazırlanması.....	59
3.3.2. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ ($x=0.01, 0.050, 0.075, 0.1$) Bileşiğinin Hazırlanması.....	59
3.3.3. Tabletlerin Preslenmesi.....	60
3.3.4. Tabletlerin Sinterlenmesi.....	60
3.4. Deneysel Ölçümler.....	60
3.4.1. X-Işını Difraksiyonu Analizi	60
3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	61
3.4.3. Elektriksel Direnç Ölçümleri (R-T).....	61
3.4.4. Diferansiyel Termal Analiz.....	62
3.4.5 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC).....	63
3.4.6. Termoelektrik Güç Ölçümleri.....	64
3.4.7 Termal İletkenlik Ölçümleri.....	64
3.4.8. Magnetizasyon Ölçümleri.....	65
4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....	66
4.1. Giriş.....	66
4.2. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğine Ait Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları.....	66
4.3. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM Analizi).....	72

4.4. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin X-Işınları Difraksiyonu	
Sonuçları.....	79
4.5. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin D.C. Magnetik Ölçümleri.....	82
4.6. Termoelektrik Güç $S(T)$ Analizi.....	87
4.7. Termal İletkenlik $K(T)$ Sonuçları.....	91
4.8. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin X-Işınları Difraksiyonu	
Sonuçları.....	93
4.9. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğine Ait Elektriksel Direnç	
Ölçüm Sonuçları.....	96
4.10. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğine Ait Termoelektrik Güç $S(T)$	
Ölçüm Sonuçları.....	98
4.11. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğine Ait Isısal İletkenlik $\kappa(T)$	
Sonuçları.....	105
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	107
5.1. Sonuçlar.....	107
5.1.1. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin R-T Ölçüm Sonuçları.....	107
5.1.2. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin Taramalı Elektron	
Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları.....	109
5.1.3. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin X-ışınları Difraksiyonu	
Analizi Sonuçları.....	110
5.1.4. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin D.C. Magnetik	
Ölçüm Sonuçları.....	112
5.2. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin Termoelektrik Güç $S(T)$ ve	
Termal İletkenlik Analizi Sonuçları.....	113
5.3. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin Ölçüm Sonuçları.....	115
5.4. Öneriler.....	116
KAYNAKLAR.....	118
ÖZGEÇMİŞ.....	123

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. 1100 ° C'den 1400 ° C'ye kadar olan sıcaklıklarda eritilmiş cam örneklerinin TGA ve DTA eğrilerinden elde edilmiş termal özellikler.....	38
Çizelge 4.1. 0-6 T aralığında örneklerin geçiş sıcaklıkları.....	70
Çizelge 4.2. Nd1, Nd2, Nd3, Nd4 ve Nd5 örneklerinin birim hücre parametreleri.....	81
Çizelge 4.3 Nd2 ve Nd5 örneklerine ait kritik akım yoğunlukları değerleri.....	86
Çizelge 4.4 İki band modelinde hesaplanan en uygun parametreler olan $A, B, \alpha, (E_0-E_f)$ ve γ değerleri.....	90
Çizelge 4.5. Xin iki band modelinde hesaplanan en uygun parametreler olan A, B, C , ve γ değerleri.....	90
Çizelge 4.6. Cam-seramik örneklerinin yapısal ve elektriksel özellikleri.....	94
Çizelge 4.7. Denklem 1.9 kullanılarak elde edilen A, B ve α ile türetilmiş E_0-E_f ve Γ Değerleri.....	101
Çizelge 4.8. Denklem 1.11 kullanılarak elde edilen D, E, λ ve F ile, türetilmiş E_g değerleri.....	103

Şekil 1.1. Normal bir metalin mutlak sıcaklıkta sonlu öz direnç eğrisi ve bir süperiletken için kritik T_c sıcaklıkta sıfıra düşüşü gösteren, T sıcaklığına göre ρ öz direncinin grafiği (Ku, 1987).....	2
Şekil 1.2. Şematik bir dışarı atılma gösterimi. Üst tarafta Meissner olayı gösterilmektedir (Rose, 1978).....	3
Şekil 1.3. Kritik B_c alanının sıcaklıkla değişimi (Rose, 1978).....	4
Şekil 1.4. $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ için magnetizasyon ve öz direnç eğrisi (Ku, 1987).....	10
Şekil 1.5. Kristalli malzemelerle camsı malzemelerin özgül hacimde değişme göstererek katılaşması. T_c kristalli malzemenin erime sıcaklığıdır (Matusita, 1979).....	12
Şekil 1.6. BSCCO sisteminin kristal yapıları a) $n=1$ fazını b) $n=2$ fazını c) $n=3$ fazını göstermektedir (Tarascon, 1988).....	23
Şekil 1.7. $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ sistemi için DSC (Differential Scanning Calorimetry) grafiği (Wong-Ng ve ark., 1992).....	27
Şekil 1.8. 400, 550, 770, 820, 860 ve 870 ° C sinterleme sıcaklıklarında $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ sistemi için XRD grafiği.....	29
Şekil 1.9. $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ örneğine ait öz direnç eğrileri a) 0.5, 2, 6.5 saat için ve b) 24, 48, 76 saat için.....	32
Şekil 1.10. $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ örneğine ait SEM fotoğrafları. a) 0.5 saat için (2201 fazı baskın), b) 6.5 saat için (2212 fazı baskın), c) 24 saat için (2212 ve 2223 fazı baskın), d) 88 saat için (2223 fazı baskın), e) 192 saat için (2223 ve 2212 fazı baskın).....	34
Şekil 1.11. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camın DTA eğrisi (ısıtma oranı 10 ° K/dk).....	35
Şekil 1.12. $R(\text{Cu}^+)=\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ nin bir fonksiyonu olarak $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camlarda T_g ve kristalleşme pik sıcaklıklarının, T_p değerleri.....	36
Şekil 1.13. $R(\text{Cu}^+)=0.70-0.75$ olan $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_x\text{O}_y$ cam gruplarına ait DTA eğrisi.....	37

Şekil 1.14. 1200 ° C’de eritilerek üretilmiş $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camının tipik TGA ve DTA eğrileri (Komatsu, 1993).....	38
Şekil 1.15. Değişik sıcaklıklarda eritilmiş örneğin DTA eğrisi.....	39
Şekil 3.1. Bir camın diferansiyel termal analiz eğrisi.....	63
Şekil 4.1. Katkısız $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ örneğine ait R-T eğrisi.....	66
Şekil 4.2. $x=0.025$ (Nd2 örneği) konsantrasyonlu $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi.....	67
Şekil 4.3. $x=0.050$ (Nd3 örneği) konsantrasyonlu $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi.....	68
Şekil 4.4. $x=0.075$ (Nd4 örneği) konsantrasyonlu $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi.....	68
Şekil 4.5. $x=0.1$ (Nd5 örneği) konsantrasyonlu $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi.....	69
Şekil 4.6. Uygulanan 2, 4, 6 Tesla değerindeki dış magnetik alanda Nd2 örneği için sıcaklığa karşı normalize edilmiş direnç grafiği.....	71
Şekil 4.7. Nd2 örneği için, $T_{c,onset}$ ve $T_{c,offset}$ sıcaklıklarının tersinmez magnetik alana karşı grafiği.....	72
Şekil 4.8. Katkısız $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı.....	73
Şekil 4.9. Nd2 örneğinin SEM fotoğrafı	74
Şekil 4.10. Nd3 örneğinin SEM fotoğrafı	74
Şekil 4.11. Nd4 örneğinin SEM fotoğrafı	75
Şekil 4.12. Nd5 örneğinin SEM fotoğrafı	75
Şekil 4.13. Nd2 örneğinin yüzeyi parlatılmış SEM fotoğrafı. Fotoğrafta A olarak gösterilen kısım CuO zengini fazı gösterirken, B- BiPb-2212 fazını ve C- BiPb-2223 fazını göstermektedir.....	76
Şekil 4.14. Nd3 örneğinin yüzeyi parlatılmış SEM fotoğrafı. Fotoğrafta A olarak gösterilen kısım CuO zengini fazı gösterirken, B- BiPb-2212 fazını ve C- BiPb-2223 fazını göstermektedir.....	77
Şekil 4.15. Nd4 örneğinin yüzeyi parlatılmış SEM fotoğrafı. Fotoğrafta A olarak gösterilen kısım CuO zengini fazı gösterirken, B- BiPb-2212	

fazını ve C- BiPb-2223 fazını göstermektedir.....	77
Şekil 4.16. Nd5 örneğinin yüzeyi parlatılmış SEM fotoğrafı. Fotoğrafta A olarak gösterilen kısım CuO zengini fazı gösterirken, B- BiPb-2212 fazını ve C- BiPb-2223 fazını göstermektedir.....	78
Şekil 4.17. Katkısız $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ süperiletken örneğine ait XRD sonuçları.....	79
Şekil 4.18. a-) $x=0.025$, b-) $x=0.05$, c-) $x=0.075$ and d-) $x=0.1$ örneklerinin XRD sonuçları.....	80
Şekil 4.19. Nd2 örneğine ait histerezis eğrisi.....	83
Şekil 4.20. Nd5 örneğine ait histerezis eğrisi.....	83
Şekil 4.21. Nd2 örneğine ait kritik akım yoğunluğu-magnetik alan eğrisi.....	85
Şekil 4.22. Nd5 örneğine ait kritik akım yoğunluğu-magnetik alan eğrisi.....	85
Şekil 4.23. Nd2 ve Nd5 örnekleri için kritik akım yoğunluğunun sıcaklıkla değişim eğrisi.....	86
Şekil 4.24. Termoelektrik güç $S(T)$ 'nin sıcaklık ile değişimi.....	88
Şekil 4.25. Deneysel olarak elde edilen Termoelektrik güç $S(T)$ değerlerinin, iki band modeline göre hesaplanmış değerlerle, karşılaştırılması.....	89
Şekil 4.26. Deneysel olarak elde edilen Termoelektrik güç $S(T)$ değerlerinin, Xin iki band modeline göre hesaplanmış değerlerle, karşılaştırılması....	89
Şekil 4.27. Termal iletkenlik sıcaklık eğrisi.....	92
Şekil 4.28. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ cam-seramik sistemin XRD sonuçları. a) $x=0.01$, b) $x=0.05$, c) $x=0.075$ ve d) $x=0.1$	93
Şekil 4.29. Birim hücre parametrelerinin konsantrasyonla (x) değişimi.....	95
Şekil 4.30. Örneklerin sıcaklığa karşı elektriksel direnç grafiği (Coşkun. A, 2004).....	96
Şekil 4.31. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ cam-seramik superiletkeni için termoelektrik gücün sıcaklıkla değişimi.....	98
Şekil 4.32. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ cam-seramik superiletken sistemi için denklem (1.9.) kullanılarak iki band modeline göre hesaplanan Termoelektrik güç $S(T)$ değerlerinin, deneysel değerlerle karşılaştırılması. Sürekli çizgiler modelden elde edilen sonuçları	

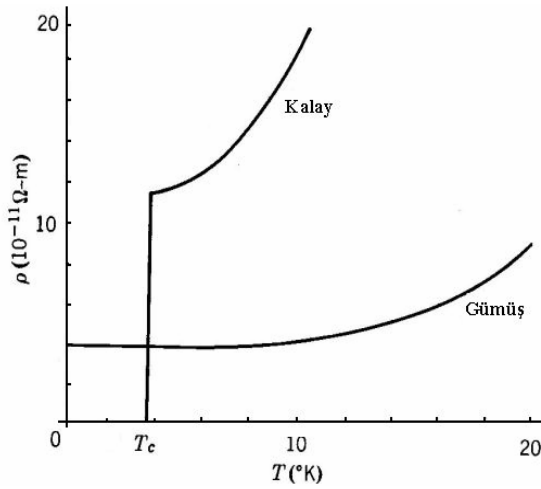
göstermektedir.....	100
Şekil 4.33. a) katkısız ve b) Gd katkılı örnekler için, iletim bandının elektronik durum yoğunluğunun $D(E)$ grafiği. Model dikdörtgensel band ile gösterilmektedir.....	102
Şekil 4.34. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}$ cam-seramik superiletken sistemi için denklem (1.11) kullanılarak hesaplanan Termoelektrik güç $S(T)$ değerlerinin, deneysel değerlerle karşılaştırılması. Uygun değerler düz çizgilerle gösterilmektedir.....	104
Şekil 4.35. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}$ cam-seramik superiletkenliği için termal iletkenliğin κ , sıcaklığa bağlılığı.....	105
Şekil 5.1 $x=0.1$ (Nd5 örneği) konsantrasyonlu $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Nd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}$ sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi.....	108
Şekil 5.2. Nd5 örneğinin SEM fotoğrafı (20 kV, X2000, 10 μ m).....	109
Şekil 5.3. a-) $x=0.025$, b-) $x=0.05$, c-) $x=0.075$ and d-) $x=0.1$ örneklerinin XRD sonuçları.....	111
Şekil 5.4. Nd5 örneğine ait histerezis eğrisi.....	113
Şekil.5.5. Termoelektrik güç $S(T)$ 'nin sıcaklık ile değişimi.....	114

1. GİRİŞ

Süperiletkenler, sıcaklıkları belli bir seviyeye düşürüldüğünde elektrik akımına karşı dirençlerini tamamen kaybeden maddelerdir. Yani; bir maddenin, enerji iletkenliğinde direncinin sıfır olması durumuna *süperiletkenlik özelliği* denir. Bu bize, elektrik akımının sıradan iletkenlerde dirençten doğan ve ısı olarak yayılan enerji kaybını engelleme olanağı verir ki bu yaklaşık %3 ile %10 arasında bir değerdedir. Binlerce metal alaşımın da birbirlerinden farklı şartlarda süperiletken olabileceği anlaşıldığı andan itibaren, her geçen gün bu maddelere yenileri eklenmektedir. Bugün hala, insanların yaşayabilecekleri şartlarda ve sıcaklıklarda bilinen teknolojik uygulamalarda kullanılabilecek özelliklere sahip süper iletken bir madde bulunmuş değildir. Her şey bir yana böyle bir süperiletken madde bulunduğunda, öncelikle, insanlık tarihinin en önemli enerji tasarrufu imkanı kendiliğinden ortaya çıkacaktır. Bu tasarruf, sadece daha önce kullanılmayan enerjinin nihai kullanım noktasına kadar gelmesi ile elde edilecek bir tasarruf değil, aynı zamanda özellikle cisimlerin hareketi sırasında, sürtünmeden kaynaklanan enerji kayıplarından da büyük ölçüde kurtulmasıdır. Bir katının elektriksel öz direncine bir çok etkenin katkısı vardır. Elektronlar, kusursuz bir örgüye kıyasla, bir kristalde bulunan yapısal kusur veya kirlilik değişimlerinden dolayı saçılırlar. Ayrıca, normal modlardaki örgü iyonlarının katıda hareket eden ses dalgalarına benzer bir olayı meydana getiren titreşimleri vardır. Bu dalgalara *fonon* diyoruz. Sıcaklık arttıkça örgüde daha çok fonon oluşmaktadır. Bunun sonucunda da, iletim elektronlarını saçan ve daha fazla dirence sebep olan bir elektron-fonon etkileşmesi oluşur. Bu yüzden, sıcaklık azaldıkça katının elektriksel direnci azalmalıdır. Ancak, kristal kusurlarından dolayı mutlak sıfır civarında bile bir artık direnç beklenir. Bu nedenle, bazı katıların elektriksel direncinin yeterince düşük sıcaklıklarda tamamen yok olması, olağanüstü gibi görünmektedir.

1911’de Heike Kammerling Onnes katı cıvanın T_c kritik sıcaklık denilen belirli bir sıcaklığın altında soğutulduğunda elektriksel direncinin ölçülemeyecek kadar küçük bir değere düştüğünü buldu (Onnes, 1911). Sıcaklık, $T_c=4.2^\circ\text{K}$ ’nin

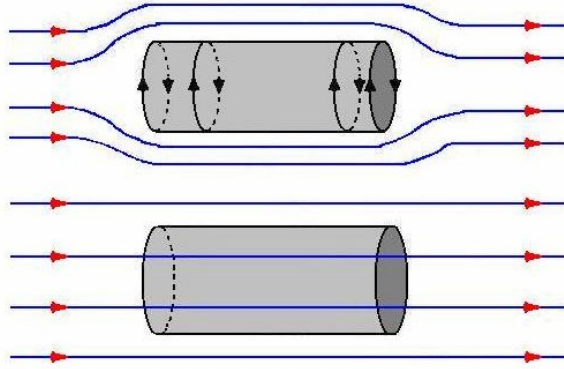
altına düşerken, civa normal durumdan süperiletken bir duruma geçer. O zamandan beri 23°K 'e kadar yüksek kritik sıcaklıkların altında diğer birçok element, bileşikler ve alaşımlar süperiletken olarak bilinmektedir. Fakat, bütün maddeler süperiletken değildir. Şekil 1.1 süperiletken kalay ve süperiletken olmayan gümüş için çok düşük sıcaklıklarda öz direncin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Bir süperiletkende akımlar, ölçülebilir bir azalma olmaksızın senelerce öyle kalabilir.



Şekil 1.1. Normal bir metalin mutlak sıcaklıkta sonlu öz direnç eğrisi ve bir süperiletken için kritik T_c sıcaklıkta sıfıra düşüşü gösteren, T sıcaklığına göre ρ öz direncinin grafiği (Ku, 1987).

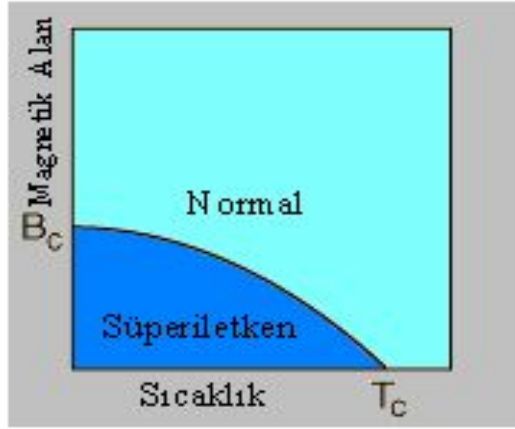
1933' de Meissner ve Oschenfeld süperiletken bir maddenin, bir magnetik alan etkisinde kritik sıcaklığının altında soğutulurken, iç kısmındaki tüm magnetik akıyı dışarı attığını buldular (Meissner ve Ochsenfeld, 1933). Eğer alan, madde kritik sıcaklığının altına soğutulduktan sonra uygulanırsa, magnetik akı süperiletkenden dışarı atılır. Bu yüzden bir süperiletken tam bir diamagnet gibi davranır. Meissner olayının her ikisi de Şekil 1.2' de gösterilmektedir. Lenz yasasına göre, magnetik akı bir devre içinde değiştiği zaman, akıdaki değişime karşı koyacak yönde bir indirgenmiş akım meydana gelir. Diamagnetik bir atomdaki yörüngesel elektronlar dönme hareketlerini, dıştan uygulanan magnetik alana karşı koyacak bir net magnetik moment oluşturmak üzere düzenlerler. Bunu şu şekilde açıklayabiliriz; bir dış magnetik alan bir süperiletkenin içine nüfuz edemez, çünkü; hareketleri bir atomdaki gibi engellenmemiş olan süperiletkendeki iletim elektronları hareketlerini, karşı koyan bir magnetik alan oluşturacak şekilde ayarlarlar. Bu durumda bütün

süperiletken, tek bir diamagnetik atom gibi davranır. Böylece, süperiletkenlerin iki ana özelliği, yani magnetik akının dışlanması ve akım akışına direncin bulunmayışı birbirleriyle ilişkilidir. Dış magnetik alan uygulandığında akı dışlamasını sürdürmek için, kalıcı (dirençsiz) bir akımın olması zorunludur.



Şekil 1.2. Şematik bir dışarı atılma gösterimi. Üst tarafta Meissner olayı gösterilmektedir (Rose, 1978).

Eğer dış alan kritik H_c denilen belirli bir değerin üzerine artırılırsa, metalin süperiletkenliğinin kalmadığı ve normal hale geldiği görülmektedir. Belirli bir metal için bu kritik alanın değeri Şekil 1.3' te kurşun için gösterildiği gibi sıcaklığa bağlıdır. Dış magnetik alan artarken buna bağlı olarak kritik sıcaklık, $H > H_c$ (0°K) oluncaya kadar düşer. Bu metal için hiç bir sıcaklıkta süperiletkenlik yoktur. Bunu şöyle anlayabiliriz; T_c ' nin altında bir sıcaklıkta bir magnetik alan uygulandığını varsayalım. Süperiletken, bu alanı Meissner olayı nedeniyle dışarıda bırakacaktır. Magnetik alandaki enerji azalması, süperiletken akımı oluşturan elektronların artan enerjisi olarak ortaya çıkar. Dış magnetik alanın şiddeti artarken süperiletken tarafından kazanılmış enerji de artar. Alanın kritik B_c değerinde süperiletken durumun enerjisi normal durumun enerjisinden daha fazla olur, böylece materyal normal hale gelir.



Şekil 1.3. Kritik B_c alanının sıcaklıkla değişimi (Rose, 1978).

1950’ de yapılan deneyler, aynı elementin farklı izotoplarından oluşmuş kristalin kritik sıcaklığının izotopik kütleyle bağlı olduğunu açıkladığı zaman, süperiletkenlik olayında örgü titreşiminin oynadığı önemli rol kanıtlanmış oldu. M , katının ortalama izotopik kütlesi olup, $M^{1/2}T_c = \text{sabit}$ ile verilen bu bağımlılığa *izotop etkisi* denir. Bu bağıntı, örgü titreşimleri olmadığında ($M \rightarrow \infty$ olduğunda) kritik sıcaklığın sıfıra gideceğini (böylece süperiletkenlik yok) göstermektedir. Örgü titreşimlerinin önemi, süperiletkenlik olayından elektron-fonon etkileşmesinin sorumlu olduğu bir durumu önermektedir. Katının serbest parçacık modelinde, ihmal edilen bu elektron-fonon ve elektron-elektron etkileşmelerini artık bir tarafa bırakamayız. 1957’de Bardeen, Cooper ve Schrieffer, bu etkileşmeleri de içine alan BCS teorisi olarak bilinen ayrıntılı bir mikroskopik teori ileri sürdüler (Barden, Cooper ve Schrieffer, 1957). BCS teorisinin öngörülleri deneysel sonuçlarla mükemmel bir uyum içindedir. Şimdi bu teorinin nitel bir modelini inceleyelim.

Katı içinde örgüde bitişik iyonların yakınından geçen bir elektron bu iyonların bir süre birlikte hareket etmelerini sağlayacak ve her birine momentum kazandıracak bir dizi Coulomb etkileşmeleri ile etkiyebilir. Örgünün esnek özelliklerinden dolayı bu artırılmış pozitif yük yoğunluğu bölgesi, örgü içinde momentum taşıyan bir dalga gibi yayılacaktır. Yani, elektron, fonon salmaktadır. Fononun taşıdığı momentum, fonon saldığı zaman momentumu değişen elektron tarafından sağlanır. Eğer daha sonra ikinci bir elektron hareket eden artmış pozitif

yük yoğunluğu bölgesinden geçerse çekici bir Coulomb etkileşmesi görececek ve dolayısıyla hareket eden bölgenin taşıdığı bütün momentumu soğurabilecektir. Yani ikinci elektron birinci elektron tarafından sağlanan momentumu yutmak suretiyle fononu yutabilir. Net etki, iki elektronun birbirleriyle bir miktar momentum değiş tokuşu yapması ve böylece birbirleriyle etkileşmesidir. Her ne kadar etkileşme, fononu bir araç olarak içeren iki basamaklı bir olay ise de, kesinlikle iki elektron arasında bir etkileşmedir. Ayrıca bu, çekici bir etkileşmedir. Çünkü, basamaklardan herhangi birinde görülen elektron; çekici Coulomb etkileşmelerine katılmıştır. BCS teorisi, fonon değiş tokuş dizisinden ileri gelen iki elektron arasındaki çekim kuvvetinin, belirli koşullarda, yüklerin Coulomb etkileşmesinden (perdelenmiş) dolayı doğrudan aralarında meydana gelen itme kuvvetini biraz aşabileceğini göstermektedir. O zaman elektronlar birbirlerine zayıfça bağlı kalacak ve Cooper çifti denilen çifti oluşturacaklardır. Süperiletkenlikten Cooper çiftlerinin sorumlu oldukları düşünülmektedir.

Süperiletkenliğin birçok önemli uygulamaları vardır. Alanları, mıknatıs sarımlarının içinde akan dirençsiz akımlardan doğan, süperiletken elektromıknatısların elektrik motorları ve jeneratörlerde kullanılması belirgin bir uygulamadır. Bu durumda küçük bir sorun ortaya çıkmaktadır; sarım tellerinde süperiletkenliğe karşı koyacak şekilde magnetik alanlar oluşur. Bu olumsuzluk boyutları bir magnetik alanın lokalize olmuş kanallar kümesindeki bir teli baştan başa kendi başına geçmesine izin verecek kadar küçük Cooper çiftlerine sahip olan II.tip süperiletken malzemeler kullanılarak giderilmiştir. Bu kanallar kendi süperiletkenliklerini yitirir ama bunların arasındaki kanallar yitirmezler. Süperiletkenliğin mekanizması açısından I. ve II.tip süperiletkenler arasında bir fark yoktur. Her iki tür de sıfır magnetik alanda süperiletken-normal geçişi sırasında benzer ısısal özellikler gösterirler. Ancak, Meissner etkisi tümüyle farklıdır. I.tip iyi bir süperiletken magnetik alanı tamamen dışarı atar ve süperiletkenlik yok olduğu anda ise magnetik alan tümüyle içeri girer. II.tip iyi bir süperiletkende magnetik alan H_{c1} değerine kadar tümüyle dışarı atılır. H_{c1} 'den yukarıda alan kısmen dışarı atılır ama ortam hala süperiletkendir. Daha yüksek bir H_{c2} değerinde akı tümüyle sistem içerisine girer ve süperiletkenlik yok olur.

1.1. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri

Bilim adamları, yıllarca, daha yüksek sıcaklıklarda süperiletkenlik gösteren yeni malzemeleri bulmaya çalıştılar. Yakın zamana kadar, bilinen en yüksek kritik sıcaklığa sahip olan malzeme, T_c 'si 23.2°K olan Nb_3Ge alaşımı idi. Değişik teorik beklentilere göre, elektron-örgü etkileşmelerinin önemli olduğu süperiletkenler için maksimum kritik sıcaklık 30°K civarında idi. 1986' nın başlarında, Zürih IBM Araştırma Laboratuvarında J. George Bednorz ve Karl Alex Müller adlı iki bilim adamı, süperiletkenlik alanında devrim yaratan bir keşifte bulundular. Bu araştırmacılar, lantanyum, baryum ve bakırın karışık fazda bulunan bir seramiğinin yaklaşık 30°K de süperiletken olduğunu buldular(Bednoz, 1986). Bundan sonra diğer laboratuvarlarda yapılan çalışmalar, süperiletken fazın, $x=0.2$ olmak üzere $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ olduğu bulunmuştur. Böyle yüksek kritik sıcaklıklar, özellikle metal oksitler için beklenmediğinden, yüksek sıcaklık süperiletkenliğiyle ilgili haberler şüphe ile karşılanmıştır. Kısa bir süre sonra araştırmacılar, baryum yerine stronsiyum koyarak T_c ' nin değerini 36°K ' e yükselttiler. Bu gelişmeden ilham alan dünyanın her tarafındaki bilim adamları, daha yüksek T_c değerlerine sahip malzemeler keşfetmek için neredeyse çılgınca çalışmaya başladılar. Metal oksitlerin süperiletken davranışları üzerinde yapılan çalışmalar müthiş bir hız kazandı. 1986 yılı, yüksek sıcaklık süperiletkenliği üzerine yapılan çalışmaların başlangıcı sayıldı.

1987'nin başlarında, Alabama ve Houston Üniversitesindeki araştırma grupları; yitriyum, baryum, bakır ve oksijenden oluşan karışık bir fazda 92°K ' e yakın bir sıcaklıkta süperiletkenlik gözleendiği haberini verdiler (Wu ve Ashburn, 1987). Bu keşif, dünyanın başka yerindeki gruplar tarafından da doğrulanarak, süperiletken fazın $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiğin geçiş sıcaklığı, kolayca bulunabilen ve bir soğutucu olan sıvı azotun kaynama sıcaklığı olan 77°K ' in üzerindedir. Bu bakımdan bu buluş yüksek sıcaklık süperiletkenliği için bir dönüm noktası olmuştur.

Süperiletken cihazların, sıvı azot sıcaklığı, hatta oda sıcaklığında çalışması ihtimalinin ortaya çıkması üzerine, değişik disiplinlerden binlerce bilim adamı, süperiletkenlik üzerine çalışmaların yapıldığı arenaya katılmıştır. Yakın geçmişte, seramik yapıda pek çok kompleks metal oksit incelendi ve kritik sıcaklık için 100°K 'nin üzerinde değerler gözlendi. Araştırmacılar 1988'in başlarında, Bi-Sr-Ca-Cu-O bileşiği için süperiletkenliğin 120°K 'de, Tl-Ba-Ca-Cu-O bileşiği içinse 125°K 'de başladığını haber verdiler. Yine Hg-Ba-Ca-Cu-O bileşiği için süperiletkenlik 134°K 'de başlarken basınç uygulaması ile bu değer 166°K 'e ulaşmıştır.

Görülebileceği gibi, yeni yüksek T_c 'li malzemelerin hepsi, şu veya bu şekilde bakır oksittirler. Şu ana kadar ayrıntılı olarak incelenen değişik süperiletken bileşikler, perovskit olarak adlandırılan kristal yapılar cinsinden sınıflandırılırlar. İlk sınıf $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ gibi kübik perovskitlerdir ($a=b=c$). Bilindiği gibi bu malzeme ilk yüksek T_c 'li malzemelerden birisi olup, geçiş sıcaklığı 10°K dir. KNiF_4 yapısı olarak bilinen ikinci sınıf ise, tetragonal bozulmaya sahip ($a=b \neq c$) tek tabakalı perovskitlerdir. Buna bir örnek T_c 'si yaklaşık olarak 38°K olan $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ dür. Burada a ile b örgü sabitleri, bakır-oksijen düzleminde ölçülmektedir ve c bu düzleme diktir. Üçüncü sınıf ise ortorombik yapıya sahip ($a \neq b \neq c$), $\text{YBa}_7\text{Cu}_3\text{O}_7$ gibi ($T_c \approx 92^\circ\text{K}$) çok tabakalı perovskitlerdir. Bu sınıftaki bileşikler, metallerin bağıl oranlarından dolayı, bazen 1-2-3 malzemeleri olarakta adlandırılmaktadır. Tüm bu bakır oksit tabakalara ait çok önemli bir gözlemde bulunmak mümkündür. Bu bileşiklerdeki bakır-oksijen tabakalarının sayısı ile kritik sıcaklık arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmektedir. Bakır-oksijen tabakalarının, yapı periyodik olarak kendini tekrarlayıncaya kadar eklenmesi T_c 'yi artırır. CuO ve CuO_2 tabakalarındaki bakırın değerliğinin ve kimyasal bağ doğrultusunun rolü araştırılmaktadır. Buna göre, bu karmaşık oksitlere fazladan bakır-oksijen tabakası eklenmesinin, kritik sıcaklığı daha yüksek değerlere çıkarması beklenebilir. Bu sonuçlardan yola çıkan bazı araştırmacılar, T_c için 200°K nin üzerindeki değerlere erişilebileceği beklentisi içerisindeyler. Süperakımların maksimum değerlerinin, bakır-oksijen düzlemlerinde yüksek ve bu düzlemlere dik doğrultuda çok düşük olduğu gerçeği kesin olarak

bilinmektedir. Gerçekten de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ince filmlerindeki bakır-oksijen düzleminde 10^{10} A/m^2 'lik kritik akım yoğunlukları literatürde yayınlanmıştır. c-doğrultusundaki akım yoğunlukları çok daha düşüktür. Bu aslında akımın iki boyutlu olması anlamına gelmektedir. Maalesef, sınır etkileri gibi faktörler yüzünden, hacimli (bulk) seramiklerde akım yoğunluğu çok daha düşüktür. Mesela çok kristalli yapıdaki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ örneklerinde kritik akım yoğunluğu 10^5 - 10^7 A/m^2 arasındadır. Pek çok uygulama için bu değerlerin çok düşük olduğu görülmüştür. Bu malzemeler birbirlerine yapışık çok küçük taneciklerden oluştuklarından, akım hem taneciklerden, hem de tanecikleri ayıran sınırlardan geçmek zorundadır. Pek çok bilim adamı, bu malzemelerdeki kritik akımı bu etkilerin sınırladığına inanmaktadır.

Bu yeni bakır oksitlerin sıfır direnç ve diyamagnetizma gibi, süperiletkenlerin iki belirgin özelliğine sahip oldukları gerçeği de iyice yerleşmiştir. Buna ek olarak bu malzemelerin aşağıdaki özelliklere de sahip oldukları bilinmektedir.

- Bu malzemeler, üst kritik alanları 100 T ' dan daha büyük olan II.tip süperiletkenlerdir.
- Bu malzemeler aşırı derecede anizotropiktirler, yani yöne bağımlı özelliklere sahiptirler. Bunun en belirgin delili; direncin, bakır-oksijen düzleminde çok küçük, bu düzleme dik doğrultuda ise çok büyük olmasıdır.
- Bunlar granül (taneciksel) veya seramik yapıdadırlar. Seramik yapıda olmalarından dolayı; esnek olmamak ve kırılğan olmak gibi uygun olmayan mekanik özelliklere sahiptirler.
- Bu malzemelerin süperiletkenlik özellikleri ile kristal yapıları arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu kristal yapı, oksijen eksikliği olan bakır-oksit tabakaları ve zincirleri olan bir yapıdır.
- Bakır-oksit tabakalarındaki atomların yerine başka atomların yerleştirilmesi süperiletkenliği bozmakta ve yok etmektedir. Başka konumlara yapılan yerleştirmelerin süperiletkenliğe etkileri ise çok küçüktür.
- Band aralıkları, yüksek sıcaklık öz dirençleri, kritik akım yoğunlukları, kritik magnetik alanlar ve benzeri özellikleri farklı olmalarına rağmen; hemen hemen tüm 1-2-3 malzemelerinin T_c kritik sıcaklıkları 90° K ' e yakındır.

- Hacimli (bulk) çok kristalli yapıdaki malzemeler için kritik akım yoğunlukları çok düşüktür. Bu akım iyi yönlendirilmiş ince filmlerde çok daha yüksektir.

1.2. Yüksek T_c Süperiletkenliğin Mekanizması

Eski kuşak süperiletkenlerin davranışlarının ve özelliklerinin açıklanmasında BCS teorisinin koyduğu çerçeve oldukça başarılı olmuştur. Ancak, hemen belirtelim ki teorikçiler yeni kuşak metal oksitlerdeki süperiletkenliği anlamak için uğraşmaya devam etmektedirler. Burada tartışılması, teknik bakımdan çok yüksek olan değişik modeller ve mekanizmalar teklif edilmiştir. Ancak ilginçtir ki, bakır-oksit süperiletkenlerle ilgili deneysel gözlemler BCS teorisinin bulguları ile uyum içindedir. Buna ilişkin deliller şunlardır.

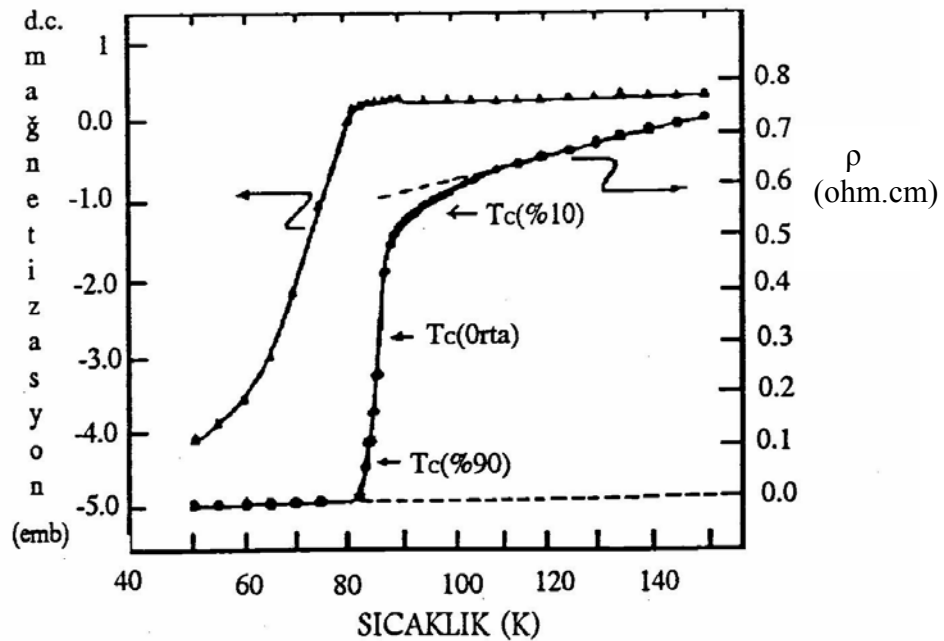
- Değişik araştırma grupları tarafından yayınlanan sonuçlar arasında farklar olmakla beraber, pek çok bakır-oksitin enerji aralığı BCS teorisinin öngördüğü $3.53k_B T_c$ mertebesinde.
- Akı kuantumlanması deneyleri, süperiletkenlik sürecinde Cooper çiftlerine benzer yük taşıyıcı çiftlerin rol aldığını göstermektedir.
- Özgül ısıda $T=T_c$ 'de gözlenen süreksizlik, BCS modelinin öngörüsüne benzemektedir.

BCS modeli bu gözlemlerle uyum içerisinde olmasına rağmen bakır-oksit süperiletkenlerinin davranışlarını açıklayan mekanizmalar henüz tam olarak belirlenebilmiş değildir. Yüksek geçiş sıcaklıklı oksitlerdeki eksik oksijen atomlarına ilişkin hole (boşluk) çiftlerinin varlığını gösteren yeterli delil mevcuttur. Yakın geçmişte ortaya konan teoriler, üç sınıfta düşünülebilecek mekanizmalar ortaya atmıştır. Bu mekanizmalar, yük taşıyıcı çiftler arasında etkin çekici etkileşmeler elde etmekte kullanılabilirler. Bunlardan birincisi, BCS elektron-örgü-elektron çiftlenim modelinin bazı özelliklerini muhafaza eden sınıftır. Bu mekanizma gereği, daha yüksek T_c ' ler veren çok daha kuvvetli bir çiftlenim, harmonik olmayan örgü titreşimlerinden kaynaklanabilir. Bu mekanizmalardan ikinci sınıfa giren elektrik yük salınımları ile olan etkileşmelerle ilgilidir. Üçüncü sınıf ise spin salınımları ile olan etkileşmelerden ve bunlara eşlik eden magnetik etkileşmelerden

kaynaklanmaktadır. Son zamanlarda, çiftlenmiş elektronlu oksit süperiletkenlerin keşfi bilmeceyi daha karmaşık hale sokmuştur. Bu, ya çeşitli mekanizmaların mümkün olduğunu ya da elektron ve boşluk çiftlerini açıklayan ayrıntılı teorilere ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bir kere yüksek T_c ' den sorumlu mekanizmalar belirlenip, formal teori geliştirilirse, daha yüksek kritik sıcaklık ve akım yoğunluklarına erişmek için ipuçları da ortaya çıkacaktır.

1.3. Öz direnç ve Magnetik Duygunluk

Günümüzde süperiletkenlik iki temel unsura dayanır; sıfır direnç ve mükemmel diamagnetizm. İdeal bir süperiletkende direnç ve magnetik ölçümler beraber yapılır. Birçok durumda sıcaklığa karşı öz direnç eğrisi, magnetik duygunluk eğrisinden daha keskindir ve öz direnç eğrisinin düşmeye başladığı sıcaklık, magnetik duygunluk eğrisinden daha yüksektir. Çoğunlukla T_c geçiş sıcaklığı öz direnç eğrisinin değişmeye başladığı andan itibaren orta noktasından hesaplanır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ için magnetizasyon ve öz direnç eğrisi (Ku, 1987).

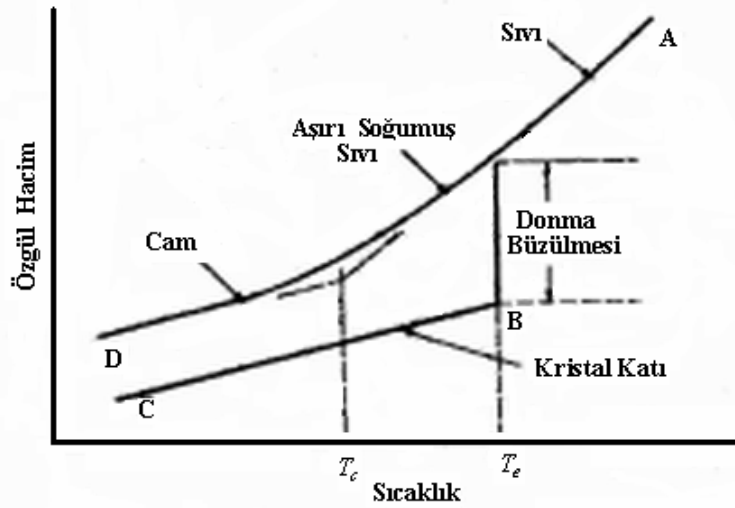
Duygunluk ölçümleri ise numunenin tamamının magnetik durumunu belirler. Numunenin tamamının süperiletken duruma geçtiğinin iyi bir göstergesidir. Özdirenç ölçümleri daha ziyade sürekli süperiletken yollar meydana geldiğinde kendini gösterir. Magnetik duygunluk ölçümleri süperiletken durumun iyi bir göstergesi iken özdirenç ölçümleri de uygulamalı amaçlar için güzel bir pratik yoldur. Şekil 1.4 $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ için 50-150° K arasında elektriksel özdirenç ve magnetizasyon eğrisini göstermektedir (Ku ve Yang, 1987).

1.4. Camların Oluşumu ve Yapısı

Cam, inorganik maddelerden yüksek sıcaklıklarda elde edilen bir seramik malzemedir. Bununla birlikte, bileşenlerinin yüksek sıcaklıklarda eriyinceye kadar ısıtılması ve kristallenmeksizin katı bir hale soğutulmasıyla diğer seramiklerden ayrılır. Böylece, cam, soğutulduğunda kristallenmeksizin kaskatı bir duruma katılaştıran inorganik erime ürünüdür, diye tarif edilebilir. Camın en önemli özelliği kristali olmayan iç biçimsiz yapısıdır. Camdaki moleküller, kristalli bir katıdaki gibi tekrar eden uzun mesafe şeklinde değildir. Camdaki moleküller katı madde içerisindeki yönelimlerini rastgele değiştirir.

Şekil 1.5’ de görüldüğü gibi, camın katılaşma davranışı kristalli katılarınkinden farklıdır. Şekilde özgül hacmin (yoğunluğun tersi) sıcaklıkla değişimi bu iki tür madde için verilmiştir. Katılaştığında kristalli bir katı oluşturan bir sıvı (örneğin, bir saf metal), şekilde ABC hattıyla gösterildiği gibi, normal olarak erime noktasında özgül hacminde belirgin bir azalmayla kristalleşir. Bunun tersi olarak soğuduğunda cam oluşturan bir sıvı kristalleşmez, fakat aynı şekilde AD yolunu izler. Bu tip sıvılar, sıcaklıkları düştükçe daha ağdalı olur ve lastiksi, yumuşak yoğruk durumdan kaskatı, kırılkan, camsı duruma dar bir sıcaklık aralığında geçer. sıcaklık-özgül hacim eğrisinin eğimi belirgin şekilde azalır. Bu eğrinin eğimlerinin kesiştiği nokta bir dönüşüm noktası olup cama dönüşüm sıcaklığı T_c diye adlandırılır. Bu nokta yapıya bağlıdır, daha hızlı soğutmayla daha yüksek T_c değerleri elde edilir.

Camlar izotropik, homojen, şeffaf, kimyasallara dayanıklı fakat mekanik olarak kırılgan sert maddelerdir. Ayrıca, atomik düzenleri 10 nm den daha büyük olmayan uzun düzen parametresine sahip maddelerdir. Bugün camların sadece inorganik değil aynı zamanda organik de olabildikleri bilinmektedir. Camlar yarı kararlı maddelerdir ve bu nedenle camların serbest enerjisi kristalleştiklerinde sahip olacakları serbest enerjiden büyüktür. Eriyiğin viskozitesi (akmaya karşı gösterilen direnç, katılarda sıvılara oranla daha yüksektir) sıcaklığın düşmesiyle sürekli artar ve neticede viskosite, cam durumunda en yüksek değerine ulaşır. İşte bu viskosite ile cam durum sıvı durumdan ayrılır. Bu nedenle cama süper soğutulmuş sıvı gibi bakılabilir.



Şekil 1.5. Kristalli malzemelerle camsı malzemelerin özgül hacimde değişme göstererek katılaşması. T_e kristalli malzemenin erime sıcaklığıdır (Matusita, 1979).

Camlar atomik düzeni 10 nm' den büyük olamayan ve rastgele yerleşmiş bir düzende olduklarından X-ışını difraktogramlarına bakıldığında sıvılarınkine benzer şekilde $2\theta=30^\circ$ civarında geniş bir pik verirler. Camın şeffaflığı ise tamamen tanecik sınırlarının olmamasından dolayıdır. Eğer camlar kontrollü şartlar altında ısıtılıp işlemlere tabi tutulursa önce çekirdeklenme başlar, sıcaklığın artırılmasıyla veya ısıtılıp işlem süresinin uzatılması ile kristalleşme olur. Bu yeni oluşmuş materyale cam-seramik denir. Cam seramikler çok ince tanecikli yapıya sahiptirler. Cam-seramiklerde kristalin büyüklüğü çekirdeklenme yoğunluğuna bağlıdır.

Bazı oksitler eritilip soğutulduklarında üç boyutta sürekli, rastgele yapılar oluşturabilirler. Bu oksitlere cam-yapıcı (glass-forming) veya ağ-yapıcı (network-forming) oksitler denmektedir. En yaygın cam-yapıcı oksit SiO_2 ' dir. Bundan başka Bi_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 oksitleri de örnek olarak verilebilir (Zachariasen, 1932). Kalan diğer oksitler ağ-düzenleyici (network-modifier) ve ara tamamlayıcılar (intermediate) olarak sınıflandırılabilirler (Mc Millan, 1979). Alüminyum ara tamamlayıcı oksitlere iyi bir örnektir. Ara tamamlayıcı oksitler cam yapma kabiliyetine sahip olmamakla birlikte cam networkuna katılırlar.

1.4.1. Tanecik Yapılı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri

BSSCO yüksek sıcaklık süperiletkenleri, değişik numune biçimlerinde elde edilmektedirler. Bunlar; i) Tek kristaller, ii) İnce filmler, iii) Toz halindeki bileşiğin eritilip, eritilen tozun büyütülmesi ile oluşan numuneler (Murakami, 1992), iv) Tanecikli seramik numuneler, v) Kalın filmler, şeklindedir. Bahsedilen bu numunelerin her birinin magnetik özellikleri birbirinden farklıdır. Süperiletkenliğin ilk kez 1911 yılında 4.2 °K'de Hg örneğindeki keşfinden, yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin keşfine kadar, tek kristal, ince film, kalın film gibi çeşitli şekillerde numuneler üretilmiştir. İlk kez 1986 yılında üretilen ve seramik süperiletken olarak da adlandırılan yüksek sıcaklık süperiletkenleri ise klasik sinterleme reaksiyonlarıyla elde edilmiştir. Seramik süperiletken numuneler, zayıf bağlarla ayrılmış ve rastgele dağılmış küçük taneciklerden oluşur. Bu süperiletkenlere tanecikli süperiletkenler de denir. Üretim için geleneksel olarak Katıhal Reaksiyon Yöntemi kullanılmakla birlikte, kimyasal yöntemlerde mevcuttur. Tanecikli numunelerin, ac duygunluk tekniğiyle ölçülerek gözlenen T_c , J_c gibi fiziksel özellikleri, tek kristallerinkinden farklılık gösterir. Tanecikli süperiletkenlerde yüksek alanlar ve yeterince yüksek sıcaklıklarda, bu özellikler zayıf bağlarla açıklanabilmektedir. Bu zayıf bağ genellikle, tanecik sınırlarında oluşan stokiometri eksikliği yüzünden ortaya çıkar. Bu durum normal metal engellerine (Dubois ve Cave, 1988) ve bağlantı yakınlık etkisine sebebiyet verir (Larbestier, 1987). Bunun için tanecikli bir süperiletkenin, iki farklı süperiletkenlik

özelliği vardır. Brincisi kendine özgü (intrinsic), ikincisi de taneciklerin çiftlenimi (coupling) dir. Bununla birlikte, yüksek kaliteli, kuvvetli bağlı, sinterlenmiş süperiletkenlerde bile bu iki özellik; ancak yeterince düşük alanlarda ölçülmesi durumunda ayırt edilebilmektedir.

1.4.2. Zayıf Bağlar

Klasik yöntemle üretilmiş süperiletken numuneler tanecikli yapıya sahip olup, bu tanecikler birbirlerine zayıf bağlarla temas ederler. Taneciklenme ve taneciklenme etkileri kapsamlı olarak çalışılmış ve yüksek sıcaklık süperiletkenlerindeki zayıf bağların bu tip süperiletkenlerin akım taşıma kapasitelerini sınırlayıcı bir rol oynadıkları belirlenmiştir (Clem, 1988).

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde, zayıf bağların çeşitli tipleri bulunmaktadır. En yaygın zayıf bağ tipi tanecik sınırlarında meydana getirilenlerdir. Geleneksel süperiletkenlerde, tanecik sınırları zayıf bağlantılar olarak davranış sergilemektedirler. Ancak, zayıf bağlantılardan dolayı, hareketli tanecik sınırları geleneksel süperiletkenlerin kritik akımları için sınırlayıcı bir faktör değildir. Çünkü, uyum uzunluğu tanecikler arası mesafeden çok büyüktür. Bu durum, Raboutou, (1980) tarafından, bir süperelektron yoğunluğunun, bir zayıf bağı geçerken sıfırlanmadığı şeklinde gösterildi (Raboutou, 1980). Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin uyum uzunluğunun, birim hücre basamağında olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, dalga fonksiyonu bir tanecik üzerinden başka bir tanecik üzerine geçerken bozunuma uğrar.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerindeki zayıf bağlar geniş bir şekilde çalışılmaktadır. Genel olarak bir zayıf bağı araştırmak için, bir ince filmin iki kristalinin bağlantı eklemi üzerinde I-V ölçümleri ve yine ince bir filmin, iki tek kristalindeki ab-düzlemleri arasındaki bağlantı açılarının fonksiyonu olarak ölçümleri yapıldı (Chaudhari, 1988). Bunlardan bağlantı eklemine geçen J_c 'nin kristaller içindeki J_c 'den daha küçük olduğu tespit edildi. Daha sonra zayıf bağlar olarak davranan tanecik sınırları üzerine bir model kuruldu. Bu modele, dirençli paralel eklem (Resistive Shunt Junction, RSJ) adı verildi.

RSJ modeline göre, ekleme uygulanan akım, kritik akım I_c 'den küçük ise, akım tanecik sınırlarından geçerken, eklemde voltaj oluşturmaz. Bunun sonucunda, akımın akışı esnasında eklemdeki direnç sıfır olur. Uygulanan akımın değeri I_c 'yi aştığında, eklem içinde dV/dI ile verilen bir direnç oluşur. Bu direnç, eklem normal durumunda sahip olduğu direnç değerine eşittir.

Tanecikler arası bağların zayıf olması nedeni ile, bu bağlar uygulanan alana karşı çok hassas davranırlar. Bir magnetik alanın varlığında, süperakımlar tanecik sınırları içinden akarken, alanın varlığı yüzünden düzgün akışları bozulur. Ancak, magnetik alanın I_c üzerine olan gerçek etkisi bilinmemektedir. Benzer şekilde tanecik sınırlarının sıcaklığa bağımlılığı kurulma aşamasındadır. Kritik akım I_c ile sıcaklık arasında $I_c(T)=I_c(0)[1-(T/T_c)]^2$ bağıntısı bulunmaktadır (Chaudhari, 1988).

Likarev, zayıf bağları süperiletken-normal-süperiletken (s-n-s) eklemine benzetti. Bu eklemde yer alan, normal bir metaldeki süperelektron çiftinin ilerleme mesafesi, eklem kalınlığından küçük ise eklem zayıf bağlı bir bağ gibi davranır (Likharev, 1979).

1.4.3. Kritik Durum Modelleri

II.tip süperiletkenlerde uygulanan alanın bir fonksiyonu olarak mıknatıslanmanın ilk tanımlanması C.Bean tarafından 1960'lerde verildi. Mıknatıslanma magnetik alanın nüfuz ettiği yerlerde oluşan sabit kritik akım yoğunluğun kullanılarak hesaplandığı için bu model, kritik durum modeli olarak adlandırılmıştır. Orijinal Bean Model'inde, akım yoğunluğu yerel magnetik alanın büyüklüğünden bağımsızdır ve kararlı durumda katı bir süperiletkenin magnetik özelliklerini tarif eder. Çünkü malzeme içerisindeki magnetik akıdaki herhangi bir değişim indüklenmiş bir elektrik alan oluşturur. Bu durumda, elektrik alanın varlığı süperiletkende bir direncin ortaya çıkmasına sebep olur. Geleneksel süperiletkenlerde bu çok küçüktür ve genellikle ihmal edilebilirler. Bean kritik durum modeli II. tip süperiletkenlerin magnetik karakteristiklerinin hesaplanmasında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yüksek magnetik alanlarda model sonuçlarının deneysel sonuçlardan sapma gösterdiği tespit edilmiştir. Geleneksel süperiletkenler

için bu sapmanın nedeni kritik akım yoğunluğunun magnetik alana bağımlılığından kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. Bu bağımlılığın yüksek sıcaklık süperiletkenleri için düşük magnetik alanların varlığında da etkili olduğu bilinmektedir. Kritik akım yoğunluğunun magnetik alan bağımlılığı dikkate alınarak Kim ve ark. tarafından Bean modeli geliştirildi. Alan bağımlılığının hesaplara dahil edilmesi modelden elde edilen akım yoğunluğu değerleri ile taşıma akım değerleri arasında iyi bir uyum olmasına katkıda bulunmuştur. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin tanecikli yapıya sahip olmalarından dolayı, Bean modelinin bu tip süperiletkenlere uygulanması kuşku ile karşılanmıştı. Ancak yeterince düşük magnetik alanlarda, tanecikler arası kritik akım yoğunluğu magnetik alandan bağımsız olarak kabul edilebildiği durumlarda Bean modeli iyi bir yaklaşım olarak kullanılabilir. Alan bağımlılığını dahil eden diğer kritik durum modelleri ise, daha çok yüksek magnetik alanlarda deney ile teori arasında iyi bir uyum için kullanılması öngörülmektedir.

1.4.4. Bean Modeli

Bean modeli II. Tip süperiletkenlere uygulanan bir modeldir. Bu model düşük kritik alan H_{c1} 'in sıfır olduğunu kabul eder ve süperiletken malzemenin taşıyabileceği en yüksek değerdeki akımın, kritik akıma eşit olduğunu öngörür. Uygulanan magnetik alan, malzeme içine sızarken bir magnetik alan gradyenti oluşur. Maxwell denklemleri ile uyumlu bir şekilde, uygulanan alanın rotasyoneli kritik akım yoğunluğuna eşit olmaktadır. Malzemede oluşan kritik akımın, uygulanan alan değerinden bağımsız olması, küçük bir alan uygulanarak da kritik akım yoğunluğunun oluşturulabileceğini gösterir. Bean modeline göre; uygulanan magnetik alanın malzeme içerisine girdiği bölgelerde kritik akım dolaşmaktadır. Ayrıca bu model, malzemede oluşan kritik akım yoğunluğunun uygulanan dış magnetik alana, alanın uygulama yönüne ve malzemenin büyüklüğüne bağlı olabileceğini açıklar. Dış magnetik alanın malzemenin merkezine kadar ulaştığı duruma karşılık gelen magnetik alan, " $H_p = J_c a$ " bağıntısıyla verilir. Burada "a" malzeme yüzeyinden merkeze olan uzaklıktır. Magnetik alan H_p 'den büyük

olduğunda, kritik durum modeline göre yüzey akımı süperiletken içerisinde geçen süperiletken akım yoğunluğuna özdeşdir. Tek boyutta, malzeme içerisindeki ortalama magnetik alan ise

$$B = \frac{\mu \int_0^a H dx}{\int_0^a dx} \quad (1.1)$$

ifadesi ile verilir.

1.4.5. Akı Dinamikleri

II.tip süperiletkenlerde sıfırdan farklı bir direnç, ancak akı çizgilerinin hareketi sonucu ortaya çıkan bir dirençtir. II.tip süperiletkenler karışık halde iken, yeterince büyük bir akım, girdapların akıma dik olarak hareketlerine neden olabilir. Bu girdap hareketi, akının zamanla değişimi anlamına gelir ve madde içinde direnç meydana getirir. Safsızlıklar ekleyerek, girdapları bir yere çivilemek (pinning) ve hareketlerini engellemek; dolayısıyla karışık bir haldeki bir süperiletken için sıfır direnç oluşturmak mümkün olabilir. II. tip bir süperiletken için kritik akım şu şekilde elde edilebilir: Bu akımın değeri ile, girdaptaki akının çarpımı, girdapları bir yere çivileyen kuvveti yenecek bir Lorentz kuvveti vermelidir. Bu kuvvet akı çizgilerinin hareketine neden olmaktadır. Bu olgu kritik akımın değerini belirler. Bu kuvvetin varlığında bir elektrik alan meydana gelmektedir. Elektrik alanın belirli bir kritik değeri, kritik akım yoğunluğunu belirlemeye yarar.

II.tip süperiletkenlerin en önemli özelliklerinden biri kuvvetli magnetik alanların varlığında, yüksek kritik akım yoğunluğu taşıyabilmeleridir. Isısal aktivasyonun yokluğunda, bir eşik değerine sahip kritik akım yoğunluğu $\mathbf{J}_{c\perp}(\mathbf{B}, \mathbf{T})$ akı çizgilerinin bulundukları yerden ayrılmalara karşılık gelmektedir. Bu perçinlenme kuvveti, $\mathbf{J}_{c\perp}(\mathbf{B}, \mathbf{T}) \mathbf{B} = \mathbf{F}_p(\mathbf{B}, \mathbf{T})$ ile verilir. Burada $\perp$ indisi, kritik akım yoğunluğunun, yerel akım yoğunluğu $\mathbf{B}'$ ye dik olarak aktığını ifade etmektedir.

Akı çizgilerinin perçinlenmesini ifade eden $F_p(\mathbf{B}, \mathbf{T})$, numuneye ve onun özelliklerine bağlıdır. Perçinlenme kuvveti, yapı bozuklukları, boşluklar, dislokasyonlar, tanecik sınırları gibi yapıya ait durumlara bağlı olarak değişmektedir (Anderson, 1962). Numunedeki perçinlenme yerleri genellikle bu yapı kusurlarının bulunduğu yerlerdir. Güçlü perçinlenmede F_p büyük ve bunun sonucu süperiletken numune içinde indüklenenecek J_c büyük olacaktır.

Süperiletken numuneye uygulanan H_{ac} alanının, numune içindeki magnetik akı yoğunluğunun hacim ortalaması $\langle \mathbf{B} \rangle$ ’ ye göre değişiminin grafiği bir histerezis oluşturur. Oluşan bu histerezis, uygulanan alan H_{ac} ’ nin bir periyodu için, numunedeki enerji kayıplarının bir ölçümünü vermektedir.

Bilindiği gibi ac duygunluk, ac kayıplarla ilişkilidir. II.tip süperiletkenlerde çeşitli kayıp mekanizmaları bulunmaktadır (Clem, 1992). Bunlar, a) Eddy-akımı kayıpları, akı akışı kayıpları ve sürtünme kayıpları olup bunlar frekansa bağımlılık gösterirler. Bu tip kayıplar, hem ideal II.tip süperiletkenler (perçinlenmenin serbestliği veya tersinirliği) için hem de ideal olmayan II.tip süperiletkenler (tersinmez) için yüksek frekanslarda önemlidir; b) Bulk perçinlenme histeritik kayıpları ve yüzey histeritik kayıpları frekanstan bağımsız ancak magnetik alana bağımlılık göstermektedirler; c) Akı çizgisi kesme kayıpları bunun için iki durum söz konusudur; i) Kritik akım yoğunluğu, B' ye paralel bir bileşene sahip olmalıdır. ii) Bu bileşen akı çizgisi kesmesi yüzünden eşiği aşmak için yeterince büyük olmalıdır.

Akı çizgileri bir numuneye nüfuz ettiğinde, H_a , uygulanan alan numunenin merkezine kadar sızabilecek en küçük alan H^* ’ a eşit olduğunda, kayıplar maksimum olacaktır (Clem, 1988).

1.5. Süperiletkenlerde Kritik Akım Yoğunluğu

Kritik akım yoğunluğu süperiletkenin direnç göstermeksizin taşıyabildiği maksimum akım olarak tanımlanır. Bir süperiletkende kritik akım yoğunluğunu belirleyen öğelerden biri Cooper çiftlerinin bozulmasıdır. Bu durumda örnek, bozulan çiftlerin yoğunluklarına bağlı olarak kısmen normal iletken davranış gösterir. II. tip süperiletkenlerde bu çiftlerin bozulmasının yanında girdapların

hareketi de kritik akım yoğunluğuna etki eder. Süperiletken örnek yapısal olarak tanecikler ile tanecikler arası zayıf bağlar ve/veya tanecikler arası yalıtkan fazdan oluşabilir. Bu durumda tanecikler arasında meydana gelecek girdapların hareketleri de akım yoğunluğunu kısıtlar.

Kritik magnetik alan değerinde olduğu gibi, bir süperiletken malzemede akım kritik bir değerin üzerine çıkarıldığında da süperiletkenlik değeri bozulur. Bu J_c kritik akım yoğunluğu değeri $T=T_c$ ’ de artmaya başlar ve $T=0$ ’ da maksimum değerine ulaşır. J_c değerini ölçmek için yarı teorik ve pratik metodlar geliştirilmiştir. Pratik olarak örneğe uygulanan voltajdan dolayı oluşan akımı ölçerek J_c bulunabilir. Yarı teorik akım yoğunluğunun ölçülmesi için üç yol vardır.

$$J_m=30(\Delta M)/d \quad (1.2)$$

$$J_m=20(\Delta M)/(a(1-a/3b)) \quad (1.3)$$

$$J_m=1/(1+(B_a/B_o)^{1/3}) \quad (1.4)$$

Bu formüllerin ilk ikisi Bean formülü, üçüncüsü Müler formülüdür (Kumakura ve Ueahara, 1987). Birinci ve ikinci formüllerdeki $\Delta M=M_+-M_-$ (M_+ pozitif magnetizasyon ve M_- negatif magnetizasyonu gösterir), birinci formüldeki d ; tanecik büyüklüğü, ikinci formüldeki a ve b ; dikdörtgen olarak alınan numunenin boyutları, üçüncü formüldeki B_a ; uygulanan magnetik alan, B_o ; ilk magnetik alandır.

1.6. Camların Kristalleşmesi

Camlar kristalleşmemiş katılardır ve serbest enerjileride bir hayli büyüktür. Termodinamik olarak daha düşük enerji düzeyinde bulunmak isterler. Camlar kinetik olarak da çok yüksek viskositeye sahip olduklarından yarı kararlı maddelerdir. Eğer şartlar uygun olursa kristalleşirler. Camların kristal faza dönüşümü atomlar arasındaki bağların kırılmasını gerektirir. Bu dışarıdan verilecek termal enerji ile olur. Camın kontrollü kristalleşmesi önemlidir. Çünkü camın, cam-seramiğe dönüşümü süresince boyutlarında ve hacminde değişim olur.

Kristalleşme, küçük mesafede iyi düzenlenmemiş sıvı yapıdan düzenli yapıya geçiş için yapılan işlemdir. Belli bir basınç altında sıvıdan katıya geçiş sabit sıcaklıkta olur ve bu sıcaklık donma noktası olarak bilinir. Kristalleşme işlemi sırasında yapılan bir gözlemlerde dönüşümün ana faz ile eşzamanlı olarak meydana gelmediği de bulunmuştur (Rose, 1987). Yani dönüşüm farklı merkezlerden ilerleyebilir. Kristal büyümesi (oluşumu) ilk olarak çekirdekler üzerinde ve küçük kristallerde meydana gelir. Bu nedenle kristalleşme işlemi; çekirdeklenme ve kristalleşme olarak ikiye ayrılır.

Çekirdeklenme sıvı fazda olduğunkinden daha uzun atomik düzeni olan bölgelerin oluşumunu kapsar. Bu kararsız ara durumlara embriyo denir. Embriyolar bir kritik büyüklüğe sahiptirler. Embriyoların büyüklüğü bu kritik büyüklüğü geçtiğinde kararlı fazların oluştuğu çekirdekler oluşur. Çekirdeklenme ise iki türdür; homojen çekirdeklenme ve heterojen çekirdeklenme.

Homojen çekirdeklenmede kristaller ilk küçük embriyolar üzerinde büyürler. Sıvı fazın yapısındaki lokal dalgalanmalardan dolayı doğan embriyolarda oluşan homojen çekirdeklenmeyi, yabancı parçacıkların dışarılanma probleminden dolayı gözlemlenmek zordur. Homojen çekirdeklenmede ana fazın bütün elemanları kimyasal, enerjik ve yapısal olarak özdeş olduklarında, yüksek derecede süper doyma ve sıvı fazın süpersoğutulması sırasında meydana gelir. Camın her yerinde böyle çekirdeklenme olması ihtimali aynıdır. Homojen çekirdeklenme olasılığı süperdoyma derecesiyle orantılıdır. Ana faz içinde yeni bir faz (çekirdek) oluşması için sistemin serbest enerjisinde artış olmalıdır (Gibbs, 1928). Çekirdeklenme sırasında meydana gelecek serbest enerji değişimine iki farklı katkı vardır. İlki embriyo ve ana faz arasında bir sınır veya yüzeyin oluşması, yani ara yüzey enerjisinden dolayı serbest enerjideki kazancın sonucudur. İkincisi embriyo içindeki atomların düzenlenişi çevresindekilerden daha iyi olacağından serbest enerjide bir azalmanın olmasıdır. Bu nedenle birbirine zıt iki faktör vardır. r yarıçapındaki bir bölge için serbest enerji;

$$\Delta F = -(4/3)\pi r^3 \Delta f_v + 4\pi r^2 \Delta f_s \quad (1.5)$$

dir (Gibbs, 1928). Burada Δf_v ; bir fazdan diğerine dönüşüm oluyorken birim hacim başına serbest enerjideki değişim ve Δf_s ; iki faz arasındaki yüzey alanı başına enerjidir.

Heterojen çekirdeklenmede kristaller, çekirdeklerden kimyasal olarak oldukça farklıdır. Sisteme dışardan katılan belli katı cisimler kristalleşmeyi geliştirir. Bu etki heterojenlik ile açıklanmaktadır. Bir numunede boşluklar, safsızlıklar, dislokasyonlar ve tane sınırları gibi örgü kusurları bulunduğu heterojen çekirdeklenme görülür. Genelde kusur merkezlerinde, tercihli yerlerde ortaya çıkan ve homojen olmayan bu çekirdeklenmeye heterojen çekirdeklenme denir. Bu tip çekirdeklenme daha çok camların dış yüzeyinde meydana gelmekle birlikte yüzey tabakasının içinde de meydana gelir (Turnbull, 1952; Vonnegut, 1947)

Çekirdeklenme evresinden sonra gelen kristal büyütme işlemi üretilecek materyalin morfolojisini belirlemede oldukça önemlidir. Kristal büyümesi için zamana ve sıcaklığa ihtiyaç vardır. Isıtma hızı da cam-seramik üretiminde dikkat edilmesi gereken faktördür. Yüksek ısıtma hızında termal zorlanmalar sonucu çatlaklar oluşabilir, yavaş ısıtma hızında ise numunede artık cam kalması sonucu oluşan ürünün mekanik ve kimyasal özellikleri azalır. Kristal büyümesi genel olarak iki faktöre bağlıdır;

- Belli bir hızda düzensiz cam yapı büyüyen kristalin periyodik örgüsü olarak yeniden düzenlenir.
- Belli bir hızda faz dönüşümü işleminde bir enerji açığa çıkar ve bu kristal cam ara yüzeyinden çıkan ısı akış hızıdır.

Kristal yapının serbest enerjisi cam yapıdakinden ΔG kadar küçüktür. Cam kristal ara yüzeyindeki bir atom serbest aktivasyon enerjisi (bir reaksiyonun oluşumunu sağlamak için gerekli enerjidir) ΔG^u ya eşit bir enerji bariyerini aşmalıdır. Kristal büyüme hızı için genel ifade

$$U = a_0 v \exp(-\Delta G^u/RT) (1 - \exp(\Delta G/RT)) \quad (1.6)$$

olarak bulunur (Hermann, 1972). Burada a_0 ; atomlar arası mesafe ve v ; kristal cam ara yüzeyindeki atomun titreşim frekansıdır. Bu bağıntı verilen bir atomun bir yerden

çıkarılma veya bir yere eklenme olasılığının kristal sıvı ara yüzeyinin her yerinde aynı olduğu kabulü üzerine kurulmuştur. Genellikle büyüme ara yüzeyi kesen vida dislokasyonları ile yerleşim yerlerine eklenecek diğer atomlar için termal olarak elverişli olan mekanizma ile olur.

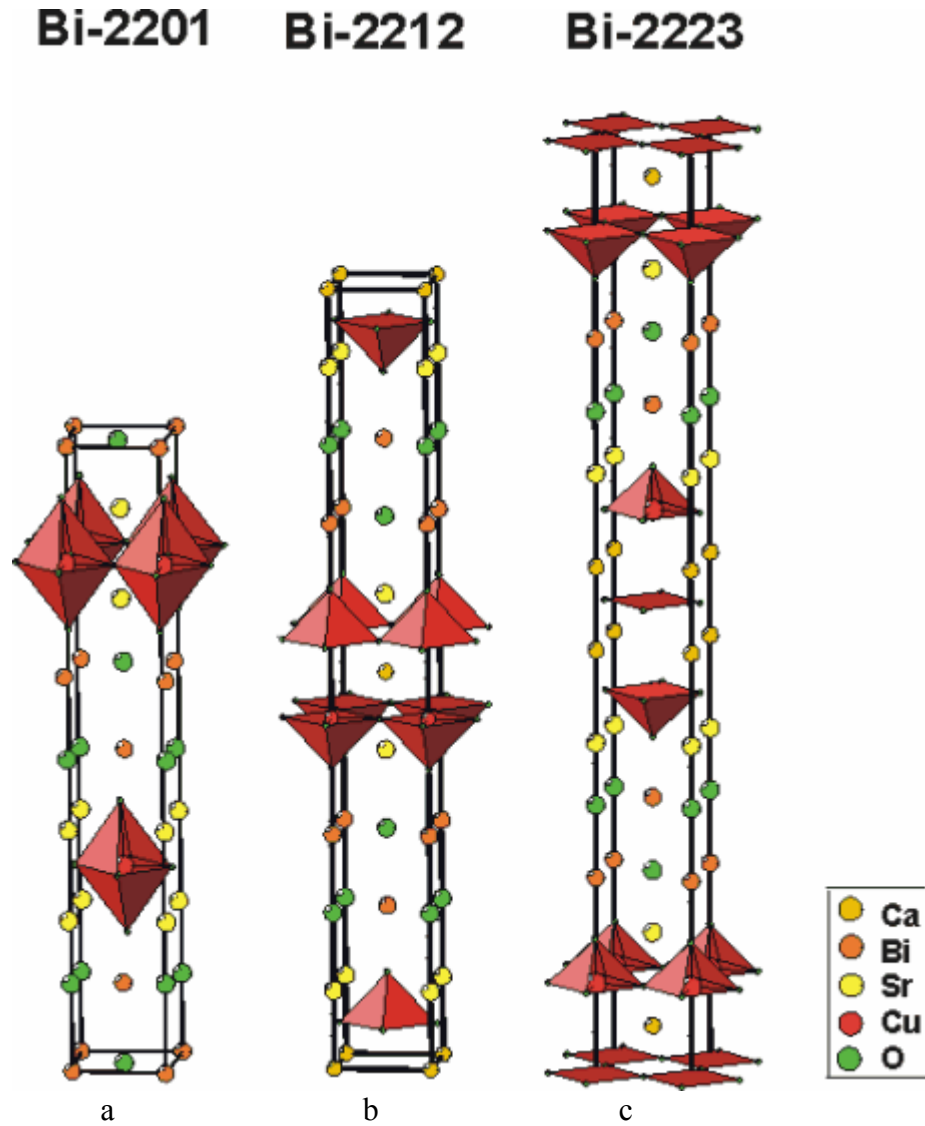
Sonuç olarak camların mikroyapısına etki eden faktörleri beş grupta toplayabiliriz; a) zaman b) sıcaklık c) çekirdeklenme d) kristal büyümesi ve e) iç yapıdır.

1.7. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin Kristal Yapıları

Süperiletkenlerin yapılarının anlaşılmasında kristaloğrafik çalışmaların büyük önemi vardır. Kristaloğrafik çalışmalardan faydalananarak birim hücre parametreleri hesaplanabilir, hücredeki atomların yerleri, atomik düzensizlikler gibi yapı ile ilgili bilinmeyenler ortaya çıkar. Yüksek sıcaklık süperiletkenleri genelde tetragonal ve ortorombik yapıda olmaktadır ve yapıdaki oksijen miktarı yapının türünün belirlenmesinde oldukça önemli olmaktadır.

1.7.1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ Sisteminin Kristal Yapısı

Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) sistemlerinde süperiletkenlik Maeda ve arkadaşları tarafından 1988 yılında keşfedilmiştir (Maeda ve Tanaka, 1988). Bu süperiletken grubun özelliklerinin başlangıç kompozisyonlarına, hazırlama yöntemlerine ve seçilmiş olan yöntemin değişken parametrelerine (sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi vb.) oldukça hassas olduğu görülmüştür (Tarascon, 1988). BSCCO sistemlerinde, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ genel formülü ile elde edilebilen üç faz mevcuttur. Genel denklemde n, bir birim hücrede bulunan Cu-O tabakalarının sayısını vermektedir. n=1 için 30° K sıcaklığa sahip $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ (2201), n=2 için yaklaşık 85° K sıcaklığa sahip $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (2212), n=3 için 110° K kritik sıcaklığa sahip $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ (2223) fazları elde edilmektedir (Tarascon, 1988). Şekil 1.6 da gösterilen bu fazların birim hücreleri iki çift Bi-O tabakaları arasına yerleşmiş Sr-O, Cu-O ve Ca-O tabakalarından ibarettir.



Şekil 1.6. BSCCO sisteminin kristal yapıları a) n=1 fazını b) n=2 fazını c) n=3 fazını göstermektedir(Tarascon, 1988).

n=1 fazında Cu atomları, O atomları ile kare piramidal bir yapı göstermektedir. Piramidal yapının alt ve üst kısımlarında Sr-O tabakaları bulunmaktadır. Bir birim hücrede, dört tane Bi-O tabakası bulunmaktadır.Yalnızca Cu-O kare piramidal yapının üst kısmını düşünürsek, ilk Bi-O tabakası olan BiO_3 , Sr-O_2 tabakasından $2.9 \text{ \AA}$, ikinci Bi-O tabakası olan BiO_2 ise $2.0 \text{ \AA}$ uzaklıktadır. Bu uzaklıklar, benzer olarak alt Bi-O tabakaları için de geçerlidir. n=1 fazının,

$a \approx b = 5.4 \text{ \AA}$ ve $c = 24.4 \text{ \AA}$ birim hücre boyutlarına sahip hacim merkezli tetragonal ya da $a \approx b = 3.9 \text{ \AA}$ ve $c = 24.4 \text{ \AA}$ birim hücre boyutlarına sahip ortorombik simetride olduğu ileri sürülmektedir (Tarascon, 1988; Mei, 1988).

$n=2$ fazı ise, $n=1$ fazından, Cu-O tabakaları arasında bir Ca-O tabakasının bulunması dışında farklı değildir. Yani, iki Sr-O₂ ve bir Cu-O tabakasından oluşan Sr-Cu-Sr düzeni bozulmakta, iki Sr-O₂ tabakası arasında ikinci bir Cu-O tabakası oluşmakta ve yine bu iki Cu-O tabakası arasına, bir Ca-O tabakası girmektedir. Böylece, Sr-Cu-Ca-Cu-Sr düzeni oluşmaktadır. Bu fazda Cu-O tabakaları, CuO₅ piramitleri şeklindedir. Birim hücre boyutları $a \approx b = 5.37 \text{ \AA}$ ve $c = 30.8 \text{ \AA}$ olarak verilmektedir (Tarascon, 1988). Kristal simetrisinin, ortorombik ya da psuedo tetragonal olduğu ileri sürülmektedir.

$n=3$ fazında ise, Bi-O ve Sr-O tabakalarının sayısı ve düzeni değişmemekte ve birer tane daha Cu-O ve Ca-O tabakalarının yapıya girmesi ile Sr-Cu-Ca-Cu-Ca-Cu-Sr düzeni oluşmaktadır. Son oluşan Cu-O tabakasında bakırın oksijen ile karesel bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Örgü parametreleri $a \approx b = 5.4 \text{ \AA}$ ve $c = 37.1 \text{ \AA}$ boyutlarındadır ve kristal simetri tetragonaldır (Gupta, 1990, Zhu, 1991, Subramanian, 1988).

Bu sistemlerde süperiletkenlik geçiş sıcaklığının, Cu-O tabakalarının artması ile arttığı görülmektedir. BSCCO sistemlerinin genel yapısal karakteristiklerinden birisi de bunların tek faz olarak elde edilmesinin zorluğudur. Bir başka özellikleri de sonuç stokiyometrilerinin başlangıç stokiyometrilерinden oldukça farklı olabilmeleridir. Maeda ve arkadaşları (Maeda, 1988) bakırca zengin 2223 ($n=3$) fazını hazırlayabilmek için 1112 çıkış stokiyometrisini, Tarascon ve arkadaşları (Tarascon, 1988) ise 4336 çıkış stokiyometrisini kullanmışlar ve genelde tek faz elde edememişlerdir. Tek bir tanecikte bile görülen bu karışık faz özelliği, BSCCO sistemlerini bozuk ve karmaşık yapılu bir hale getirmektedir. Mikro yapıda bile görülen bu bozukluk ve karışık faz özelliği, bu sistemlerin bütün özelliklerini (kritik sıcaklık, kritik akım yoğunluğu ve kritik magnetik alan gibi) etkilemektedir. Örneğin, 110° K kritik sıcaklığına sahip $n=3$ fazında kritik sıcaklığın başlangıcı 110° K

olmasına rağmen, tanecik sınırları yakınlarında $n=1$ ve $n=2$ fazlarının oluşması nedeniyle sıfır direnç daha düşük sıcaklıklarda elde edilebilmektedir. Yapıda bizmut ile kurşunun kısmi yerdeğiştirmesinin direnç-sıcaklık (R-T) eğrilerinde görülen bu istenmeyen durumu ortadan kaldırarak özelliklerde iyileşme sağladığı görülmüştür (Gren, 1990). Bütün yüksek sıcaklık süperiletken sistemlerinde olduğu gibi, BSCCO sistemlerinin kristal yapısı da c örgü parametresinin a ve b örgü parametrelerine göre oldukça büyük olmasından dolayı büyük bir anizotropi göstermektedir.

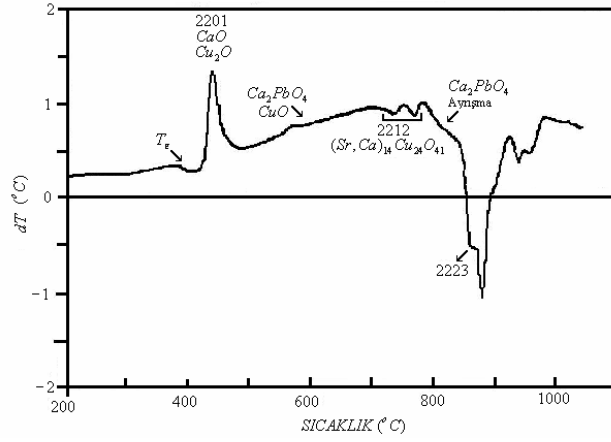
1.8. Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Camlarda Süperiletkenlik Faz Oluşumu

1.8.1. Cam Oluşumu

Cam parçalarından, levhalardan, filmlerden, çubuklardan, silindirlerden, borulardan, polikristal ve monokristal tellere kadar çeşitli şekillerde cam ve cam seramik materyaller oluşturabiliriz. Camları hazırlamadaki en yaygın teknik, tipik başlangıç tozları olan Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO tozlarını karıştırmak, Pb katkılanmak ve öğütmek veya $\text{Bi}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ gibi nitratlar kullanmaktır. Karışım Pt veya alumina gibi bir potaya konulur ve erime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa getirilerek ($1200-1400^\circ\text{C}$) karışımın homojenliğini sağlamak için bu sıcaklıkta eritilir. Elde edilen bu eriyik soğuk haldeki iki metal levha arasında ani olarak sıkıştırılmak suretiyle hızlı soğutmaya tabi tutulur, bu metod quenching olarak bilinir. Bu işlem sonunda cam elde edilir. Bi ve Pb nin varlığından dolayı önemli miktarda buharlaşmayı engellemek için ısıtma işlem süresini sınırlı tutmak gerekmektedir. Bu yolla hazırlanan camlar son derece homojen olmaktadır, bununla beraber bir miktar CaO ve Cu_2O kristal fazlarında içermektedirler. Uygulanan ısıtma işlem esnasında oksijen verilmeside söz konusu olabilmektedir. Cam örnekler ya sıcaklık istenilen düzeye getirildikten sonra fırına konulur ya da örnek fırın içerisindeyken istenilen sıcaklığa ayarlanır. Değişik araştırmacılar faz oluşumunu; sıcaklığın, zamanın ve kısmi oksijen basıncının değişiminin bir fonksiyonu olarak detaylı bir şekilde araştırmışlardır.

1.8.2. İlk Kristalleşme (2201 fazının oluşumu)

BSCCO camlarda kristalleşme çalışmaları Pb' li ve Pb' siz olmak üzere iki şekilde yapılmıştır. Pb' siz sistemle karşılaştırıldığında yüksek sıcaklık ($T_c = 110 \text{ }^\circ K$) 2223 fazının oluşturulması daha kolay olduğu için Pb karışımı malzemelerle ilgili çalışmalara daha çok çaba harcanmıştır. Pb karışımı malzemelerin elde edilmesi; Pb' nin bileşiğe katılması, yani Pb' nin Bi ile yer değiştirmesi ve Pb nin serbest olduğu yani atomlar arasında serbest halde dolaşması olarak iki şekildedir. Fakat, Pb katkı işleminin 2223 fazının elde edilmesine daha çok olanak verdiği gözlenmiştir. Pb-katkı ve Pb-serbest BSCCO sisteminin her ikisinde de kristalleşme esnasında ilk olarak 2201 fazı oluşmaktadır. 2201 fazıyla ilgili detaylı bir çalışma, XRD, DTA ve sıcak-aşama (hot-stage) TEM kullanılarak Kim ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Kim, 1992). Düşük sıcaklıkta kristalleşme 2201 fazını geniş bir bileşen alanına dağıtmaktadır. Kristalleşme $430 \text{ }^\circ C$ ' de başlar ve $750 \text{ }^\circ C$ ' de tamamlanmaktadır. Kim ve arkadaşları, hızlı soğutmaya (quenching) tabi tutulan erimiş camda quenching esnasında çekirdek yapıda, 2201 fazına rastlamışlardır. Wong-Ng ve arkadaşları (Wong-Ng, 1992) kristalleşme ile birlikte oluşan termal olayları DSC kullanarak araştırmışlardır. Şekil 1.7 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ sistemi için, DSC (Differential Scanning Calorimetry) grafiğini göstermektedir. Grafiğe göre $730 \text{ }^\circ C$ civarında 2212 fazı oluşmaktadır. 2223 fazı ise $830\text{-}850 \text{ }^\circ C$ civarında meydana gelmektedir ve bu fazın oluşumu için çok aşırı olmamak kaydıyla uzun süre sinterleme gerekmektedir. Çok aşırı sinterleme süresi 2223 fazının 2201 fazına eğilimini artırır. Örnek $850 \text{ }^\circ C$ de erimektedir.

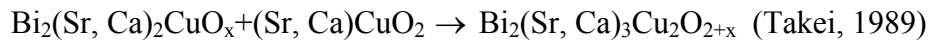
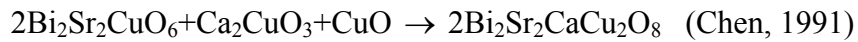


Şekil 1.7. $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ sistemi için DSC (Differential Scanning Calorimetry) grafiği (Wong-Ng ve ark., 1992).

BSCCO camlarında yüksek sıcaklıklarda bakır iyonlarının çoğu Cu(I) durumunda bulunurlar. Zheng, $2\text{CuO(s)} = \text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{O}_2\text{(s)}$ denkleminde göre CuO' nun artan sıcaklıkla birlikte CuO_2 ve O_2 ' ye ayrıştığını ve üç süperiletken faz 2201, 2212, 2223' teki ortalama bakır valanslarının sırasıyla 1.86, 2.07 ve 2.29 olduğunu belirtmiştir (Zheng, 1991). Camlardaki ilk kristal fazı 2201 fazıdır ve dolayısıyla 2201 fazındaki ortalama valans camdakinden daha yüksektir ve kristalleşme süreci oksitlenme türündendir.

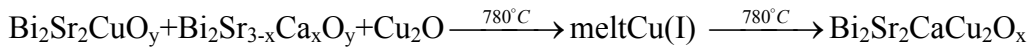
1.8.3. 2212 Fazının Oluşumu

2212 fazının, 2201 ve 2223 fazlarının oluşum sıcaklıklarının arasındaki bir sıcaklık değerinde oluştuğuyla ilgili genel bir görüş vardır. Pb-serbest ve Pb-katkılı iki durum için 2212 fazının oluşma mekanizmasını şu şekilde gösterebiliriz:

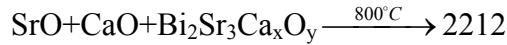


Sıcaklığın 600°C ' nin üstüne çıkmasıyla reaksiyon ilerlemektedir ve reaksiyonun ana ürünü olarak 2212 fazı oluşmaktadır.

Sato ve arkadaşları (Sato, 1993), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_x$ cam için kristalleşme mekanizmasını tartışmışlardır. Onlar, Cu(II) tüketilene kadar önce $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ fazının oluştuğunu, daha sonra kalan camda $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{CaO}_y$ ($x \approx 1$) ve Cu_2O oluştuğunu varsaymışlardır. Örnek 780°C ' ye ısıtıldığında CuO_2 ' nin varlığına bağlı olarak bir sıvı oluşmaktadır. Bu sıvının; Cu(I) ' i Cu(II) ' ye dönüştürmede oksijen difüzyonuna yardımcı olduğu belirtilmiştir. Özetle;



Holesinger ve arkadaşları (Holesinger, 1992) O_2 ' deki $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ için kristalleşme sürecinin, iki adımda ortaya çıktığını bulmuşlardır. Önce 2201 ve CuO_2 çekirdekleşmiştir; sonra Sr, Ca ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{O}_y$ kristalleri oluşmuştur. 2212 fazı 800°C ' de dominant bir faz olarak ortaya çıkmaktadır.

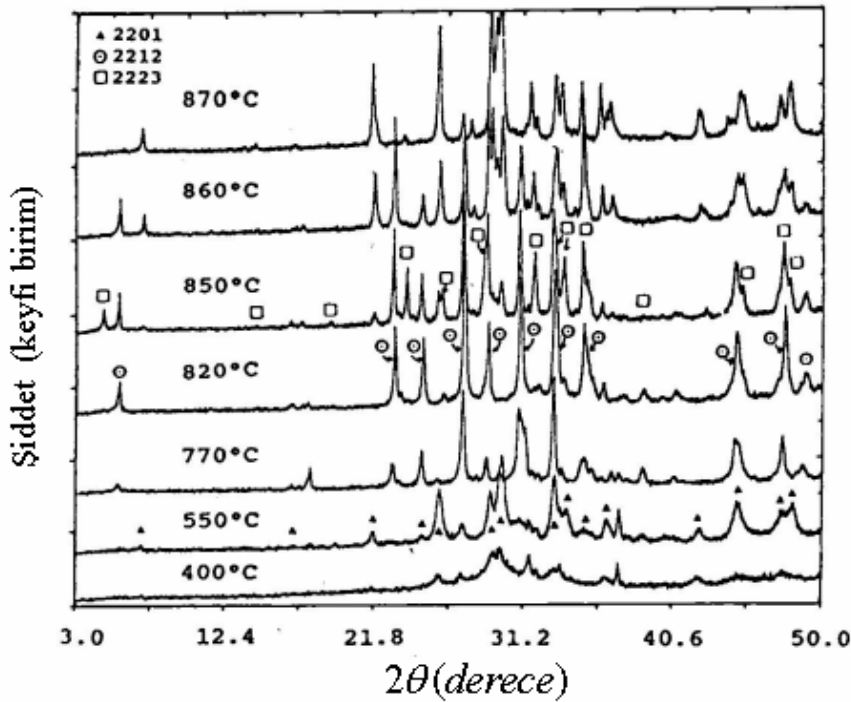


1.8.4. 2223 Fazının Oluşumu

2223 fazının oluşumu farklı şekillerde yapılabilir. Bu oluşum, başlangıç kompozisyonuna, ısı işlem uygulama şartlarına ve oluşan ara fazlara dayanan, farklı sıralamalar ile sentezlenebilmesi mümkün olduğu için tüm durumlara uyan tek bir oluşum sırası olmayabilir. Wong-Ng ve arkadaşları (Wong, 1992) bu oluşum için aşağıdaki sıralamayı önermişlerdir;

$\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ sistemi için,

400°C : Ca, Cu_2O ve 2201 kristalleşme başlar.



Şekil 1.8. 400, 550, 770, 820, 860 ve 870 ° C sinterleme sıcaklıklarında $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ sistemi için XRD grafiği.

550 ° C: Ca_2PbO_4 , CuO oluşur.

700 ° C: $(\text{SrCa})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ oluşmaya başlar.

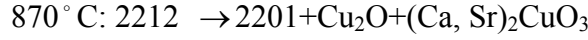
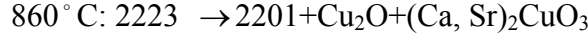
730 ° C: $2201 + \text{CaO} + \text{CuO} \rightarrow 2212$ az miktarda oluşur.

820 ° C: $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{PbO}$; PbO, CuO, CaO' nun eritme özelliğinden dolayı erime oluşur.

$2201 + \text{CaO} + \text{CuO} \rightarrow 2212$ erime difüzyona yardımcı olur.

$\text{CaO} + (\text{Sr, Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} \rightarrow (\text{Ca, Sr})_2\text{CuO}_3$

840 ° C: $2212 + \text{CaO} + \text{CuO} \rightarrow 2223$ büyük miktarda 2223 fazı oluşur. 2212 matrisine Ca-O, Cu-O tabakalarının yerleştirilmesi ve erime destekli difüzyonu 2223 çekirdeğinin oluşmasına neden olur ve bunu takiben tane büyümesi ve tane birleşmesi yer alır.



Tüm bu oluşumun XRD sonuçları Şekil 1.8' de görülmektedir.

Süperiletkenlik çalışmaları sırasında bazı elementlerin ve/veya bileşiklerin anahtar fonksiyon rolündeki etkileri araştırmacılar tarafından şu şekilde özetlenmiştir:

- i) Ca eklenmesi erime noktasını düşürecektir ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ ' in kararlılık bölgesi de buna bağlı olarak genişleyecektir. Önemli miktarlarda 2223 fazı oluşturmak için çok miktarlarda Ca ve Cu gerekmektedir.
- ii) Pb' nin etkisi;
 - Cam geçiş sıcaklığı T_g yi düşürür
 - Cam kararlılığını artırır
 - Ca_2PbO_4 oluşumuna neden olur
 - $\text{Ca}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ oranını artırır
 - Yüksek T_c fazlarının oluşumunda bir akı (flux) olarak davranır
 - 2223 fazının hacim kesirini artırır
 - Aşırı miktarda olduğunda; ara fazların oluşum sıcaklığını düşürür. Sr-Pb-O oluşumuna katkı yapar.
 - Yüksek T_c fazların yapısında Bi yerine kullanılır.
- iii) Ca_2PbO_4 ün etkisi;
 - Bir Ca deposu görevi görür
 - Kısmen erimiş materyal oluşturur
 - 2223 oluşturmak için hızlı bir reaksiyon yolu sunar
 - 2212 fazının oluşumunu hızlandırır
 - 820° C civarında ayrışır veya erir

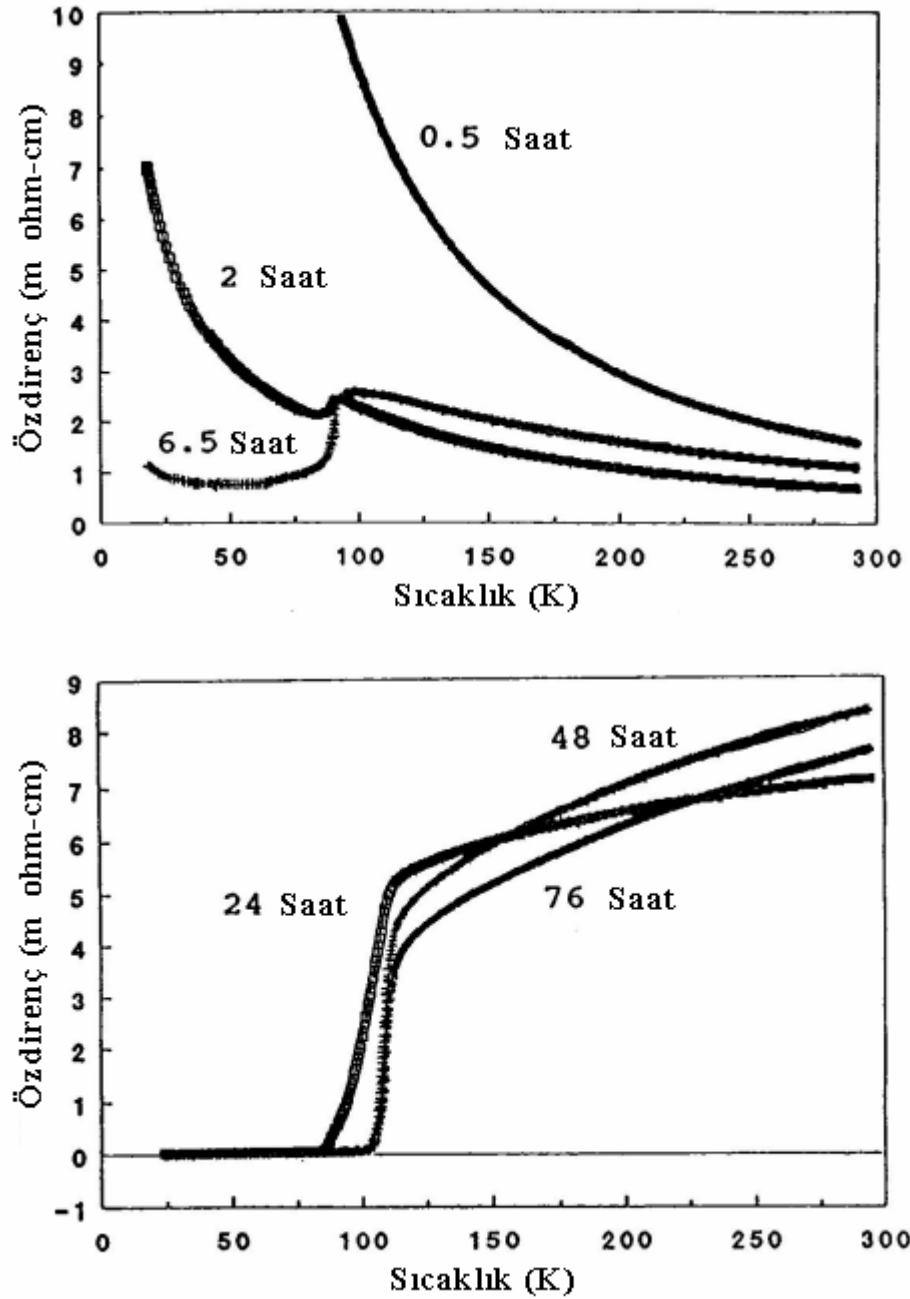
1.9. Kristalleşmenin ve Faz Oluşumunun Kinetiği

BSCCO camlarının kristalleşmelerinin kinetik çalışmaları Tatsumisago ve arkadaşları (Tatsumisago, 1989) tarafından $\text{Bi}_x\text{CaSrCu}_2\text{O}_w$ ($x=1.5, 2.7$) bileşiği üzerine, Zheng (Zheng, 1991) tarafından $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ bileşiği üzerine ve Bansal (Bansal, 1992) tarafından $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bileşiği üzerine, Komatsu ve arkadaşları (Komatsu, 1993) tarafından $\text{Bi}_2\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ bileşiği üzerine yapılmıştır. Tatsumisago, yüzey kristalleşmesinin ana mekanizma olduğunu bulmuştur. Zheng, izotermal olan ve olmayan DSC çalışmalarını kullanarak kristalleşme kinetiğinin Avrami denklemi olarak bilinen $x=1-\exp(-(kt)^n)$ eşitliğine uyduğunu bulmuştur, burada x , t zaman sonra kısmi kristalleşme ve $n \approx 3$, ki bu da üç boyutta kristal büyümesini temsil etmektedir.

Wang ve arkadaşları (Wang, 1993) ile Gao ve arkadaşları (Gao, 1994)'nın yaptıkları çalışmalarında rapor ettiklerine göre, reaksiyon işlemi üç kısımdan oluşmaktadır; iletim dönemi, otomatik katalitik (hızlanma) dönemi ve ön erime dönemi. Wang ve arkadaşları 2212 fazının kayboluşunun, 2223 fazının hızlanma döneminde yavaş olduğunu gözlemlemişlerdir ve bu da 2212' nin Ca ve Cu olarak zengin olan sıvıda kısmen eridiğini veya parçalara ayrıldığını göstermektedir. Daha sonra sıvı fazdaki Ca ve Cu 2212 yüzeyine difuz eder. Bu perovskit yapı benzeri Ca-Cu-O tabakaları 2212 matrisine yerleşir. Bu noktada, 2223 ün çekirdeği 2212 nin ara yüzeyinde ve sıvıda oluşur ve sıvılardan kristalleşir ve büyür, tabakalar dışarı doğru ilerler. 2223 taneleri birbirleriyle karşılaştıklarında büyüme oranı yavaşlar. Gao ve arkadaşları faz oluşumunu kontrol altına alan başlıca faktörün aktivasyon enerjisi olduğunu bulmuşlardır. Pb-katkılı sistemin 2223 fazının aktivasyon enerjisi bu katkıya sahip olmayan sistemden çok daha düşüktür. Pb-katkılı 2223, 2212 ve Pb-serbest 2212' nin faz oluşumları $x=1-\exp(-(kt)^n)$ denklemiyle uyum içerisindedir.

Wong ve arkadaşları uygun bir sinterleme sıcaklığında 2201 ve 2212 fazlarının kısa bir süre içerisinde oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Örneğin, $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.25}\text{Ca}_{1.75}\text{Cu}_2\text{O}_x$ sisteminde 840°C 'de 10 dakikalık bir ısıtma işlemi sonucunda 2212 fazını önemli bir kısmı ile birlikte 2201 fazı gözlenmiştir. Diğer taraftan, 2223 fazının sadece uzun süreli bir ısıtma işlemi sonucunda oluştuğu

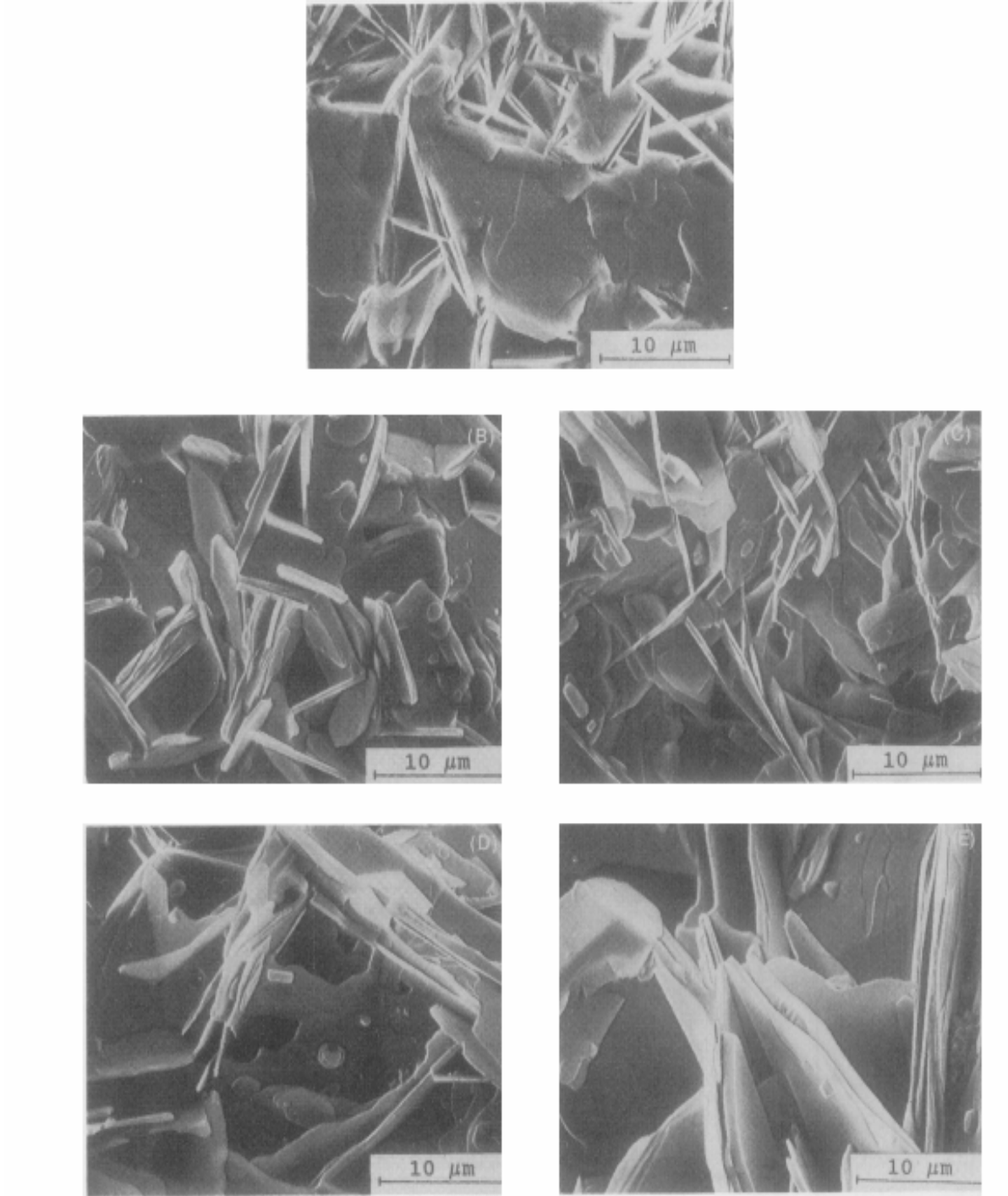
bilinmektedir. Bu, 2212 fazının hızlı oluşumundan ve çok yavaş kaybolmasından dolayı olabilir.



Şekil 1.9. $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ örneğine ait özdirenç eğrileri a) 0.5, 2, 6.5 saat için ve b) 24, 48, 76 saat için.

$\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ sistemi için ısıtım sürelerinin elektriksel öz dirence olan etkileri Şekil 1.9.a ve 1.9.b’ de görülmektedir. Yüksek T_c fazlarının ısıtım uygulama süresiyle oluşma düzeni ısıtım sıcaklığına benzer bir sıra izlemektedir; yani; $2201 \rightarrow 2212 \rightarrow 2223$. 0.5 saatten sonra ana faz 2201 fazıdır, örnek tamamen yalıtkandır. 2-3 saat sonra 2201’in harcanmasıyla önemli miktarda 2212 oluşur.

90 ve 100° K arasındaki geçişte süperiletken faz başlangıcı görülür (Şekil 1.9.b). Fakat, 2212 tanecikleri 6.5 saat ısıtım işleminden sonra bile tanecikler arası büyük ölçüde bağlantısızdır. 24 saat sonra öz direnç eğrileri, (Şekil 1.10.a,b,c,d,e) SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi bağlantılı bir 2212 tanecikleri görünümü tüm örneklerde oluştuğunu belirtmektedir. 24 saat sonra 2223 fazı önemli miktarlarda oluşmuştur. 2223 fazındaki tanecikler arası bağlantı ısıtım süresinin artmasıyla daha da güçlenmektedir. Buna da 2212 miktarındaki bir azalma ve T_c ‘de bir artışla birlikte süperiletken geçişin güçlenmesi eşlik eder. 24 saatlik ısıtım işlem sonunda ortalama tanecik çapı 5-10 mikrometreyken, bu değer 192 saatlik ısıtım işlem sonunda 20 mikrometreye çıkmaktadır. Yine bu sürenin sonunda levhamsı taneciklerin kalınlıkları yaklaşık 0.3 mikrometreden 1 mikrometreye çıkmıştır.



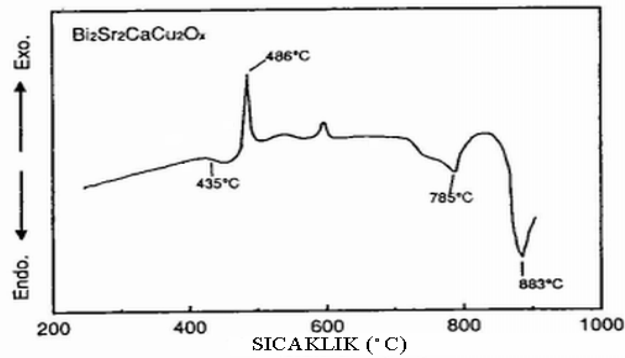
Şekil 1.10. $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$ örneğine ait SEM fotoğrafları. a) 0.5 saat için (2201 fazı baskın), b) 6.5 saat için (2212 fazı baskın), c) 24 saat için (2212 ve 2223 fazı baskın), d) 88 saat için (2223 fazı baskın), e) 192 saat için (2223 ve 2212 fazı baskın).

1.10. Bi-Tabanlı Camların Termal Kararlılığı

Bi-tabanlı camlar 1200°C 'deki eriyiklerin hızla oda sıcaklığına soğutulmalarıyla (melt-quenching) hazırlanmaktadır ve böylece büyük miktarlarda bakır yani % 70-80 civarında, monovalent (tek değerlikli) Cu^{+} iyonlar olarak ortaya çıkmaktadır (Zheng, 1991; Sato, 1995). Diğer taraftan, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (düşük- T_c fazı) ve $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (yüksek- T_c fazı) süperiletken fazlardaki ortalama bakır değeri 2.0'ın üzerindedir ve bu da süperiletken kristaller oluşturmak için camlara yeterli miktarda oksijen sağlanması gerektiği anlamına gelir. Dolayısıyla, başlangıç camlardaki bakır valans (değerlik elektronu) durumu ve kristalleşme mekanizması ya da süperiletken kristallerin oluşum davranışları arasındaki ilişkiyi anlamak oldukça önemlidir. Bi-tabanlı camlar, cam bilimi ve teknolojisi alanında yeni olduğu için, bu camların yapıları ve özellikleri de ilgi alanları arasındadır.

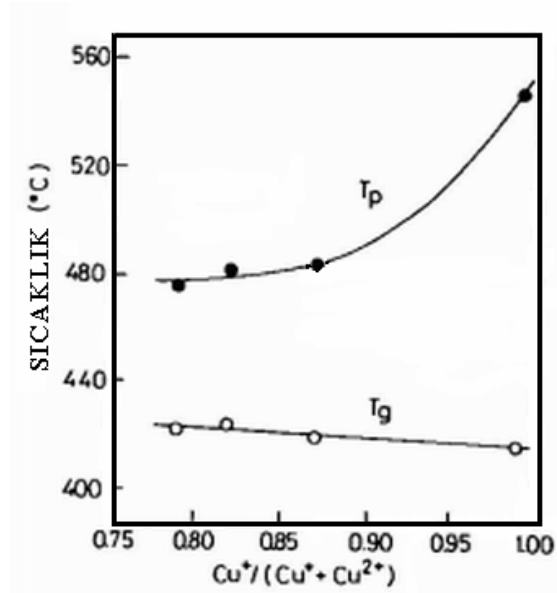
1.10.1. Termal (Isısal) Kararlılık ve Faz Ayrımı

Tipik bir örnek olarak, eritme-soğutma (melt-quenching) metoduyla hazırlanan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camın DTA eğrisi Şekil 1.11'de gösterilmiştir. Cam geçişi ve kristalleşme pikleri açık olarak 450°C civarında görülmektedir ve diğer endotermik pikler 785°C ve 883°C 'de gözlemlenmiştir. Cam geçişi, T_g ve kristalleşme, T_x sıcaklık değerleri sırasıyla 435°C ve 486°C 'dir. Diğer Bi-tabanlı camlarda da benzer DTA sonuçları gözlemlenmiştir.



Şekil 1.11. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camın DTA eğrisi (ısıtma oranı 10°K/dk).

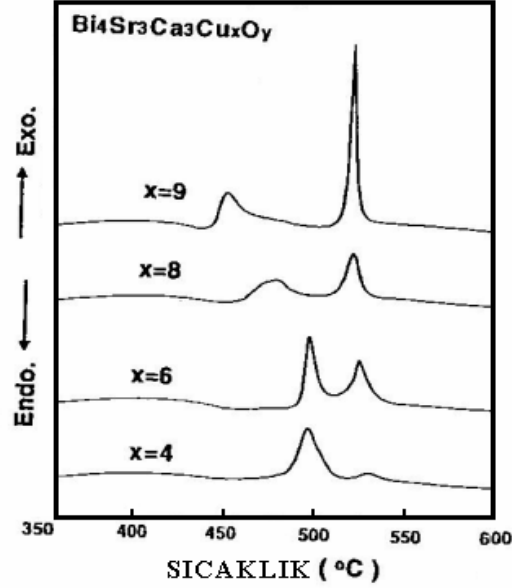
Genellikle Bi-tabanlı cam örnekleri 1200 °C civarındaki sıcaklıkta hava ortamında eritilerek hazırlanmaktadır ve böylece bakır iyonları monovalent (tek değerlikli) Cu^+ ve divalent (çift değerlikli) Cu^{2+} nın bir karışımı olarak ortaya çıkmaktadır, Çünkü 1026 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda CuO kristaller Cu_2O 'ya dönüşür. Cu^+ ve Cu^{2+} oranı kristalleşmeye karşı camın termal kararlılığını güçlü bir şekilde etkiler (Sato, 1993; Komatsu, 1993; Sato, 1995). Şekil 1.12. $R(\text{Cu}^+)=\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ nin bir fonksiyonu olarak $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camlarda T_g ve kristalleşme pik sıcaklıklarının, T_p değerlerini göstermektedir. Termal kararlılığın, yani $\Delta T=T_p-T_g$ nin artan Cu^+ ile artmakta olduğu görülmektedir. Cu^+ nın oksit bileşenlerinin kovalenti genellikle güçlüdür ve bu da niçin artan Cu^+ içeriğiyle cam oluşturma yeteneğinin arttığını gösteren bir neden olabilir (Sato, 1995). $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camının ısıtılması sırasında görülen ilk kristalleşme fazı, Cu iyonlarının neredeyse Cu^{2+} olarak ortaya çıktığı $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ fazı olduğu için Cu^+ nın var olması camların kristalleşme oranını azaltacaktır.



Şekil 1.12. $R(\text{Cu}^+)=\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ nin bir fonksiyonu olarak $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camlarda T_g ve kristalleşme pik sıcaklıklarının, T_p değerleri.

Şekil 1.13., $R(\text{Cu}^+)=0.70-0.75$ olan $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_x\text{O}_y$ cam gruplarına ait DTA eğrisini göstermektedir (Komatsu, 1993). Birinci kristalleşme piki artan Cu içeriğiyle

daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. İkinci pike benzeyen birinci kristalleşme pikinin şiddeti, artan Cu içeriğiyle birlikte ciddi bir düşüş göstermektedir.



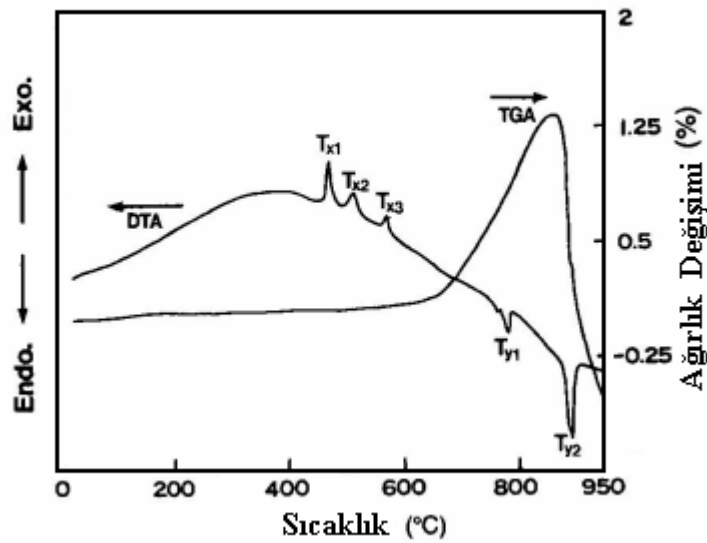
Şekil 1.13. $R(\text{Cu}^+)=0.70-0.75$ olan $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_x\text{O}_y$ cam gruplarına ait DTA eğrisi.

1.10.2. Termal Analiz

Şekil 1.14, 1200°C 'de eritilerek üretilmiş $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camının tipik TGA ve DTA eğrilerini göstermektedir. 1100°C 'den 1400°C 'ye kadarki sıcaklıklarda eritilmiş cam örneklerinin TGA ve DTA eğrilerinden elde edilmiş termal özellikler Çizelge 1.1'de listelenmiştir. Her camın 420°C civarında cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristal fazdaki çökelmeden ya da faz dönüşümünden kaynaklanan üç ekzotermik pik (T_{x1} , T_{x2} ve T_{x3}) göstermektedir.

Çizelge 1.1. 1100 °C'den 1400 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda eritilmiş cam örneklerinin TGA ve DTA eğrilerinden elde edilmiş termal özellikler.

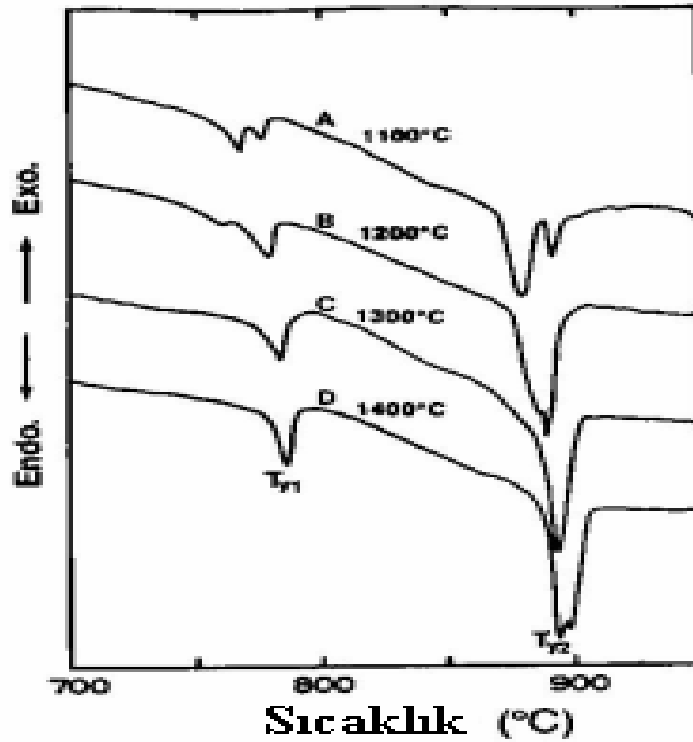
Örnek	T _g (°C)	T _{x1} (°C)	T _{x2} (°C)	T _{x3} (°C)	T _{x1} -T _g (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	(%)Ağırlık kazancı
A	410	468	512	576	58	768	878	1.29
B	420	472	512	570	52	762	878	1.34
C	420	468	500	568	48	785	893	1.45
D	422	470	468	568	48	787	895	1.55



Şekil 1.14. 1200 °C'de eritilerek üretilmiş Bi_{2.2}Sr₂CaCu₂O_x camının tipik TGA ve DTA eğrileri (Komatsu, 1993).

Ayrıca, sırasıyla 780 °C ve 890 °C sıcaklıkları civarında, örneklerin kısmi erimesinden kaynaklanan, iki tane de endotermik dip (aşağı yönlü pik) (T_{y1}, T_{y2}) gözlenir. Bu iki endotermik pik Şekil 1.15'de gösterildiği gibi T_m sıcaklığının artırılmasıyla iki ayrı pike yarıma eğilimindedirler. Bu sonuç, Cu(II)/ΣCu oranının, örneklerin kısmi erimesi üzerinde etkili olduğunu düşündürmektedir. Cam geçişi ve kristalleşme davranışları, camın erime koşullarından da etkilenirler ki bu asıl

camdaki $\text{Cu(II)}/\Sigma\text{Cu}$ oranından kaynaklanır. Cam geçiş sıcaklığı T_g , T_m 'nin artırılmasıyla hafifçe yükselir. Sık sık camın kararlılığının ölçüsü olarak kullanılan $(T_{x1}-T_g)$ değeri, erime sıcaklığının artırılmasıyla birebir azalma eğilimindedir.



Şekil 1.15. Değişik sıcaklıklarda eritilmiş örneğin DTA eğrisi.

Öte yandan, Çizelge 1.1’de gösterildiği gibi, TGA; maksimum ağırlık kazancının T_m ’ye bağlı olduğunu gösterir. Maksimum ağırlık kazancı, T_m ’nin 1100°C ’den 1400°C ’ye çıkarılmasıyla 1.29’dan 1.55’e yükselir. Bu ağırlık kazancı, ısısal işlemler sırasında oksijenin, soğurulmasıyla beraber gerçekleşen Cu(I) ’in Cu(II) ’ye oksidasyonu ile ilgilidir. Daha yüksek $\text{Cu(II)}/\Sigma\text{Cu}$ oranına sahip cam daha düşük ağırlık kazancı gösterir.

1.11. Termoelektrik Güç (S)

Yüksek T_C 'li süperiletkenlerde, geçiş sıcaklığı T_C 'nin malzemeye yapılan katkılanmaya bağımlılığını araştırmak, süperiletkenlik mekanizmasını anlamada temeldir. T_C 'yi kontrol eden anahtar parametrelerden birinin CuO_2 tabakalarındaki p taşıyıcı yük yoğunluklarının olduğu düşünülmektedir. T_C ve p arasında birçok bağıntı vardır. Tüm hole (deşik) katkılı yapılar için, hole konsantrasyonu ve T_C arasındaki bağıntı

$$\frac{T_C}{T_C^{\max}} = 1 - 82.5 (p - 0.16)^2 \quad (1.7)$$

şeklinde verilen Presland (Presland, 1991) bağıntısıdır. Buradaki $T_C^{\max}$, ulaşılan en yüksek T_C değeridir ve p ise CuO_2 tabakalarındaki birim Cu atomu başına düşen hole konsantrasyonudur.

Termoelektrik güç, (S), taşıyıcı özelliklerinin araştırılması konusunda en iyi yöntemlerden birisi olup yüksek sıcaklık süperiletkenlik mekanizmasını anlamada çok önemlidir. S ölçümleri, öz direnç ve Hall etkisi ölçümlerine tamamlayıcı bir çalışmadır. S, yük taşıyıcı mekanizmasının detayları için oldukça hassas bilgiler sağlar ve bu bilgiler taşıyıcıların yük yoğunluklarının doğası ve bant yapıları hakkında oldukça faydalı bilgiler sağlar. S'nin sıcaklık ve taşıyıcı yük yoğunluğu ile ilişkisi hakkında yapılan çalışmalarda [Shaban, 2002] şu sonuçlar elde edilmiştir:

- 1) Optimal katkı değerinin altındaki katkılama durumlarındaki yarıiletken ve yalıtkanlarda, düşük hole konsantrasyonu durumunda, S büyük ve pozitif olup, S'nin değeri artan hole konsantrasyonu ile azalmaktadır.
- 2) Optimal katkılama miktarına yakın değerlerdeki katkılamalardaki metalik durumlar için, S küçük olup, optimal katkılama ve buna yaklaşık katkılama değerlerinde karakteristik bir davranışa sahiptir. T_C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, S, ilk önce artan sıcaklıkla birlikte $T_{\max}$ olacak şekilde artar ve sonra sıcaklık en az oda sıcaklığı seviyesine ulaşana kadar hemen

hemen lineer bir şekilde azalmaya başlar. Mutlak olarak $S(T)$ ve $T_{\max}$ 'ın her ikisi de güçlü ve sistematik olarak artan p ile azalır.

- 3) Optimal katkılamanın üzerindeki katkılamalarda büyük hole konsantrasyonlarında S negatiftir.
- 4) S 'nin sıcaklığa bağımlılığındaki değişiklikler, yüzey ve zincir arasındaki transport özelliklere katkılarının ayırt edilmesi için iyi bir yol olabilir. Çünkü S 'ye zincir katkıları pozitif bir dS/dT 'ye sahip iken yüzey katkıları tipik olarak negatif bir eğime sahiptir.

İlginç bir detay olarak, elektron katkılı oksit süperiletkenlerde S büyük ve negatiftir. S , artan elektron taşıyıcı yoğunluğu ile azalır ve daha büyük taşıyıcı konsantrasyonlar için, S negatif değerden pozitif değere doğru değişir.

1.12. S İçin Modeller

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde S 'ye ait bir çok genel özellik bulunmasına rağmen, henüz teorik modellerle deneysel sonuçlar arasında S 'nin davranışını başarılı bir şekilde açıklayan bir teori geliştirilememiştir. İki band modeli ve X' in iki band modeli teorik çalışmalardan ikisidir.

1) İki band modeli (Lineer T - Terimli)

Bu model Gottwick (Gottwick,1985) tarafından termoelektrik güç analizinde bir geniş ve bir dar bandın üst üste bindirilmesi esasına dayandırılan bir model olarak önerilmiştir. Dar bandın genişliği Γ olup ε_0 'da merkezlenmiştir ve ε_F Fermi enerjisi seviyesine bitişiktir. Boltzman'ın teorisi ve durulma zamanı yaklaşıklığı ile bu model şu şekilde formülize edilir;

$$S = \left[\frac{A.T}{B^2 + T^2} \right]$$

$$A = \frac{2|\varepsilon_0 - \varepsilon_F|}{|e|} \quad (1.8)$$

$$B^2 = 3 \frac{[(\varepsilon_0 - \varepsilon_F)^2 + \Gamma^2]}{\pi^2 k_B^2}$$

Ferro (Ferro, 1990) bu modeli lineer bir sıcaklık terimi ekleyerek yeni bir biçimde oluşturdu. Özellikle bu yeni biçim Bi-2212 kristalinde oldukça olumlu sonuçlar vermiştir ve yeni formül;

$$S = \left[\frac{A.T}{B^2 + T^2} \right] + \alpha T \quad (1.9)$$

şeklinde dir. Burada α parametresi p hole konsantrasyonuyla değişen bir değerdir.

2) X' in İki Band Modeli

Elektron ve hollerin bulunduğu bir sistemde;

$$S = \frac{(S^+ \sigma^+ + S^- \sigma^-)}{\sigma} \quad (1.10)$$

şeklinde yazılır (Xin, 1993) ve burada $\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$ hollerin (σ^+) ve elektronların (σ^-) elektriksel iletkenliklerinin toplamıdır. S^+ ve S^- ise sırasıyla, hollerden ve elektronlardan oluşan termoelektrik güç değerleridir. Burada Cu-O larda oluşan

düzlemlerin hollere ve Bi-O larda oluşan düzlemlerinde elektron oluşumuna katkı yaptığı düşünülmektedir ve band oluşumunda bu göz önüne alınmaktadır.

Cu-O düzlemleri metalik olduğu için σ^+ , $1/T$ ile orantılı olup, σ^- , $\exp(E_C/ kT)$ ile orantılıdır.

Bu sonuçlarla S için;

$$S = A.T + (B \lambda + C T) \exp(-\lambda/T) \quad (1.11)$$

olarak verilir. Burada A, B, C ve λ her örneğe göre değişen sabitlerdir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yüksek sıcaklık süperiletkenliğiyle ilgili çalışmalar, 1986 yılından bu yana giderek artan bir ivmeyle, yeni süperiletken malzemeler bulunması amaçlı olarak geçiş sıcaklığı T_c 'nin yükseltilmesine yönelik olarak devam etmektedir. Özellikle seramik yüksek sıcaklık süperiletken ailelerinin bulunuşu, çalışmalara oldukça bir ivme kazandırmıştır. Araştırma grupları BSCCO sisteminin cam oluşum bölgesini iyi yönde geliştirmek ve elektriksel özelliklerini artırmak için sistem içerisine çeşitli katkılar yapmakta ve değişik kombinasyonlar denemektedirler.

Komatsu ve Tohge, sırasıyla $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ve $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{SrCaCu}_2\text{O}_{8+y}$ sistemlerini incelediler (Komatsu, 1989; Tohge, 1989). Bu araştırmacılar tarafından ilk sistemde $0.2 \leq x \leq 0.6$ ve ikinci sistemde $0.1 \leq x \leq 0.3$ konsantrasyonları için cam oluşum bölgesinin genişlediği, yüksek sıcaklık fazının hacim kesrinin arttığı ve her iki sistemin kararlı hale geldiği, ayrıca ikinci sistemde $x > 0.3$ konsantrasyonlar için cam oluşum kabiliyetinin azaldığı ve örneklerin elektriksel özelliklerinin kötüleştiği rapor edildi.

Abe ve arkadaşları (1989), Higashida ve arkadaşları (1989), Mandair ve arkadaşları ve son olarak Komatsu ve arkadaşları sisteme alüminyum ekleyerek, Al^{+3} 'ün ağ (network)-yapıcı olarak hareket ettiğini ortaya çıkardılar. Ayrıca, $0.1 \leq y \leq 0.5$ aralığında $\text{BiSrCaCuAl}_y\text{O}_x$ sisteminin süperiletkenlik özelliklerinde bir değişiklik olmadığını, ancak $0.7 \leq y \leq 2$ aralığındaki değerlerde camlaşmanın daha kolay olduğunu ve süperiletkenlik özelliklerin kötüleştiğini rapor ettiler.

Blunt ve arkadaşları (1989), Abmann ve arkadaşları (1989), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ sistemine %10 değerinde Ga_2O_3 ekleyerek Ga'nın bu sistemde cam yapıcı iyon olarak hareket ettiğini buldular. Yapılan deneylerde, eriyiğin viskozitesinin arttığını ve çalışma aralığının genişlediğini bildirirlerken ısıtma işlem sıcaklığı ve kristalleşme süresinin önemli ölçüde azaldığını ve süperiletkenlik özelliğinde önemli bir değişimin gözlenmediğini rapor ettiler.

Yoshimura ve arkadaşları (1989), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ sistemini $0.1 \leq x \leq 2$ için incelediler. Cd konsantrasyonunun düşük olması halinde camsı yapının elde edildiğini, ama bu konsantrasyonun yüksek olması durumunda cam oluşma kabiliyetinin azaldığını ve kristal yapının tetragonalden, ortorombiğe dönüştüğünü bildirmişlerdir.

Hongyo ve arkadaşları (1990), $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_4\text{Li}_{0.5}\text{O}_x$ sistemini inceleyerek camsı yapının oluşumu üzerinde lityum'un hiçbir etkisinin olmadığını buldular.

Nasu ve arkadaşları (1990), BSCCO sistemine Nb eklediklerinde yüksek sıcaklık fazının hacim kesrinin biraz arttığını, ama cam oluşma kabiliyetinin şiddetli bir şekilde engellendiğini bildirmişlerdir.

Tsuboi ve arkadaşları (1992), $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{X}_{0.1}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sistemini (X; Sb veya Sn) incelediler. Her iki elementinde cam oluşumu üzerinde önemli bir etkiye bulunduğunu gözlemlediler. Sb'nin cam geçiş sıcaklığını azalttığını, Sn'nin ise arttırdığını gözlediler. Sn'nin süperiletken faz oluşumunu ve J_c 'yi biraz artırdığını bildirdiler.

Sato ve arkadaşları (1992), $\text{Bi}_{1.6-x}\text{Pb}_{0.4}\text{Mo}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ sistemini $0.05 \leq x \leq 0.4$ aralıklarında incelediler. Mo'nun sisteme eklenmesinin cam oluşumu üzerine etki etmediğini, ancak küçük miktarda Mo eklenmesinin bile yüksek sıcaklık fazı üzerinde önemli bir etkiye sebep olduğunu rapor etmişlerdir.

Nanda Kishore ve arkadaşları (1995), $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2.0$) bileşiğini çalışmışlar, yaptıkları TEP analizleri sonucunda Sm miktarının artmasıyla hole taşıyıcı yoğunluğunun azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu sonucun Sm katkılı malzemenin XRD ve R-T sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğunu belirtmişlerdir.

Komatsu ve arkadaşları (1996) $0.1 \leq x \leq 0.4$ aralığındaki $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4-x}\text{Te}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ sisteminde, Te'nin eklenmesinin, sistemin cam yapma kabiliyetini geliştirmediğini, Te miktarının artırılmasıyla cam yapma kabiliyetinin oldukça düştüğünü, ancak ilginç bir şekilde kısmi erime sıcaklığının azaldığını, dolayısıyla daha düşük tavlama sıcaklığı ve daha kısa işleme zamanı ile yüksek sıcaklık fazının arttığını gözlemlediler.

Yakıncı ve arkadaşları (1996), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ sistemine %15 vanadyum ekleyerek Vanadyum katkısının sistemin aktivasyon enerjisini yükselttiğini, fakat sistemin elektriksel özelliklerini bozduğunu, daha fazla vanadyum miktarının cam oluşumunu olumsuz etkilediğini rapor etmişlerdir.

Yakıncı ve arkadaşları (1996), direkt akım uygulama yöntemiyle sinterleme yaparak nominal kompozisyonu $\text{Bi}_{1.2}\text{Ga}_{0.4}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ olan cam seramik çubuk hazırlayıp kompozisyonun geçiş sıcaklığının $T_c=107^\circ\text{K}$ ve sıfır direncinin $T_0=101^\circ\text{K}$ olduğunu bildirdiler.

Ruiping Wang ve arkadaşları (1996), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) örneğine değişik konsantrasyon oranlarında Ce elementini katkılarını, elde ettikleri TEP sonuçlarını değişik iki-band modelleriyle karşılaştırmışlardır. Bu karşılaştırma sonucunda deneysel sonuçlar ve modeller arasında tam bir uyumun belirli bir noktaya kadar olduğunu, bu noktadan sonra ise bu uyumun bozulduğunu gözlemlemişlerdir.

Rama ve ark.(1998), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{PrCu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) bileşiğine değişik oranlarda Pr elementi katkılarını, oda sıcaklığında yaptıkları TEP çalışmaları sonucunda S değerlerinin küçük ve pozitif olduğunu ancak katkılama miktarının artmasıyla S değerlerinin de büyüdüğünü gözlemlemişlerdir. Bu sonuçları değişik teorik modellerle kıyaslamışlardır.

Nkum (1998), $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_y$ örneği üzerinde XRD ve R-T ölçümleri yapmış, V katkılanması sonucunda c- parametresinin azalmasına bağlı olarak 2223 fazında gözle görülür bir derecede azalma olduğunu tespit etmiştir. $T_{C.onset}$ değerlerinin katkılanmaya bağlı olarak pek değişim göstermeyip, $T_{C.offset}$ değerlerinin Vanadyum katkılanmasıyla birlikte azaldığını rapor etmiştir. Bunun yanı sıra katkılama miktarı arttıkça taşıyıcı yoğunluğunda bir azalmanın meydana geldiğini belirtmiştir.

Yakıncı ve arkadaşları (1999), cam-seramik $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ yüksek sıcaklık süperiletken çubukların termal iletkenlik özelliklerini de incelemişlerdir. Bunun için $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ nominal kompozisyonuna sahip cam eriyiği grafit kalıplara dökerek 1mm çaplı ve 25 cm uzunluğunda çubuklar elde ettiler. Cam çubukları uygun ısıtma işlemlerden geçirdikten sonra cam-seramik forma dönüşmüş

olan bu çubukların, 30-200 °K sıcaklık aralığında termal ölçümler yaparak Wiedemann-Franz yasası yardımıyla termal iletkenlik, $\kappa(T)$ hesapladılar. Örneklerin, $\kappa(T)$ değerlerinin 2.6 ile 7.7 mW/cm°K arasında değiştiğini ve bu değişimin ısıtma işlem zamanına bağlı olduğunu gözlediler. Elde edilen $\kappa(T)$ değerlerinden, T_c sıcaklığının üzerindeki bölgelerde fonon-kusur saçılmasının, T_c 'nin altındaki sıcaklıklarda ise kuvvetli elektron çiftlenim mekanizmasının baskın olduğunu sonucuna varmışlardır. Yine uzun süreli ısıtma işlem gören çubuklarda, en iyi elektriksel değerleri $T_c=110^\circ\text{K}$ ve $T_{\text{sifir}}=104^\circ\text{K}$ sıcaklıklarında elde etmişlerdir.

Balcı ve arkadaşları (1999), BSCCO ($n=3$) sistemine titanyum katkısının etkisini incelemişlerdir. Bunun için, cam-seramik yöntemi kullanarak $\text{Bi}_2\text{Ti}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonunu hazırlayıp değişik sıcaklık ve zaman periyotlarında ısıtma işlemine tabi tuttular. X-ışını kırınım yöntemi ile yaptıkları analiz sonucunda titanyumun yapıda önemli değişikliklere yol açtığını gözlemlediler. Direnç-sıcaklık ölçümleri sonucunda, sistemin geçiş sıcaklığının, $T_c= 50^\circ\text{K}$ olduğunu rapor etmişlerdir.

Kocabaş (1999), BiPbSrCaCuO süperiletken seramiklerde Cu yerine Pr katkısının yapısal karakteristiklere etkisini incelemiştir. Bunun için yaptığı çalışmada $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{3-x}\text{Pr}_x\text{O}_y$ seramik yapısına katıhal reaksiyon yöntemi ile $x=0.0, 0.10, 0.15$ ve 0.20 molar oranlarında Pr katkılanmıştır. X-ışınları kırınım desenlerinden yapıya ait fazların katkı oranlarına göre değişimlerini saptamıştır. Pr nin katkılanmasının sonucunda yapının değişik konsantrasyonundaki değişimlere bağlı olarak yapısal parametrelerinde belirgin farklılıklar gözlemiştir. Ayrıca AFM (Atomic Force Microscope) fotoğraflarındaki girintilerden de katkı ile birlikte yüzey pürüzlülüğünün belirgin bir şekilde arttığını gözlemiştir.

Varilci ve arkadaşları (1999), elektron ışın buharlaştırma tekniği ile BiPbSrCaCuO ince filmini hazırlayarak sinterleme sıcaklığının kristal yapı üzerine etkilerini araştırmışlardır. İnce filmleri 845°C ve 860°C sıcaklıklarda sinterlenmelerinin sonucunda, Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının karışık durumda olduklarını gözlemişlerdir. Kritik sıcaklığın 105°K civarında, kritik akım yoğunluğunun 6.10^4 A/cm^2 değerinde olduğunu bulmuşlardır.

Sing ve arkadaşları (1999), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ örneğine ait Termoelektrik güç ölçümleri yapmışlar, $x < 0,4$ için süperiletken özellikler gözlenirken $x > 0,4$ değerlerinde malzemenin metal-yalıtkan özellikler gösterdiğini rapor etmişlerdir. TEP sonuçları bazı teorik modelle kıyaslanmışlar ve sonuçları yorumlamışlardır.

Aksan ve arkadaşları (1999), daldırma yöntemi ile hazırlanmış Bi-Sr-Ca-Cu-O süperiletken kalın filmlerde magnetik yönlendirme çalışmışlardır. Çalışmalarında, Bi-(2223) süperiletken toz numuneleri katı-hal reaksiyon metodu kullanarak hazırlayıp hazırlanan ham tozları, gerekli ısı işlemlerden sonra organik sıvı içerisinde çözelti haline getirmişlerdir. %9 yitrium, stabilize zirkonyum tutucuları çözelti içerisine daldırarak 50-300 μ kalınlığında filmler elde etmişlerdir. Filmleri daha sonra yönlendirmek amacıyla, 15, 30 ve 60 gün süreyle 0.5 T'lık magnetik alan sağlayan magnetler arasına koymuşlardır. Magnetler arasından çıkarılan filmleri, yüksek sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutarak X-ışınları kırınım desenlerini ve sıcaklık-direnç ölçümlerini yaparak karakterize etmişlerdir. XRD sonuçlarından, yönelme süresi arttıkça filmlerin kristaloğrafik yapısının daha düzenli hale geldiğini elektriksel direnç ölçümleri sonuçlarından ise uzun süre yönlendirilmeye tabi tutulan filmlerin daha keskin bir düşüşle süperiletken oldukları sonucuna varmışlardır.

Deniz ve arkadaşları (2001) farklı sinterleme koşullarında hazırlanan K katkılı Bi-(2223) sisteminin süperiletkenlik özelliklerinin karakterizasyonunu çalışmışlardır. Bi tabanlı (2223) fazındaki yüksek sıcaklık süperiletken seramik yapılarında, Sr yerine $x=0.01, 0.02, 0.03$ ve 0.04 molar oranlarında K katkısı yapılarak elde edilen $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ yapısının süperiletkenlik özelliklerini, R-T ve ac-magnetik duygunluk ölçümleriyle incelemişlerdir. Örnekleri, katı-hal reaksiyon yöntemiyle ve karşılaştırmak üzere iki farklı sinterizasyon koşulunda hazırlamışlardır. 850°C sıcaklıkta 192 saat sinterlenen örneklerde, 840°C de 120 saat sinterlenen örneklere göre, yüksek T_c fazının daha baskın olduğunu ve katkı oranının artmasıyla birlikte süperiletken hale geçiş sıcaklığının yükseldiğini ve geçişin daha keskin olduğunu görmüşlerdir.

Koçan ve arkadaşları (2001), Pb katkılı BiSrCaCuO seramik süperiletkenlerde pelletleme basıncının yapısal karakteristiklere olan etkilerini çalışmışlardır. Çalışmalarında katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırladıkları $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ seramik süperiletken örneklerin pelletleme basıncına bağlı olarak yapısal değişimlerini incelemişlerdir. Örnekleri 200, 400, 600, 800 ve 1000 MPa basınç altında pelletlemişler ve aynı ısıtma işlemlere tabi tutmuşlardır. Pelletleme basıncına bağlı olarak örneklerin kritik sıcaklık, faz değişimleri ve grainlerinin yapısını; direnç-sıcaklık, X-ışını difraksiyonu ve SEM mikrofotografı ile belirlemişlerdir. Pelletleme basıncına bağlı olarak belirgin değişimler oluştuğunu gözlemişlerdir.

Şakiroğlu ve arkadaşları (2001), BiPbSrCaCuO süperiletken seramik yapılarda Ca yerine Zn ve Ag katkısının yapısal karakteristiklere etkisini çalışmışlardır. Çalışmalarında, katı-hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan Bi-tabanlı süperiletken seramiklerde farklı iyonik yarıçaplara sahip Zn ve Ag katkı atomlarının, Ca yerine katkılanmasıyla yapısal karakteristiklerdeki değişikliklerin incelenmesi ve karşılaştırılmasını amaçlamışlardır. Bu amaçla hazırlanan bulk örneklerin karakterizasyonu; direnç-sıcaklık, X-ışını difraksiyonu, SEM mikrofotografı ve örneklerin yoğunluklarının ölçümleriyle yapılmıştır. Deney sonuçları; katkı atomlarının iyonik yarıçapları ve katkı oranlarına bağlı olarak kritik sıcaklık ve kristal örgü parametrelerinde belirgin değişikliklerin oluştuğunu göstermiştir.

Güldeste (2001), $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ince filmlerde ara yüzey yapısı ve büyüme kusurlarını çalışmıştır. MgO tek kristali üzerine Rf-sputtering tekniği ile büyütülmüş, yüksek derecede c-ekseni boyunca yönelmiş süperiletken $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+x+4}$ ($n=1, 2, 3$) ince filmlerin mikroyapısını, yüksek ayırma güçlü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) ile incelemiştir. Filmlerde birim hücrelerin düzenli istiflenmesini içeren düzenli yapıya rağmen, kimyasal istiflenme hataları dislokasyonlar düşük, yüksek açılı ve çift (twist) tane sınırları gözlemiştir. MgO tek kristalinin hemen üzerindeki taneler hemen hemen kusursuz olmakla birlikte, ara yüzeyden uzakta sözü edilen kusurların daha belirgin olduğunu tespit etmiştir. Filmin büyük kısmı arada büyümüş (2212) fazı ile birlikte (2223) fazından

ibaret iken, bu faz ile MgO tek kristali arasında, daha kalın (2212) faz tabakası tarafından izlenmiş ince (2201) faz tabakası gözlemiştir.

Yılmazlar ve arkadaşları (2001) Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O (2223) süperiletken sistemine Sm_2O_3 katkısının sistem üzerine etkilerini çalışmışlardır. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{R}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ örneklerini katı-hal tepkime yöntemiyle hazırlayıp uygun tavlama sıcaklığının belirlenmesi için hazırlanan tozların DTA analizlerini yaptılar. DTA analizleri sonuçlarından, katkısız örnek için tavlama sıcaklığının 860°C ve Sm katkılı örnek için 960°C olduğunu belirlemişlerdir. XRD sonuçlarından ana yapı içerisindeki Sm_2O_3 katkı miktarının artırılmasıyla süperiletken yapıda yüksek sıcaklık fazından (2223) düşük sıcaklık fazına (2212) geçiş olduğunu gözlediler. Sm_2O_3 katkısının daha fazla olması durumunda sistemin tamamıyla (2201) fazına geçiş yaptığını belirlediler. Fakat, örnekleri ara öğütmelere ve sıcaklık ayarlamalarına tabi tuttukları zaman, örneklerin tekrar (2201) fazından (2212) fazına dönüş yaptığını gözlediler.

Kölemen ve arkadaşları (2001), Bi-temelli yüksek sıcaklık süperiletkenlerine, Potasyum katkısının etkilerini incelemişlerdir. Başlangıç kompozisyonu $\text{Bi}_{1.74}\text{Pb}_{0.26}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ ve $\text{Bi}_{1.74}\text{Pb}_{0.26}\text{Sr}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ olan yüksek sıcaklık süperiletkenlerini katı-hal tepkimesi metodu ile hazırladılar. Malzemelerin, öz direnç-sıcaklık değişimini, XRF ile element analizini, XRD ile yapısal analizini ve I-V akım voltaj karakteristiğini incelemişlerdir. Yapılan incelemelerden yararlanarak (2212)-düşük sıcaklık fazına sahip malzeme için öz direnç-sıcaklık eğrisinden sıfır direnç geçiş sıcaklığı, T_c , XRD analizinden faydalanan örgü parametreleri (a, b, c) ve I-V akım voltaj karakteristiğinden yararlanarak kritik akım yoğunluğu J_c 'yi belirlemişlerdir.

Karaca ve arkadaşları (2001) Amonyum-Nitrat yöntemi ile üretilen Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O süperiletken yapıya Zn ilave ederek X-ışınları kırınım desenleri ve mikroyapı analizi çalışmışlardır. Bunun için, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O süperiletken yapıya ağırlıkça %3, 5, 10, 20, 30 ve 50 oranlarında Zn ilavesi yapmışlardır. X-ışın kırınım desenlerinden süperiletken malzemenin karakteristik pikleri kullanılarak örgü parametrelerini hesapladılar. SEM mikroyapı fotoğraflarını kullanarak katı (bulk) yapıdaki süperiletkenin tane şekillenimlerini incelediler. İncelemeleri sonucunda

artan ilave oranı ile c-örgü parametresinin arttığını ve mikro yapı fotoğraflarındaki tanelerin küçüldüğünü gözlediler.

Aksan ve arkadaşları (2001), Bi-2212 sisteminde Ca yerine Cd katkılmasının sistemin fiziksel, termal ve elektriksel özelliklerine etkisini incelediler. Çalışmalarında, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ nominal kompozisyonlu cam çubukları eriyik-döküm (melt-casting) yöntemi ile hazırladılar. Gerekli ısıtıl işlemlerden sonra, çektikleri XRD eğrilerinde sisteme yapılan Cd katkılması ile, $n=2$ fazından $n=1$ fazına dönüşüm olduğunu gözlediler. DTA ölçümlerinden Cd ile birinci kristalleşme sıcaklığı ve erime sıcaklığında azalma olurken, ikinci kristalleşme sıcaklığında artma olduğunu gördüler. Kristalleşme kinetiklerini Kissenger Metodu ile incelediler ve kristalleşme için aktivasyon enerjisinin katkılama ile azaldığını belirlediler. R-T ölçümlerinden, $x=0.4$ miktarındaki Cd katkılı örneğin, 840°C de 120 saatlik ısıtıl işleme tabi tutulduktan sonra, geçiş sıcaklıklarını, $T_c=53^\circ\text{K}$ ve $T_o=50^\circ\text{K}$ olarak elde ettiler. Ca yerine katkılanan Cd'nin sistemin elektronik yapısını bozduğunu ve bununla birlikte diğer fiziksel özelliklerin de deforme olduğunu rapor etmişlerdir.

Balcı ve arkadaşları (2001), BSCCO sisteminin termal karakterizasyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında, cam seramik yöntemi kullanıp BSCCO sisteminde (3223) ve (2223) kompozisyonlarını hazırlayarak parça ve toz numunelerin termal analizleri için DTA, DSC, TGA ölçümleri yapmışlardır. Bu kompozisyonlara ait aktivasyon enerjilerini Augiss-Bennett, Tdhor ve Kissenger modellerini kullanarak hesaplamışlardır. Ayrıca kristalleşme mekanizmasını, termal analiz sonuçlarını kullanarak araştırmışlardır.

Yakıncı ve arkadaşları (2001), Vanadyum katkılı $\text{Bi}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+z}$ cam-seramik yüksek sıcaklık süperiletkeninin termal özelliklerini incelemişlerdir. Cam-seramik $\text{Bi}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+z}$ süperiletken malzemesini, eriyik-döküm (melt casting) yöntemi ile hazırlayıp termal iletkenlik ölçümlerini yaptılar. Elde ettikleri değerlerin ısıtıl işlem zaman ve sıcaklık kombinasyonlarına bağlı olarak 3.1 ve 8.8 $\text{mW/cm}^\circ\text{K}$ arasında değiştiği sonucuna vardılar. Örgü termal iletkenliğini (κ_L) farklı sıcaklıklarda hesaplayarak, değerinin 1.7 ile 7.7 $\text{mW/cm}^\circ\text{K}$ arasında değiştiğini buldular.

Aksan ve arkadaşları (2001), $\text{Bi}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+z}$ cam seramik yüksek sıcaklık süperiletken çubukların karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. $\text{Bi}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+z}$ nominal kompozisyonlu cam-seramik örnekleri, eriyik-döküm yöntemiyle 40 cm uzunluğunda ve 10 mm çapında hazırladılar. Sinterleme işlemini cam çubuklara dc akımlar uygulayarak yaptılar. En iyi T_c sıcaklığını 110°K olarak ve T_0 sıcaklığını ise 105°K 'de elde ettiler. Maksimum transport akım yoğunluğunu, 4.2°K 'de 39700 A/cm^2 olarak hesapladılar.

Karaca ve arkadaşları (2001), silindir şekilli Bi-Sr-Ca-Cu-O numunenin kaldırma kuvveti ölçümlerini yapmışlardır. Bunun için, Amonyum Nitrat yöntemi ile üretilmiş Bi-Sr-Ca-Cu-O süperiletken tozları soğuk baskı ile silindir şekline getirmişlerdir. X-ışını kırınım desenleri yardımı ile malzemenin karakterizasyonunu yapıp örgü parametrelerini hesaplamışlardır. Kaldırma kuvveti ölçüm düzeneğini kullanarak, sıfır alan soğutmalı (ZFC) işlemi ile kaldırma kuvvetinin uzaklığa bağımlılığını incelemişlerdir. Amonyum Nitrat yöntemiyle üretilmiş Bi-Sr-Ca-Cu-O süperiletken silindirde uzaklığa bağlı kaldırma kuvvetinin histerezisinin, eritme-yönlendirme yöntemiyle üretilen süperiletkenlerinkinden daha küçük boyutta olduğunu gözlemlemişlerdir.

Deniz ve arkadaşları (2001); katı-hal tepkime yöntemi ile hazırladıkları $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ seramik yapıların süperiletken özellikleri iki farklı sinterizasyon koşulunda (A programı 835°C de 120 saat ve B programı 850°C ve 192 saat) incelemişlerdir. A programındaki sinterizasyon sıcaklığı ve süresi yüksek T_c fazını stabilize etmeye yetmemiştir ve Potasyum gerçek anlamda tepkimeye girmeyerek yapıya dahil olamamıştır. Program B koşulunda hazırlanan örneklerin tümünün süperiletken hale geçtiğini ve katkı oranının artması ile geçiş sıcaklığının arttığını ve geçişin daha keskin olduğunu, ayrıca Potasyum katkısının yüksek sıcaklık fazının stabilize olmasını ve grainler arası zayıf bağlantı bölgelerinin daha homojen hale gelmesini sağladığını rapor etmişlerdir.

Çoşkun ve arkadaşları (2002); eritme-döküm yöntemini kullanarak hazırladıkları $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ (2234) nominal bileşimli süperiletken malzemede T_c 'nin sinterleme sıcaklığına bağımlılığını çalışmışlar ve T_c 'nin sinterleme sıcaklık artışı ile arttığını bulmuşlardır. R-T grafiğinde iki basamaklı geçiş

gözlemlemişler ve bunun hem yüksek sıcaklık hem de düşük sıcaklık fazının varlığından kaynaklanabileceğini rapor etmişlerdir. Bu iki geçiş sonrası $T_c(R=0) = 60$ K olarak bulmuşlardır. Ayrıca SEM analizlerine dayanarak sinterleme süresinin artışı ile tanecik bölgelerinin büyümeye başladığını rapor etmişlerdir.

Kandyel (2003); $0,0 \leq y \leq 1,0$ ve $0,0 \leq x \leq 1,0$ aralıklarında iki adımlı katı-hal tepkime yöntemi ile hazırlanan $(\text{Hg}_{1-y}\text{Tb}_y) \text{Sr}_2 (\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x) \text{Cu}_2 \text{O}_{6+\delta}$ (1212) örneklerinin X-ray, EDX, elektriksel direnç, magnetik duygunculuk ve TEP ölçümlerini yapmışlardır. $(\text{Hg}_{0,5}\text{Tb}_{0,5})\text{Sr}_2\text{Tb}_1\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (1212) 'nin stabilizasyonu için Tb' nin zorunlu olduğunu ve $(\text{Hg}_{0,5}\text{Tb}_{0,5})\text{Sr}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ de süperiletkenlik için Tb'nin Ca ile değişiminin gerekli olduğunu göstermişlerdir. Süperiletkenliğin sadece $x > 0,2$ li örneklerde görüldüğü (bu değerlerin altında yarıiletken davranış göstermektedir), optimum değer $x = 0,8$ olduğu ve bu değerde $T_{c\text{on}}: 88 \text{ } ^\circ\text{K} - T_{c\text{off}} = 82 \text{ } ^\circ\text{K}$ olarak bulmuşlardır.

Ekicibil ve arkadaşları (2004); eritme-döküm yöntemini kullanarak hazırladıkları $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3} \text{Sr}_2 \text{Ca}_{2-x} \text{RE}_x\text{Cu}_3 \text{O}_{10+y}$ (RE : $\text{Gd}_{0,01}$ ve $\text{Sm}_{0,03}$) süperiletken örneklerin kritik sıcaklığın altında $15 \leq T \leq 75 \text{ K}$ aralığında 4 kOe' e kadar olan magnetik alanlarda alanın fonksiyonu olarak magnetizasyon ölçümleri gerçekleştirmişlerdir. Ca^{+2} , nin Sm^{+3} ve Gd^{+3} ile değişiminin deşik konsantrasyonunu azalttığı bununda (2223) yüksek sıcaklık fazının süperiletken özelliklerini indirgediğini göstermişlerdir. Sm ve Gd katkılı örneklerin M-H eğrilerinin benzediğini, T ile $|dM/dH|$ nin azaldığını ve bu azalışın nedeninin süperiletken bölgelerin azalışından ve muhtemelen paramagnetik domainlerin büyümesinden kaynaklandığını göstermişlerdir. Artan sıcaklık ile histerisiz ilmeklerinin hızla azalışının ve simetrik davranışının akı çivileme merkezlerinin varlığını vurguladığını ve 45 K üzerinde histerisiz ilmeklerinin çok hızlı azalışını akı çivilenmesinin artan sıcaklıklarla hızlıca düşmesi ile açıklamışlardır. Ayrıca Ca^{+2} , yerine Gd^{+3} katkısının Sm^{+3} katkısından daha fazla bozunuma neden olduğunu rapor etmişlerdir.

Aksan ve arkadaşları (2004), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{10+y}$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) malzemesine ait XRD, SEM, R-T ve TEP ve ısı iletkenlik ölçümleri yapmışlardır. Er elementinin belirli miktardan sonra katkılamaının süperiletkenlik özelliklerini olumsuz olarak etkilediğini gözlemlemişlerdir. TEP sonuçlarını, değişik teorik modellerle karşılaştırmışlardır.

Memon ve Taner (2004); Katı-hal tepkime yöntemini kullanarak hazırladıkları $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Süperiletken malzemesine $x = 0,3$ için Al ve Ni katkılایarak elektriksel ölçümler yapmışlardır. Dört nokta tekniği kullanarak yapılan kritik sıcaklık ölçümlerinde kritik sıcaklığın Al katkılama durumunda 77 K' e, Ni katkılama durumunda 70 K' e düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bu değerlerin de katkılama yapılmamış ($x = 0$) durumdaki kritik sıcaklık ($T_c = 85 \text{ K}$) ile kıyaslanabileceğini rapor etmişlerdir.

Morsy ve arkadaşları (2004); $x = y = 0,05 - 0,1$ ve $0,2$ için $\text{Bi}_{1-(x+y)}\text{Nd}_x\text{Tb}_y\text{PbSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ genel formüllü örnekleri geleneksel katı-hal tepkime tekniğini kullanarak hazırladılar. X-ray ölçümlerinden örgü yapısında (2212) ikincil fazın yanında (2223) süperiletken tetragonal fazında olduğunu ve katkı miktarının artışı ile c-eksen parametresinin azaldığını, SEM fotoğraflarından ortalama tanecik boyutunun $0,5$ ve $1,36 \mu\text{m}$ olduğunu ve tanecik sınırlarında Nd veya Tb olmadığını, EDAX analizlerinden Nd-Tb katkısının sadece Bi yerine değil aynı zamanda Pb yerine de geçmiş olduğunu ve R-T grafiğinden kritik sıcaklık değerinin $x = y = 0,1$ durumu için en yüksek ($108 \text{ }^\circ\text{K}$) ve $x = y = 0,2$ için en düşük değerde olduğunu ($103 \text{ }^\circ\text{K}$) rapor etmişlerdir.

Ekicibil ve arkadaşları (2005), $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ bileşiğine Gd katkısını incelemişlerdir. Katkılama Pb yerine Gd' nin eklenmesi ile yapılmıştır. Bu katkılamanın malzemenin magnetik özellikleri üzerine etkisi araştırılmış sonuç olarak katkılama miktarının artışıyla magnetik özelliklerin olumsuz yönde etkilendiği sonucu ortaya çıkmıştır.

Aksan ve arkadaşları (2005), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{10+y}$ malzemesine yaptıkları Er katkısının malzemenin ısı kinetiği üzerindeki etkilerini araştırmışlar, termal analizleri sonucunda süperiletkenlik fiziksel özelliklerinin, özellikle yüksek katkı miktarlarında daha çok değiştiğini belirtmişlerdir.

Gül ve arkadaşları (2005), Bi-tabanlı süperiletken seramik yapılarda Bi yerine V ve Sr yerine Ba katkısının yapısal karakteristiklere etkisini çalışmışlardır. Çalışmalarında, katı-hal reaksiyon yöntemi ile $\text{Bi}_{1,6-x}\text{V}_x\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ve $\text{Bi}_{1,6-x}\text{V}_x\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.4$) şeklinde iki farklı materyal hazırlamışlardır. X-ray çalışmaları tüm örneklerde (2223) ve (2212) fazının varlığını, $T_{c(R=0)}$ değerinin $(104-108) \pm 1$ K aralığında kaldığını ve V' nin konsantrasyonunun artışı ile her iki seride de kritik akım yoğunluğunun arttığını rapor etmişlerdir.

Ekicibil ve arkadaşları (2006), $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) bileşiğine değişik oranlarda Gd elementi katkılarını yapmışlar, yaptıkları TEP analizleri sonucunda Gd miktarının artmasıyla S değerlerinin arttığını, hol konsantrasyonunun da azaldığını gözlemlemişlerdir. S deneysel değerlerini değişik teorik modellerle kıyaslamışlar belirli noktalarda uyum olduğunu gözlemlemişlerdir.

Khalil (2006), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_6\text{Pb}_{0.5}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) malzemesine Li katkısının etkisini araştırmıştır. Yaptığı XRD, SEM, R-T ölçümlerinin TEP ölçümleri ile uyum içerisinde olduğunu belirlemiş, yapılan Li katkısının ρ ve TEP üzerinde güçlü bir etki gösterdiği kanısına varmıştır. Bu etki özellikle $x > 0.3$ değerinde gözlemlenmiştir.

Okada ve arkadaşları (2006), $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{R}_x\text{CuO}_y$ ($R = \text{La, Sm, Eu}$) bileşiğine değişik konsantrasyon miktarlarında La, Sm, ve Eu nadir toprak elementleri katkılarını yapmışlar, bunun sonucunda S(290) değerlerindeki değişimlerden dolayı T_c değerlerinde ve taşıyıcı yoğunluklarında olumsuz yönde önemli değişiklikler olduğunu not etmişlerdir. Bunun nedeni olarakda, değişik iyon yarıçaplarına sahip olan bu katkı elementlerinin, süperiletken malzemede belirgin ölçüde yapısal değişimler oluşturmasını göstermişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Giriş

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde kullanılan malzeme hazırlama teknikleri, süperiletkenlerin fiziksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, seramik süperiletkenler hazırlanırken çok değişik yöntemler denenmektedir. Bu yöntemlerden bazıları, katı-hal tepkime yöntemi, çözelti-jel yöntemi, eritme-döküm yöntemi, ince film ve kalın film üretme yöntemleridir. Bu yöntemlerin birbirlerine göre farklı yanları bulunmakta, bu farklılıklar yapılan analizleri oldukça fazla bir biçimde etkileyebilmektedir. Bu yöntemlerin ortaya çıkmasındaki ortak amaç süperiletken malzemenin daha yüksek kritik sıcaklık değerine ulaşmasını sağlamaya yöneliktir. Bu bölümde, malzeme hazırlama tekniklerinden bazıları ve bu çalışmada kullanılan malzeme ile bu malzemenin hazırlanışı hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan deneysel ölçüm yöntemleri de tanıtılmaktadır.

3.2. Malzeme Hazırlama Teknikleri

3.2.1. Katı-hal Tepkime Yöntemi

Katı-hal tepkime yöntemi, kolaylığı ve ucuzluğu bakımından süperiletkenlik araştırma grupları tarafından en geniş kullanım alanına sahip olanıdır. Bu yöntemde bileşikler, oksit, karbonat, nitrat gibi başlangıç maddeleri ile hazırlanır. Başlangıç maddelerinin saflığı uygun sonuçlar elde edebilmek için şarttır. Başlangıç maddeleri, uygun oranlarda karıştırılır ve ince tozlar haline getirebilmek için havanda öğütülür (amaç homojen bir karışım elde etmek). Öğütme işleminden sonra malzeme üzerindeki ilk ısıtım işlemi olan kalsinasyon aşamasına geçilir. Bu işlemin amacı öğütme sırasında toz karışım içerisine giren yabancı maddelerin, oksit ve karbondioksitlerin sıcaklıkla ayrışmasını sağlamaktır. Buda katı-hal tepkime yönteminin temelini teşkil eder. Kalsinasyon için tozlar bir potaya konularak sıcaklığı ayarlanabilir fırın içerisinde belirli sıcaklıklarda belirli sürelerde tutulur.

Daha sonra fırından çıkarılan tozlar tekrar havan yardımıyla öğütülür (ara öğütme) ve bu işlem birkaç kez tekrarlanabilir. Kalsinasyondan sonra sinterleme öncesi şekil vermek ve tanecikler arası bağlantıları güçlendirmek için presleme yapılır. Presleme için genellikle 4-6 ton arası basınç uygulanarak tozlar tabletler haline getirilir. Son aşama ise süperiletken fazı elde etmek, karışımı oluşturan atomlar arası bağlantıları kuvvetlendirmek, polikristalleri meydana getirmek, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını yükseltmek ve bazı örgü kusurlarını ortadan kaldırmak için oksijen ortamında yüksek sıcaklıkta belirli sürelerde tabletleri sinterlemektir. Bu sinterleme işlemi, numunenin sıcaklığının oda sıcaklığından belirlenen sıcaklığa kadar artırılması ve belirli süre bekledikten sonra yavaşça oda sıcaklığına soğutulmasını içermektedir. Katı-hal tepkime yönteminde ara öğütme (Sing, 1998), optimum tavlama süre ve sıcaklığı (Asada vd., 1988) ile yavaş soğutma oranları çok önemlidir (Kase vd., 1990). Tabletlerin ısıtılmasından sonra numune içinde meydana gelebilecek iç zorlanma ve gerilmelerden kaçınmak için fırın yavaş soğutulmalıdır. Dikkat edilmesi gereken başka bir noktada kalsinasyon yapılan kabının doğru seçilmesidir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemleri süresince kabın yapıldığı materyalden süperiletken malzeme içerisine sızmalar olabilir. Bu yöntemde numunenin öğütülme, kalsinasyon ve sinterleme süresi ve sıcaklığı süperiletken malzemenin cinsine göre değişmektedir. Kalsinasyon sırasında sıcaklık BSCCO ile TBCCO aileleri için 750 – 850 °C arasında ve YBCO ailesi için 850 – 950 °C arasındadır.

3.2.2. Eritme-Döküm Yöntemi

Bu yöntemde katı-hal yöntemindeki gibi öncelikle stokiyometrik oranlarda tartılan başlangıç tozları karıştırılıp 20–30 saat öğütülür. Öğütülen tozlar kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Bu işlem sonunda sıcaklığı ayarlanabilir bir fırına erime noktası yüksek pota içerisinde konulan başlangıç tozları oda sıcaklığından itibaren belirli bir artış oranında malzemenin eriyebileceği yüksek bir sıcaklığa (1050–1250 °C) çıkartılır ve belirli bir süre bekletilir. Bu eriyik haline gelen toz karışım çok kısa bir sürede soğuk bir plakaya dökülür ve ikinci bir plaka ile de hızlıca üzerine bastırılır. Böylece çok ince tabakalar şeklinde elde edilen malzeme cam özelliği kazanmış olur.

Daha sonra bu ince cam tabakalar öğütülerek toz haline getirilir, sonra bu tozlar preslenerek istenilen büyüklükte tablet haline dönüştürülür ve ihtiyaç duyulan süre ve sıcaklıkta sinterlenerek süperiletken malzeme elde edilmiş olur.

Bu yöntem yapı içerisindeki gözenekleri azaltarak yüksek yoğunlukta homojen örneklerin hazırlanmasına olanak sağlamaktır. Böylece parçacıklar arası bağlantılar artmakta ve var olanlar kuvvetlenmektedir. Bunun sonucunda da örneklerin elektriksel, yapısal ve mekanik özellikleri iyileşmektedir. Başka bir avantajı da değişik şekil ve büyüklükte numune hazırlanabilmesidir. Bu yöntemde en önemli nokta, yüksek sıcaklıklarda pota ile süperiletken madde arasında oluşabilecek kimyasal reaksiyonlardır. Bu reaksiyonları önlemek için genellikle yüksek erime sıcaklığına sahip platin krezeller kullanılmaktadır.

3.2.3. Çökeltme Yöntemi (çözelti-jel yöntemi)

Katı-hal ve eritme döküm metotları kadar yaygın olmayan ve son yıllarda bilinen bu seramik süperiletken hazırlama yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkmış bir metottur. Bu yöntemde, hazırlanmak istenilen malzeme miktarı kadar, amonyum nitrat malzemeye karıştırılır. Bu karışım bir beher içerisinde konarak yaklaşık 180–200 °C arasındaki bir sıcaklıkta karıştırılarak sıvı hale gelmesi sağlanır. Karışım renk kontrolü ile mürekkep mavimsi rengini alana kadar karıştırılır. Kısa bir süre zehirli gaz çıkışları (CO₂, NO₂, N₂O vb.) gözlenir. Isıtma işlemi ile artık su, nitrat ve amonyum uzaklaştırıldıktan sonra siyah renkli bir çökelti oluşur. Oluşan bu çökelti öğütülerek toz haline getirilir ve 24–48 saat arasında kalsine edilir. Kalsine edilen tozlar öğütüldükten sonra preslenir ve sonrasında yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemlere tabi tutularak süperiletken yapı elde edilir.

Bu metodun homojen, ince tane ve kısa ısıtma süresi gibi avantajları vardır. Ayrıca bu metod materyallerin oksitlenmesi ve tam reaksiyon sağlanması için sisteme ekstra oksijen sağlamaktadır.

3.3. Örneklerin Hazırlanması

3.3.1. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ ($x=0.025, 0.050, 0.075, 0.1$) Bileşiğinin Hazırlanması

$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ kompozisyonundaki örnekleri hazırlamak için % 99 saflıktaki Bi_2O_3 , PbO , Nd_2O_3 , SrCO_3 , CaO , ve CuO uygun stokiometrik oranlarda tartıldı ve agat havanda iyice karıştırıldı. Her bir katkı için 20 gr'lık örnek hazırlandı. Kompozisyonu oluşturacak tozlar hassas sayısal terazide tartıldı. Bütün tozlar bir havan içerisine yerleştirilip, homojen bir karışım elde edebilmek için “Restch” marka öğütücüde yaklaşık bir saat süre ile öğütüldü. Bunun sonucunda elde edilen toz karışım, platin bir potaya konularak yaklaşık 1200 °C yüksek sıcaklıkta iki saat boyunca tutularak erimeleri sağlandı. Pota içerisinde elde edilen eriyik, hızlı bir şekilde fırından alınarak, daha önceden soğutulmuş olan bir bakır plaka üzerine döküldü ve başka bir kalıpla hızlı bir şekilde üzerine bastırılarak aniden soğuması sağlandı. Bu işleminden sonra 1–3 mm kalınlığında siyah renkli parlak camlar elde edildi. Çok ince tabakalar şeklinde elde edilen malzeme daha sonra agat havan yardımıyla yeniden öğütüldü. $x=0.025$ örneği Nd2, $x=0.05$ örneği Nd3, $x=0.075$ örneği Nd4, $x=0,1$ örneği Nd5 olarak isimlendirilmiştir.

3.3.2. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ ($x=0.01, 0.050, 0.075, 0.1$) Bileşiğinin Hazırlanması

Daha önce, doktora tez çalışmaları kapsamında Atilla Coşkun ve Ahmet Ekicibil tarafından cam-seramik tekniği ile $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ ($x=0.01, 0.050, 0.075, 0.1$) bileşiği hazırlanmıştı. Bu tez kapsamında, hazırlanmış olan örneklerin ısısal özellikleri (TEP, ısısal iletkenlik) incelenmiştir.

3.3.3. Tabletlerin Preslenmesi

Toz bileşikler iyice öğütüldükten sonra bu tozların her biri, yaklaşık 4 ton basınç altında 13 mm çapında ve 1-1.5 mm kalınlığında tabletler haline getirildi.

3.3.4. Tabletlerin Sinterlenmesi

Süperiletken fazı elde etmek, karışımı oluşturan atomlar arasındaki bağları kuvvetlendirmek, polikristalleri meydana getirmek ve kristal kusurlarını azaltmak için tabletlerin sinterlenmesi gerekir. Hazırlanan tabletler, oda sıcaklığında fırına konuldu ve 5 °C/dak. hızla 850 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 170 saat bekletildikten sonra 5 °C/dak. hızla oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oda sıcaklığına kadar soğutulmuş olan bu örnekler fırından çıkarıldı ve sinterlenen bu tabletlerin siyah renkli oldukları gözlemlendi. Böylece numunelerimiz deneysel ölçümler için hazır hale gelmiş oldu.

3.4. Deneysel Ölçümler

3.4.1. X-Işını Difraksiyonu Analizi

X-ışınları difraksiyon analizi kristal yapıların incelenmesinde oldukça önemli bir tekniktir. Bilindiği gibi kristal maddeler keskin bir x-ışını kırınım deseni vermelerine rağmen camlar (amorfs maddeler) keskin çizgiler olmaksızın oldukça geniş bir pik verirler. Bu yüzden XRD analizi camların kristalleşmesini incelemek için gerekli ve önemlidir. Bu teknik, süperiletken numunede bulunan mevcut değişik fazların miktarları hakkında yaklaşık bir fikir vermesinin yanında piklerin genişliğinden de kristal boyutunun ölçülmesi imkanı sağlar. Çalışma süresince bilgisayar kontrollü CuK α ($\lambda=1.5405\text{\AA}$) ışımasına sahip difraktometre kullanılmıştır. Tarama hızı 3°/dak. olarak 2 $\theta=3^\circ$ den 60° ye kadar alındı. Ölçümler sırasında cam ve cam-seramik numuneler ince toz haline getirildi ve bir cam çerçeve üzerine

preslenerek ölçümler alındı. Alınan bu difraktogramlar bilinen indisleme metodları kullanılarak analiz edildi.

3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Optik mikroskobun cam-seramik çalışmalarında sınırlı bir değeri vardır. Çünkü bu numunelerde bulunan kristallerin çoğu bu mikroskobun ayırma gücünün üzerindedir. Numunenin çekirdeklenmesi safhasında tanecikler çok küçülür ve tam olarak ısıtılma tabi tutulmuş cam-seramiklerde bile kristallerin çoğu 1μ veya daha küçük boyutlarda hatta bazıları da birkaç yüz Angstrom boyutundadırlar. Bundan ötürü yüksek çözme gücüne sahip elektron mikroskobuna ihtiyaç vardır. Bu mikroskoplar yüksek büyütme (200000) ilginç yapısal özelliklerin incelenmesine imkan sağlar. Camların kristalleşmesi ve çekirdeklenmesi süresince meydana gelen değişiklikler hakkında elektron mikroskobu bize çok faydalı bilgiler verir. Cam-seramik örneklerin elektron mikroskobu incelemelerini yürütmek için numune hazırlamak büyük dikkat gerektirir. Ölçümler için, ısıtılma tabi tutulmuş numuneler (1cm^2 boyutunda) elmas pasta kullanılarak iyice parlatıldı ve bir tutucuya yerleştirildi. İletkenliği sağlamak ve iyi görüntü elde etmek için tüm numuneler karbon (bazıları altın) ile kaplandıktan sonra analiz için hazır hale getirildi.

3.4.3. Elektriksel Direnç Ölçümleri (R-T)

Isıtılma tabi tutulmuş örneklerin elektriksel özellikleri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak direncin ölçülmesi ile yapılır. Bunun için genel olarak dc standart dört nokta yöntemi kullanılır ve kontaklar gümüş boya ile yapılır. Dikdörtgenler prizması şeklinde kesilen örneklerle, gümüş pasta kullanılarak, bakır tellerle kontak yapılır. Ölçüm hatalarını en aza indirebilmek için, kontakların aynı hat üzerinde yer almalarına ve kontaklar arası mesafenin de eşit olmasına dikkat edilir. Bu numuneler 300°K 'den numunenin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığına örneğin 70°K ' e kadar yavaşça soğutularak ölçümler alınır. Bu soğutma esnasında alınan veriler doğrudan bilgisayara taşınarak sıcaklığa karşı direncin grafiği çizilir. Ancak bizim örnekler de

alan bağımlı direnç ölçümleri Cryogenic Q-3398 Vibrating Sample Magnetometresi (VSM) ile yapıldı.

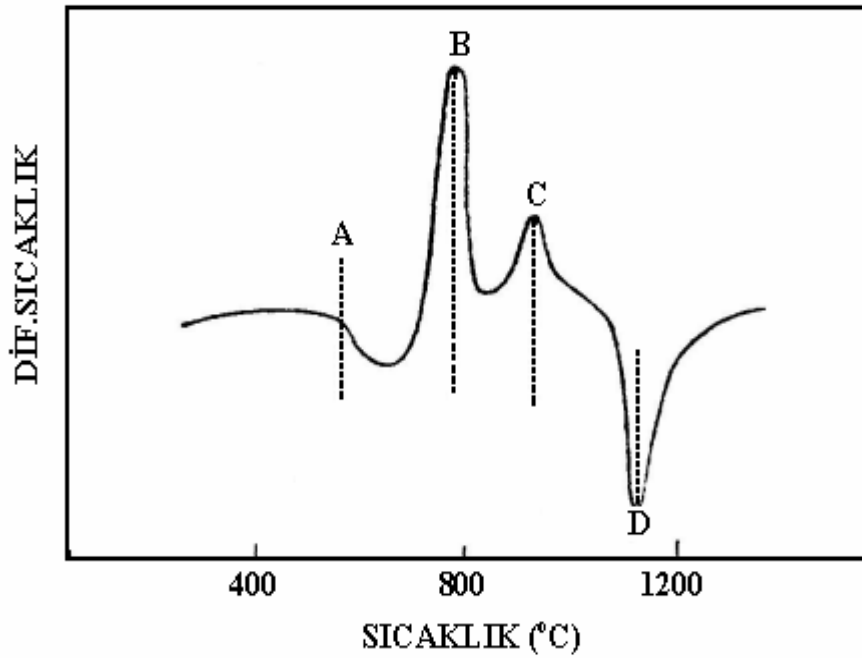
3.4.4. Diferansiyel Termal Analiz

Örneklerin erime sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla DTA ve DSC ölçümleri yapılarak ısı işlem için en uygun sıcaklık aralığı tespit edildi.

Bir kristal veya camsı maddedeki yapısal değişiklikler veya kimyasal reaksiyonlar, ısı şeklinde bir enerjinin alınması veya verilmesi ile olur. Bir madde kristalleştiği zaman, düzgün kristal örgünün serbest enerjisi düzensiz sıvı durumundakinden daha az olduğundan bir ekzotermik olay ortaya çıkar. Bunun tersine olarak bir materyalin (kristalin) erimesi endotermik bir olaya sebep olur. Bundan başka iki madde arasındaki kimyasal reaksiyonlar da ekzotermik veya endotermik olaya sebep olabilirler. DTA yüksek sıcaklıklarda numunelerde meydana gelen faz dönüşümleri ve reaksiyonlar hakkında bize bilgi verir. DTA'nın çalışma prensibi ise kısaca şöyledir. Materyal homojen ince toz haline getirildikten sonra küçük bir kaba yerleştirilir. Bu kap genellikle platin veya kullanılan materyale bağlı olarak alimüna, alüminyum gibi kaplar olabilir. Bu kabın hemen yanına alüminyum oksit gibi ekzotermik veya endotermik pik göstermeyen bir referans toz numune içeren aynı cins ikinci bir kap konulur. Termoçiftler bu iki kaba tutturulmuş ve elektromotor güç kaynağına ters bağlanmıştır. Her iki kap özel bir programa göre (sabit oranda) ısıtılır. Referans maddeye ve örnek maddeye ısı akışı farklı olduğundan, örnek ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı, örnekte bir kimyasal reaksiyon, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlemlenecektir. Isı akışı (mJ/sn cinsinden) bu sıcaklık farkının ölçülmesi ile dolaylı olarak elde edilir. Ekzotermik olaylar elde edilen eğrinin üzerindeki tümsekler olarak gösterilir. Eğer bu olaylarda ΔH (füzyon ısısı) pozitif ise (Endotermik pik) örnek ısı alıyor, ΔH negatif ise (Ekzotermik pik) örnek ısı veriyor demektir.

Şekil 3.1, bir camın DTA eğrisini göstermektedir. Sıcaklık artarken DTA eğrisindeki ısı akışından dolayı başlangıçta bir çukur gözlenmektedir ki bu durum

cam geçiş sıcaklığı T_g olarak adlandırılır. Sıcaklığın artması ile A noktasından itibaren oldukça keskin ekzotermik pikler görülmektedir ki bunlar çeşitli kristal fazların oluşmasına karşılık gelmektedir (B ve C noktaları) ve T_x ile gösterilir. Yüksek sıcaklıkta işaretlenmiş bulunan endotermik pik ise (D noktası) kristal fazın erime başlangıcını göstermektedir ve T_m ile gösterilir. Bu çalışmada, ağırlıkları 20-30 mg arasında değişen toz numuneler, bilgisayar kontrollü Shimadzu 50 model analizör kullanılarak incelendi.



Şekil 3.1 Bir camın diferansiyel termal analiz eğrisi.

3.4.5 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

DSC'nin çalışma prensibi DTA ile aynıdır. DSC bir maddenin birinci veya ikinci faz dönüşümlerine eşlik eden özel ısı ve entalpi değişimini hızlı hesaplamak için etkili ve güçlü bir tekniktir. DSC, DTA'da olduğu gibi numuneye ait cam geçiş sıcaklığı T_g , kristalleşme sıcaklığı T_x ve erime sıcaklığı T_m gibi karakteristik

geçişlerin bir ısısal spektrumunu elde etme imkanı sağlar. Bu karakteristik sıcaklıklar farklı ısıtma oranları ile değişir. Pik yerinin bu değişimden faydalanarak aktivasyon enerjisi hesaplamaları yapılabilir. Ayrıca camların kararlılığı da DSC sonuçlarından hesaplanabilir.

Bu ölçümlerde deneyler süresince ağırlıkları 20-30 mg arasında değişen toz numune alüminyum kap kullanılarak yürütüldü ve farklı ısıtma oranları takip edildi. Analizör olarak da yine Shimadzu 50 model DSC cihazı kullanıldı.

3.4.6. Termoelektrik Güç Ölçümleri

Termoelektrik güç (S-T) ölçümleri Leybold LT-10 kapalı devre cryostat sistemi kullanılarak 300 ile 20 K arasında ölçülmüştür. Örneklerde oluşan voltaj Keithley 182 model nanovoltmetre kullanılarak ölçülmüş ve sıcaklık ise örneğe bağlanan iki sikon diyet 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.

Termoelektrik güç verilerinin analizleri "Lineer Terimli Çift Band Modeli" ve "Xin' in Çift Band Modeli" kullanılarak yapılmıştır.

3.4.7. Termal İletkenlik 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 (25 Ω) ile ısıtılan kısmına yerleştirilmiştir. Örnek soğutulduğunda soğuk ve sıcak bölgeler arasında oluşacak termal gradyent iki sikon diyet yardımıyla kaydedilmiştir. Termal iletkenlik, κ , Wiedemann-Franz yasası kullanılarak hesaplanmış ve sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmiştir.

3.4.8. Magnetizasyon Ölçümleri

Malzemelerin magnetik ölçümleri, en az elektriksel ve kristalografik ölçümleri kadar önemlidir. Bildiğimiz gibi tüm malzemeler dışardan uygulanan bir magnetik alana karşı tepki vermektedirler. Dışardan uygulanan bu magnetik alan, malzeme içerisinde bir magnetizasyona neden olmaktadır ki her malzeme uygulanan alana karşı kendine özgü bir magnetizasyona sahiptir. Bu durum malzemenin uygulanan alana karşı göstermiş olduğu duyarlılıkla ilişkilidir. Buna malzemenin duygunluğu denmektedir. Yani magnetizasyonun, uygulanan alana oranı dM/dH malzemenin duyarlılığının yani duygunluğunun bir ölçüsüdür. Bu durumda dışardan uygulanan alanın büyüklüğünün, malzemede oluşan magnetizasyonla yani malzemenin duygunluğu ile yakından ilişkilidir diyebiliriz. Bunun yanı sıra uygulanan alanın, hangi sıcaklıkta uygulandığı da önemlidir. Çünkü, bilindiği gibi düşük sıcaklık fizikinde kritik T_c sıcaklığının altında ve üstünde malzeme farklı özelliklere sahiptir ve bu T_c sıcaklığı faz dönüşümünün olduğu sıcaklıktır. Elbette malzeme farklı fazlarda farklı tepkiler verecektir.

Ürettiğimiz örneklerin magnetik ölçümleri Cryogenic Q-3398 VSM sisteminde yapıldı. 4,2-300° K sıcaklık aralığında ve maksimum 7 Tesla alanda çalışan VSM sistemi ile istenilen sıcaklık ve magnetik alanda ölçüm yapılabilmektedir. Ölçümler 4,2, 10, 20 ve 30K sıcaklıklarında ve 0-7 Tesla magnetik alan aralığında yapıldı. Bu farklı sıcaklıklarda malzemeye ait histerezis eğrileri elde edildi.

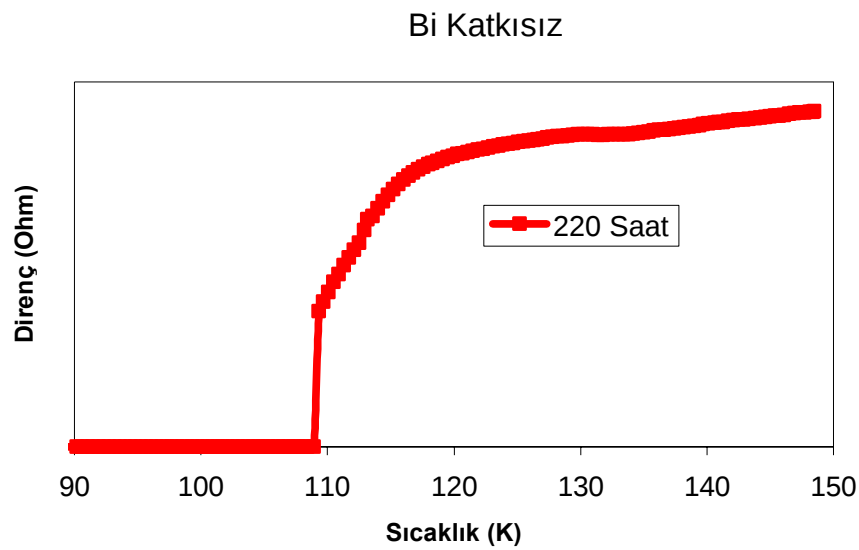
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Nd katkılı $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ ($x=0.025, 0.050, 0.075, 0.1$) ve Gd katkılı $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ süperiletken malzemelerinin yapısal ve fiziksel özelliklerini araştırmak amacıyla yaptığımız çalışmanın bu kısmında; XRD difraktogramları, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) fotoğrafları, Elektriksel direnç R-T, Magnetizasyon ölçümleri ve Termoelektrik Güçle, Termal İletkenlik sonuçlarından elde edilen verilerin analizleri yardımıyla değerlendirmeler yapılacaktır.

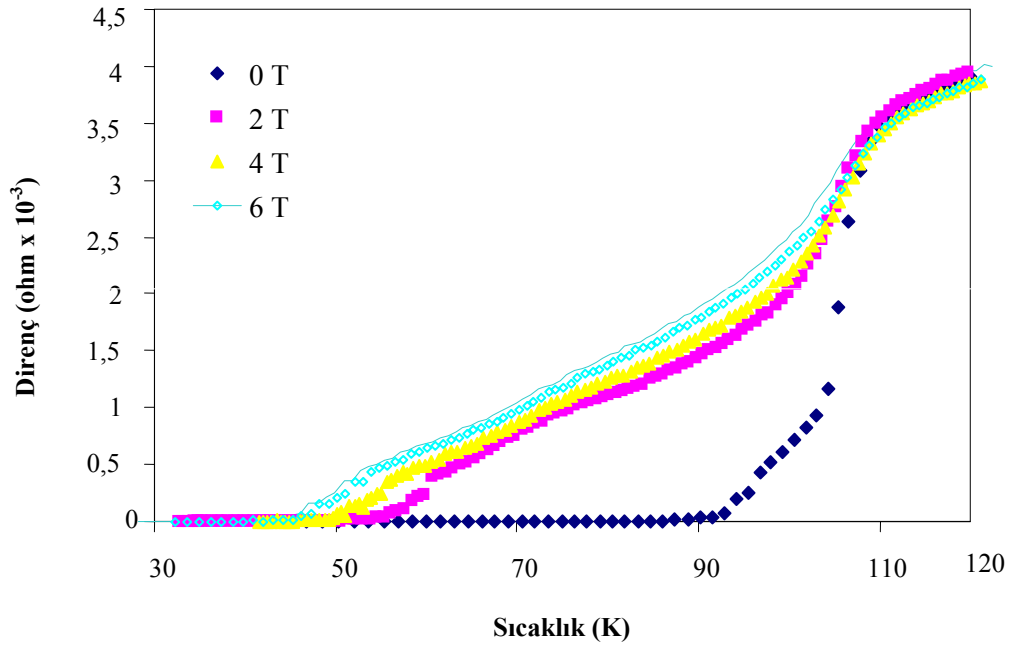
4.2. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğine Ait Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları

$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ katkısız malzemesinin keskin bir süperiletkenlik özellik gösterdiği bilinmektedir. Katı hal tepkime yöntemiyle hazırlanan katkısız $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ örneğine ait R-T eğrisi Şekil 4.1’ de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi $T_{c.onset}$ sıcaklığı yaklaşık 116 K civarında iken, $T_{c.offset}$ sıcaklığı 109 K’dir. Ayrıca süperiletken hale geçiş aralığı olan $\Delta T(T_{c.onset} - T_{c.offset}) = 7^\circ \text{K}$ ’dir.

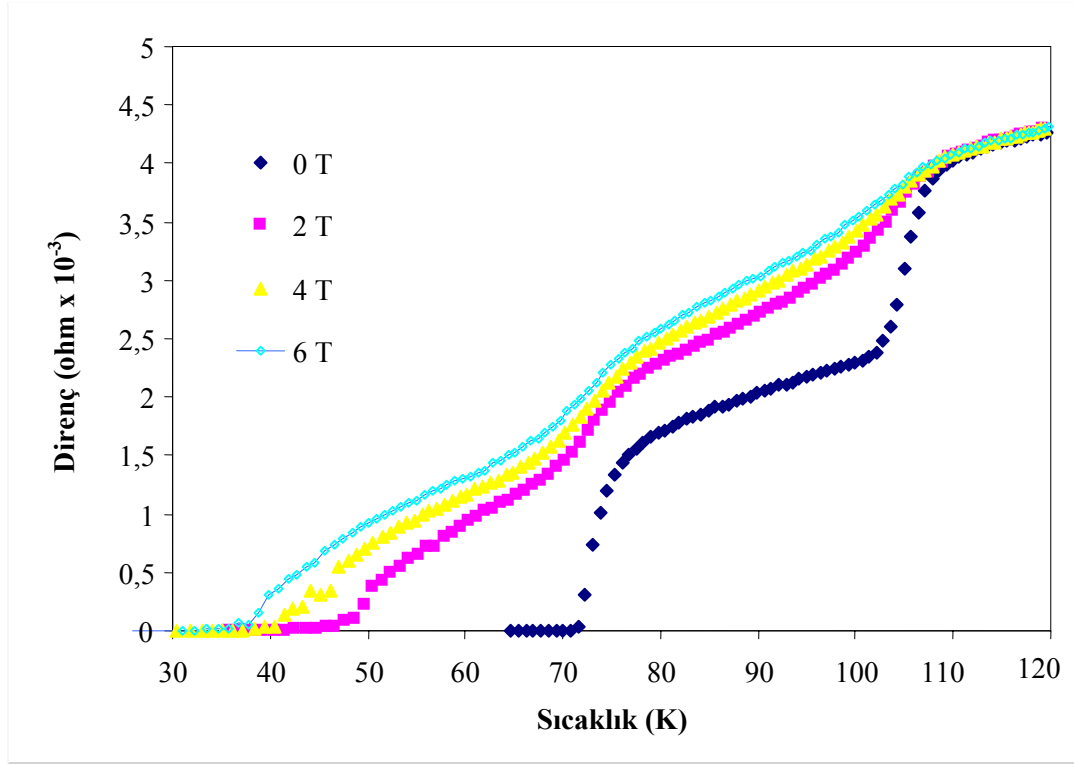


Şekil 4.1. Katkısız $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ örneğine ait R-T eğrisi (Ekicibil, 2005).

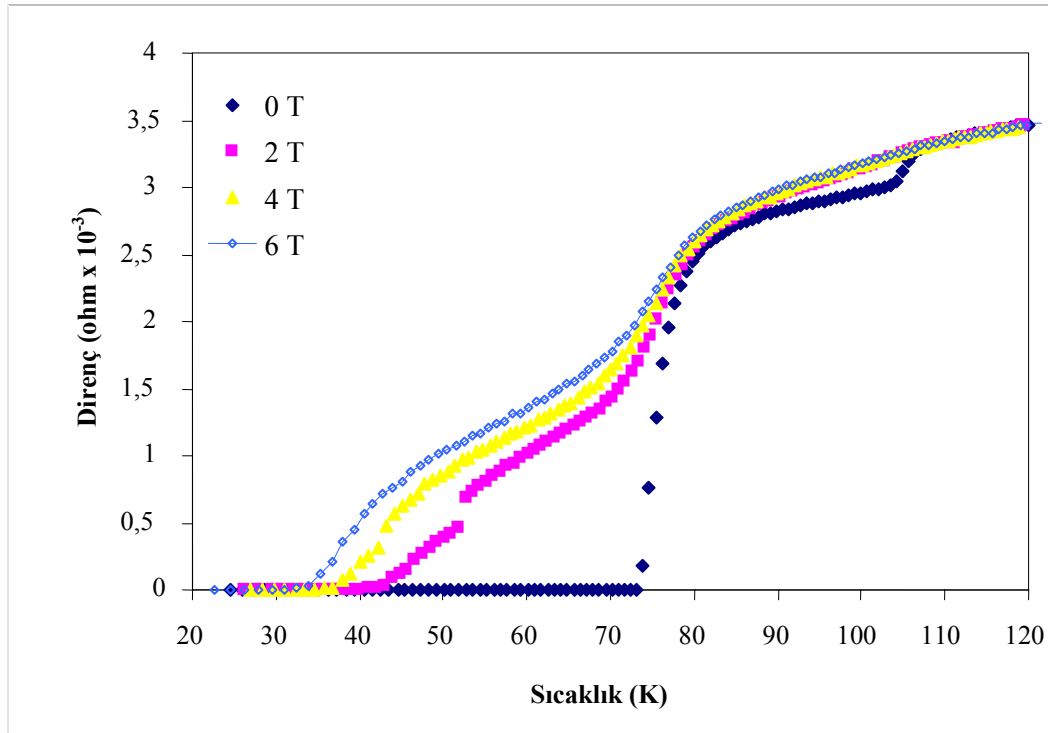
Nd^{3+} katkılı $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ bileşiğinde tüm örnekler için direncin sıcaklığa bağımlı (R-T) ölçümleri 0-6 Tesla aralığında uygulanan magnetik alan altında ölçülmüştür. Bu ölçüm sonuçları şekil 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5’ de görülmektedir. Tüm ölçümler sıfır alan soğutmalı olarak yapılmıştır. Böylece tüm örneklerin dirençlerin sıfır alanda lineer olarak azalması, $T_{c,\text{onset}}$ sıcaklığında normal durumda geçişin daha belirgin olması sağlanmıştır.



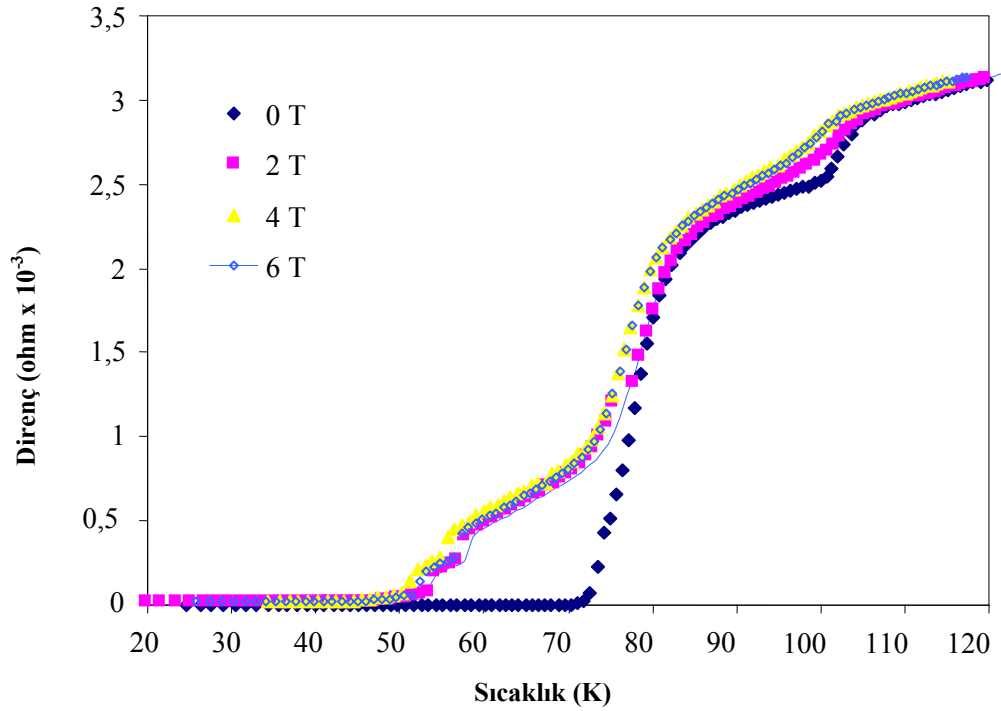
Şekil 4.2. $x=0.025$ (Nd2 örneği) konsantrasyonlu $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi.



Şekil 4.3. $x=0.050$ (Nd3 örneği) konsantrasyonlu $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi.



Şekil 4.4. $x=0.075$ (Nd4 örneği) konsantrasyonlu $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi.



Şekil 4.5. $x=0.1$ (Nd5 örneği) konsantrasyonlu $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi.

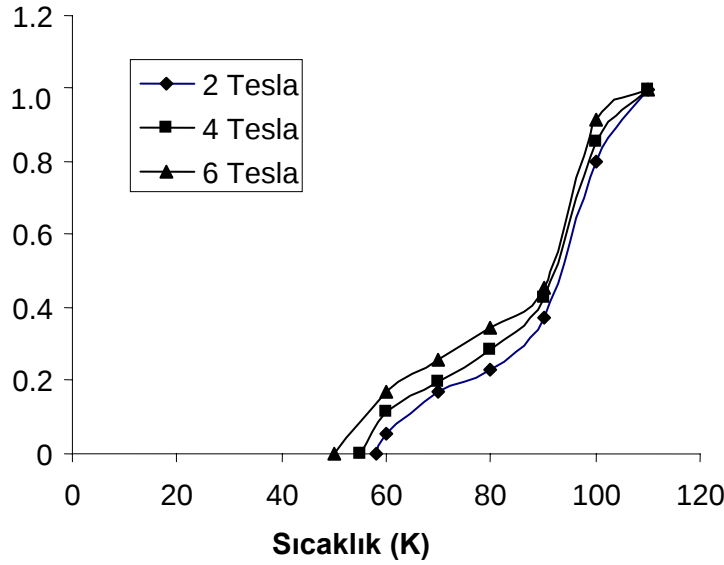
Tüm örneklerin sıfır magnetik alan altındaki R-T ölçümlerinde dikkat çeken iki $T_{c,onset}$ geçiş sıcaklığının olmasıdır. Daha öncede XRD ve SEM analizlerinde olduğu gibi bu durum iki fazlılığın göstergesidir ki bu fazlar (Bi, Pb)-2223 ve (Bi, Pb)-2212 fazlarıdır. Artan magnetik alan ile birlikte (Bi, Pb)-2223 fazı azalmakta ve böylece tüm örnekler için hemen hemen yalnızca (Bi, Pb)-2212 fazı mevcut duruma gelmiştir.

Sıfır magnetik alanda Nd2, Nd3, Nd4 ve Nd5 örnekleri için $T_{c,onset}$ sıcaklıkları sırasıyla 108.1, 107.8, 104.2, ve 103.3K olarak bulunurken, $T_{c,offset}$ sıcaklıkları Nd2 örneği için 92.8K, Nd3, Nd4 ve Nd5 örnekleri için ise 72K olarak bulunmuştur. Bununla birlikte $T_{c,onset}$ sıcaklıkları hemen hemen değişmez iken, $T_{c,offset}$ sıcaklık değerleri 50K sıcaklığın altında uygulanan magnetik alanın artmasıyla beraber azalmıştır. Tüm örnekler için, magnetik alanın uygulanması ile geçiş sıcaklıklarının düşüş gösterdiği söylenebilir. Çizelge 4.1’de bu değerler verilmektedir.

Uygulanan magnetik alanın artırılmasıyla gözlenen bu düşüşler daha da belirginleşmiştir. Bu durum örnekler içerisinde süperiletken tanecikler arasında süperiletken olmayan fazların, düşük katkılı fazların veya tanecikler arasındaki porozitenin (boşlukların) varlığından kaynaklanan zayıf bağlardan ortaya çıkmaktadır. Magnetik alan, örneklerin içerisine zayıf bağların olduğu sınırlardan girmeye başlar ve bunun sonucunda da süperiletkenliği olumsuz olarak etkiler. Bu eğrilerdeki dikkati çeken bir başka önemli özellikte uygulanan magnetik alan 4T ve 6T olduğunda geçiş sıcaklıklarının ve buradaki düşüşlerin hemen hemen aynı olmasıdır. Ayrıca, Nd^{3+} 'nın magnetik momentinin büyük değerde ve kuvvetli bir magnetik iyon olduğu göz önüne alınırsa, bu magnetik momentler artan alanla beraber kendilerini alan yönünde yöneltmeye çalışarak magnetizasyonu, dolayısıyla da iç alanı artırır. Bunun sonucunda da süperiletkenlik olumsuz yönde etkilenecektir. Bu da, $T_{c,onset}$ ve $T_{c,offset}$ değerlerindeki düşüşün temel nedeni olarak bilinmektedir. Bu durum, zaten $T_{c,onset}$ ve $T_{c,offset}$ değerlerinde de açık bir şekilde görülmektedir.

Çizelge 4.1. 0-6 T aralığında örneklerin geçiş sıcaklıkları.

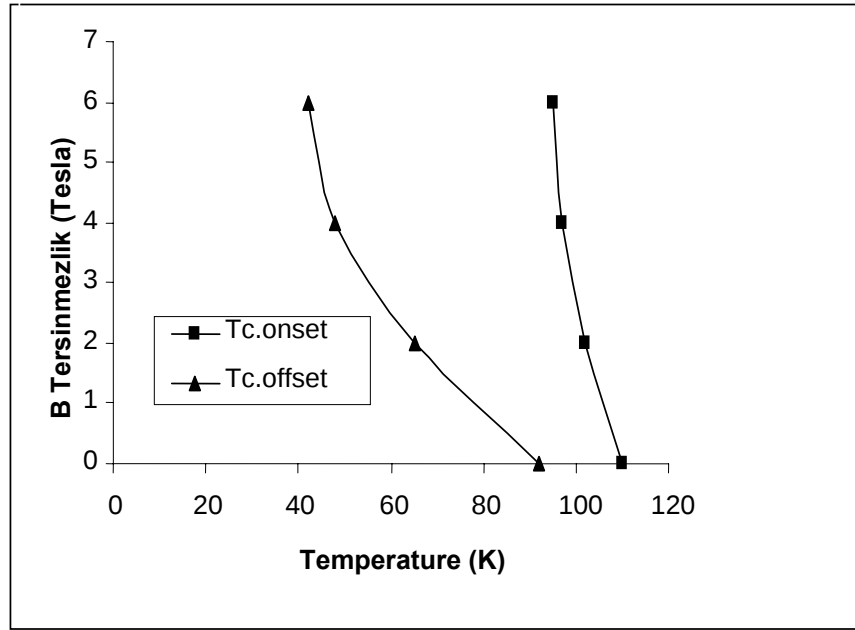
Nd-Katkı Miktarları	0 Tesla	2 Tesla	4 Tesla	6 Tesla
Nd2 örneği X=0.025	$T_{c,onset}=108.1K$ $T_{c,offset}=92.8K$	$T_{c,onset}=108K$ $T_{c,offset}=60K$	$T_{c,onset}=107K$ $T_{c,offset}=54K$	$T_{c,onset}=107K$ $T_{c,offset}=48K$
Nd3 örneği X=0.05	$T_{c,onset}=107.8K$ $T_{c,offset}=72K$	$T_{c,onset}=105K$ $T_{c,offset}=49K$	$T_{c,onset}=104K$ $T_{c,offset}=44K$	$T_{c,onset}=103K$ $T_{c,offset}=39K$
Nd4 örneği X=0.075	$T_{c,onset}=104.2K$ $T_{c,offset}=72K$	$T_{c,onset}=78K$ $T_{c,offset}=48K$	$T_{c,onset}=77K$ $T_{c,offset}=39K$	$T_{c,onset}=76K$ $T_{c,offset}=35K$
Nd5 örneği X=0.1	$T_{c,onset}=103.3K$ $T_{c,offset}=72K$	$T_{c,onset}=77K$ $T_{c,offset}=47K$	$T_{c,onset}=75K$ $T_{c,offset}=47K$	$T_{c,onset}=75K$ $T_{c,offset}=47K$

Normalize Direnç, R/R_{110} 

Şekil 4.6. Uygulanan 2, 4, 6 Tesla değerindeki dış magnetik alanda Nd2 örneği için sıcaklığa karşı normalize edilmiş direnç grafiği.

$T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ sıcaklıkları ile normalize direnç, (R/R_{110}), arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 4.6’da görülmektedir. Örnek Nd2 için çizilen bu grafiklerde uygulanan B_a magnetik alanın, direnç üzerine etkisi araştırılmıştır.

Şekilden de görüldüğü gibi, direnç artan magnetik alan ile birlikte daha düşük değerlere doğru kaymaktadır. Ayrıca, Şekil 4.7’ de, Nd2 örneği için, direnç ölçümlerinde uygulanan tersinmez magnetik alana karşı, $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ sıcaklık değerlerinin grafiği verilmiştir. Bu grafikten de açıkça görülmektedir ki, $T_{c.onset}$ geçiş sıcaklığındaki değişim uygulanan magnetik alan aralıklarında 50K civarındadır.



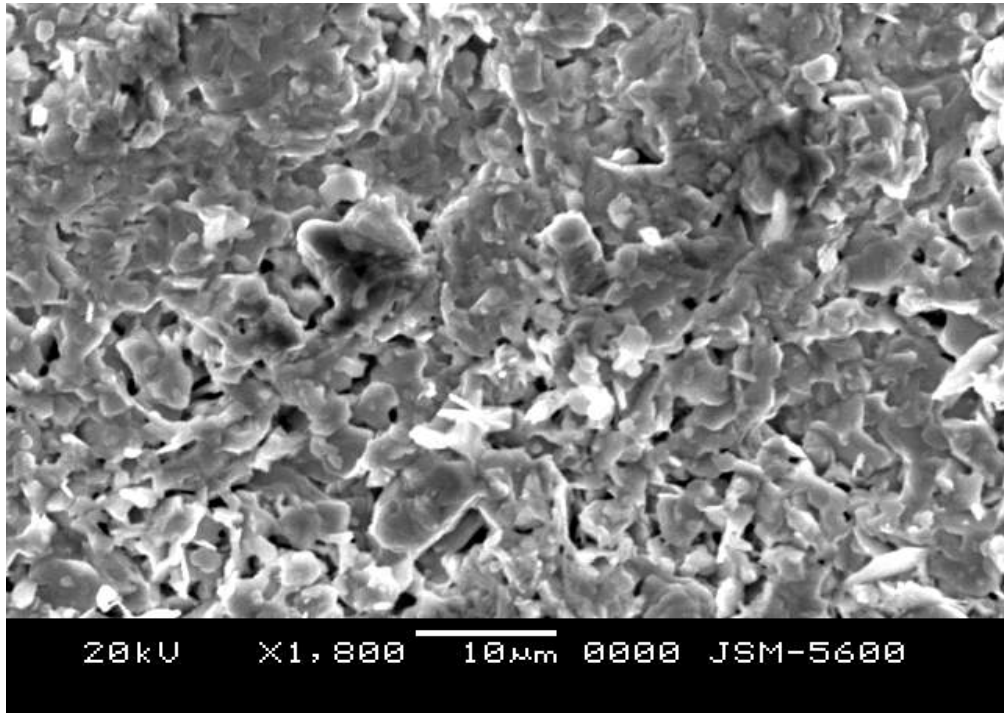
Şekil 4.7. Nd2 örneği için, $T_{c,onset}$ ve $T_{c,offset}$ sıcaklıklarının tersinmez magnetik alana karşı grafiği.

4.3. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Nd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}$ Örneğinin Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM Analizi)

Mikroskopik ölçümler materyallerde ısı işlemler süresince meydana gelen değişiklikler hakkında (çekirdeklenme, kristal büyümesi, atomik yüzdelere ve kristal yapı gibi) bize ayrıntılı bilgiler sağlamaktadır. Bu bölümde, elde edilen seramik numuneler, ısı işleme tabi tutularak yapılarında ne gibi değişikliklerin olduğu SEM çalışmalarıyla analiz edildi. Katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ ve Nd katkısı yapılarak üretilen $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Nd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}$ süperiletken örneklerin SEM fotoğrafları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6a, 4.6b, 4.6c, 4.6d’de görülmektedir. SEM fotoğrafları, 1 cm’lik ölçek 10 μm ’yi gösterecek şekilde ve 1800 ile 2000 kez büyütme yapılarak çekilmiştir.

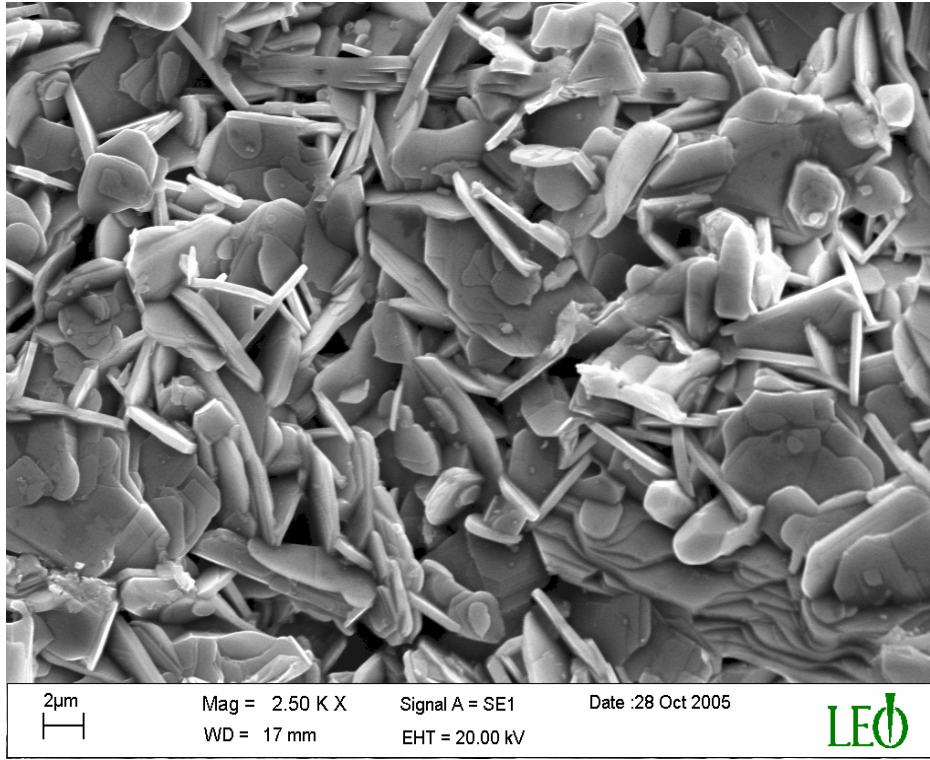
Şekil 4.8, katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait SEM fotoğraflarında yapının tabakalı biçimde olduğu açıkça görülmektedir. Bu tip yapılanma BSCCO sisteminin genel yapısıdır. Katkısız örneğin daha homojen, yoğun

ve az poroziteye sahip olduğu, süperiletkenlik özelliklerinin daha iyi olduğu ve aynı zamanda iğnemi yapı içermediği görülmektedir. Katkılı örnekte ise homojenliğin biraz bozulduğu ve bazı tanelerin büyüdüğü ve az da olsa iğnemi bir yapının olduğu görülmektedir (Ekicibil, 2005).

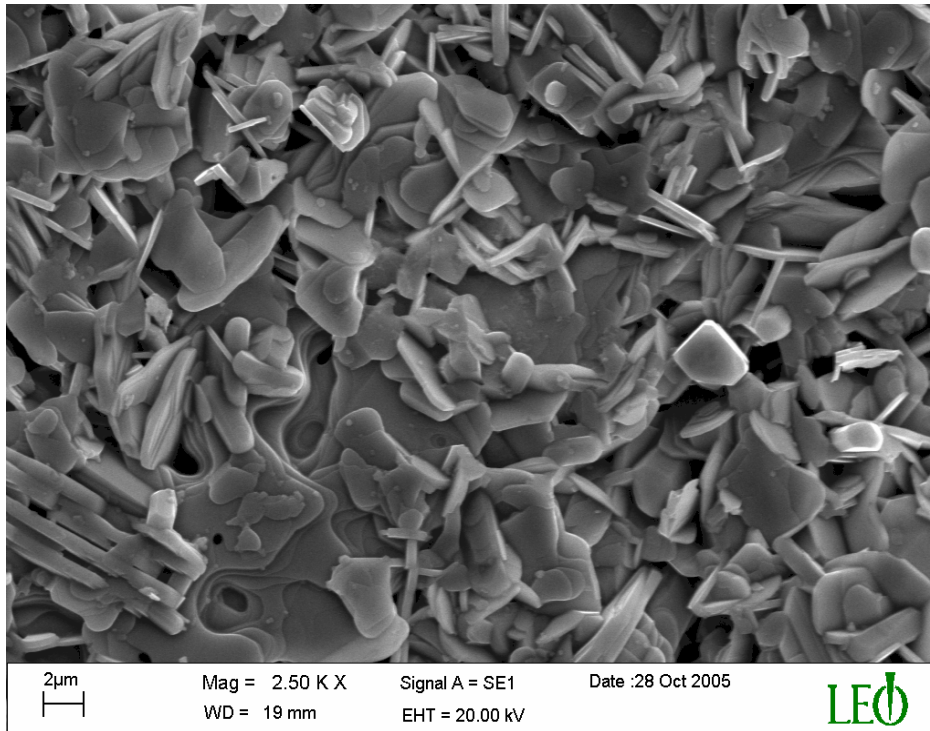


Şekil 4.8. Katkısız $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı (Ekicibil, 2005).

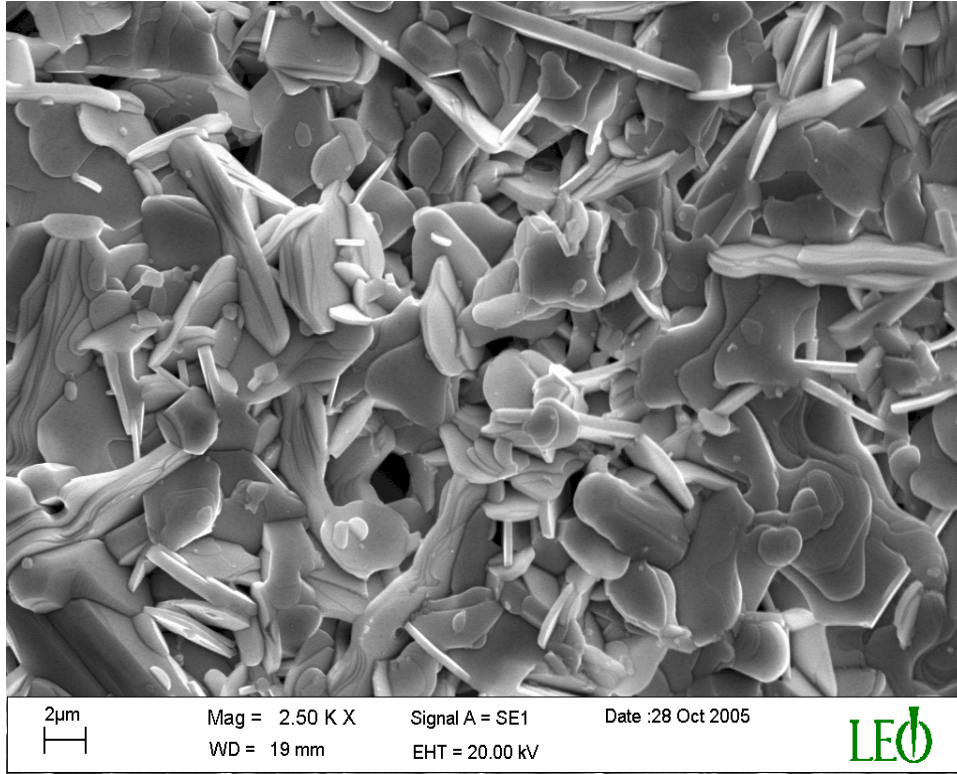
$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ bileşiğine ait Nd2, Nd3, Nd4 ve Nd5 örneklerinin SEM fotoğrafları şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12’ de görülmektedir. Tüm örneklerin SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi yüzey morfolojisi Nd^{3+} katkılı Nd2, Nd3, Nd4 ve Nd5 örneklerinin hepsinde aynıdır. Örneklerde tipik BSCCO yapısına has düzenli tabakalı yapı, bitişik istiflenme ve yoğun bir şekilde, 2-10 μm boyutlarında, ince tabakalı tanecikler gözlenmektedir.



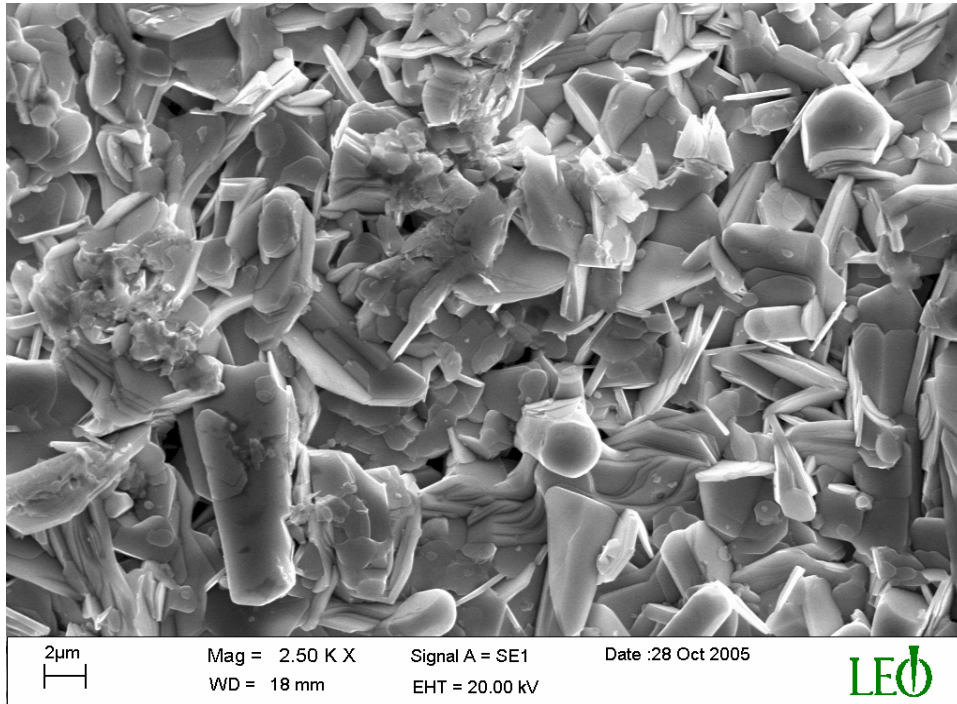
Şekil 4.9. Nd2 örneğinin SEM fotoğrafı.



Şekil 4.10. Nd3 örneğinin SEM fotoğrafı.



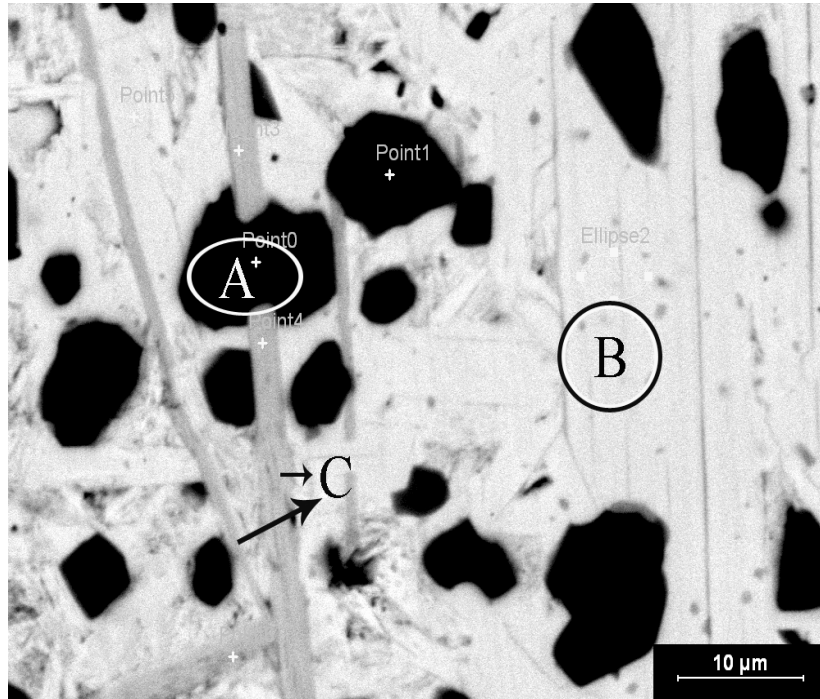
Şekil 4.11. Nd4 örneğinin SEM fotoğrafı.



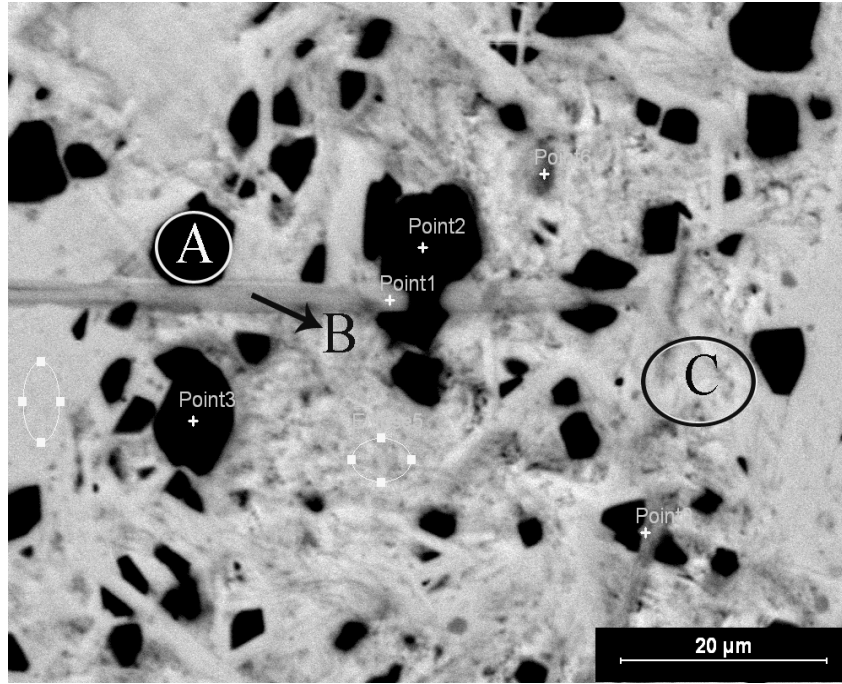
Şekil 4.12. Nd5 örneğinin SEM fotoğrafı.

Nd^{3+} katkılı örneklerin, katkısız örneklere nazaran daha fazla porozite içerdiği ve yer yer boşlukların varlığı görülmektedir. Ayrıca, katkılama ile birlikte örneklerin homojenliğinin giderek azaldığı, iğnemsî yapılanmanın özellikle Nd4 ve Nd5 örneklerinde ortaya çıktığı, bunun yanı sıra bazı tanelerde büyüme olduğu göze çarpmaktadır. Yer yer oluşan siyah boşlukların süperiletken olmayan bölgeler olarak değerlendirildiği ve bunların tanecikler arasındaki bağlantıların kesilmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Örneklere ait R-T sonuçları bu düşünceyi desteklemekte ve SEM fotoğraflarıyla uyum içerisinde olmaktadır.

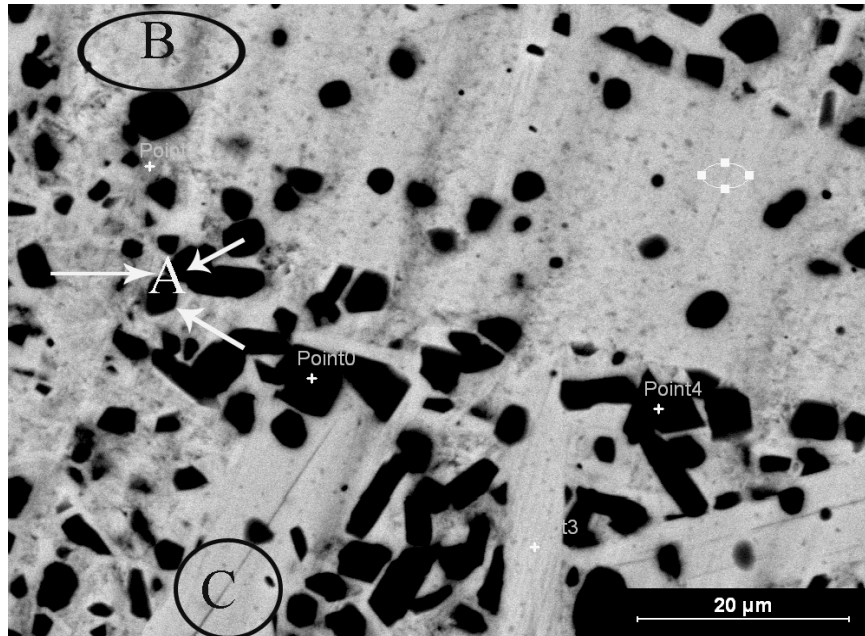
SEM fotoğraflarında görülen ve yapıda oluşan iğnemsî bölgelerin düşük sıcaklık fazına ait olduğu bilinmektedir. Bunun yanı sıra iğnemsî bölgelerin Cu-zengini fazlar ve gri tabakalı bölgelerinde Bi-zengini fazlar olduğu düşünülmektedir. Koyu gri olarak görülen tabakalar ise ana matrise karşılık gelmektedir. Nd^{3+} katkılı örneklerin ağırlıklı olarak rengi gridir. Az da olsa iğnemsî yapılar mevcuttur.



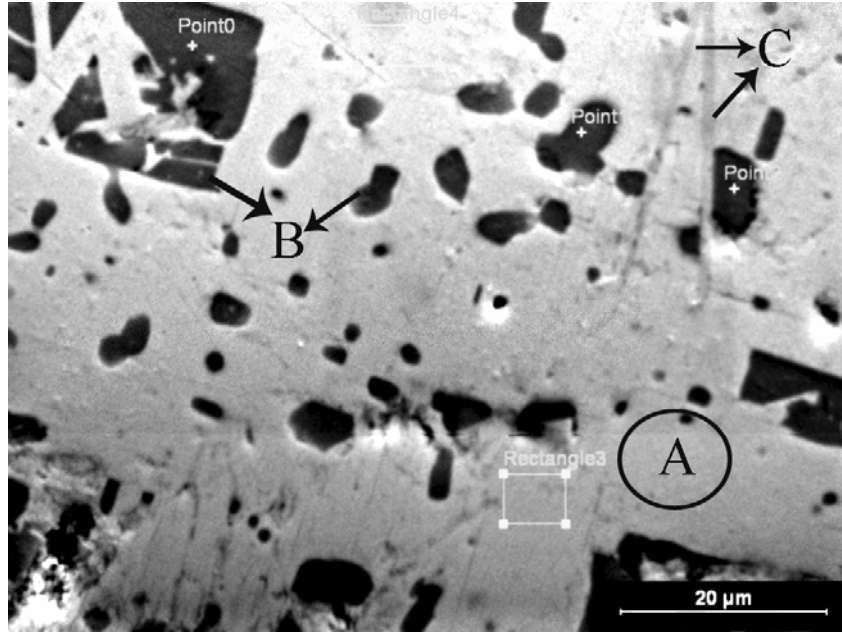
Şekil 4.13. Nd2 örneğinin yüzeyi parlatılmış SEM fotoğrafı. Fotoğrafta A olarak gösterilen kısım CuO zengini fazı gösterirken, B- BiPb-2212 fazını ve C- BiPb-2223 fazını göstermektedir.



Şekil 4.14. Nd3 örneğinin yüzeyi parlatılmış SEM fotoğrafı. Fotoğrafta A olarak gösterilen kısım CuO zengini fazı gösterirken, B- BiPb-2212 fazını ve C- BiPb-2223 fazını göstermektedir.



Şekil 4.15. Nd4 örneğinin yüzeyi parlatılmış SEM fotoğrafı. Fotoğrafta A olarak gösterilen kısım CuO zengini fazı gösterirken, B- BiPb-2212 fazını ve C- BiPb-2223 fazını göstermektedir.

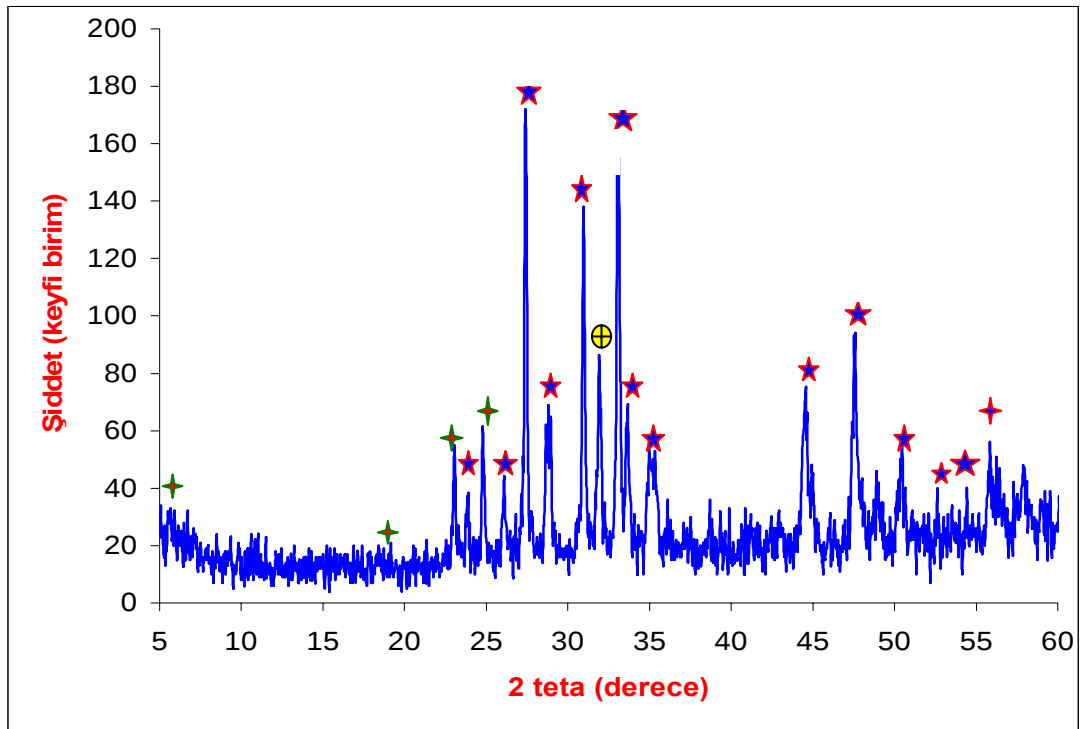


Şekil 4.16. Nd5 örneğinin yüzeyi parlatılmış SEM fotoğrafı. Fotoğrafta A olarak gösterilen kısım CuO zengini fazı gösterirken, B- BiPb-2212 fazını ve C- BiPb-2223 fazını göstermektedir.

Mikro düzeydeki analizlerde yüzeyleri parlatılmış Nd^{3+} katkılı örneklerin SEM fotoğrafları şekil 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16' de görülmektedir. Örneklerin hepsinde üç farklı faz gözlenirken genel olarak benzer kristalleşmeler ve hemen hemen aynı bileşimler mevcuttur. EDX analizine göre, Nd^{3+} elementi safsızlık olarak gözlenmezken, Ca ve Sr elementleri, CuO safsızlık fazları gibi gözlenmiştir. Yine ana faz olarak (Bi, Pb)-2212 ve (Bi, Pb)-2223 süperiletken fazlar tüm örneklerde görülmektedir. Bu sonuçlar XRD sonuçlarıyla uyum içerisindedir. Yüzeyleri parlatılmış örnekler oldukça yüksek yoğunlukta ve güçlü bağlantılı tanecikler olarak genel cam-seramik malzeme özelliği göstermişlerdir. Şekildeki parlatılmış yüzeylerin SEM fotoğraflarında CuO zengini faz A, (Bi, Pb)-2212 fazı B, ve (Bi, Pb)-2223 fazı ise C harfleriyle belirtilmiştir.

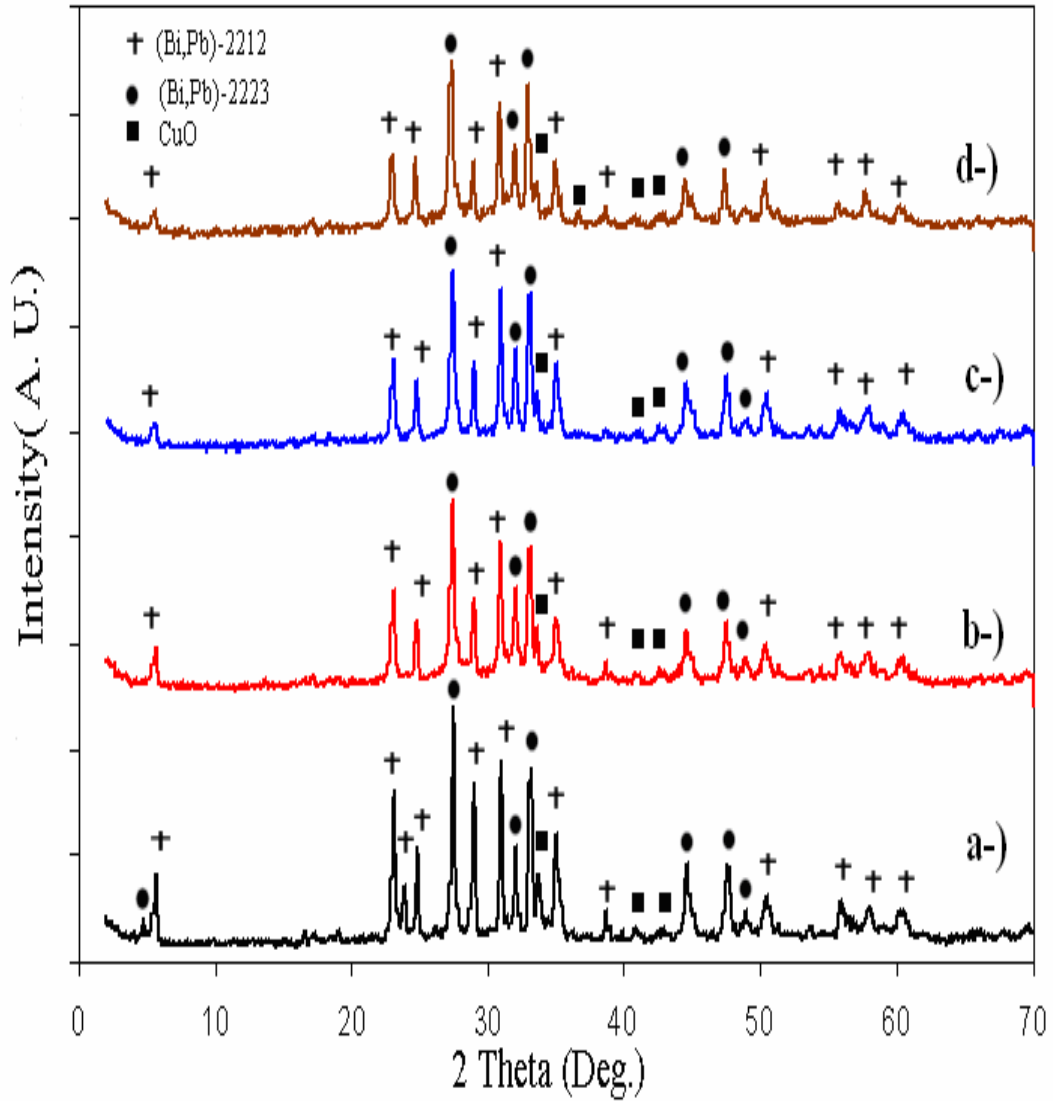
4.4. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin X-Işınları Difraksiyonu Sonuçları

Seramik süperiletken malzemelerin kristal yapısının incelenmesinde X-ışınları analizleri büyük bir kolaylık sağlar. Bu numunelerin, çekirdeklenme safhasından son kristalleşme safhasına kadar olan tüm kristalleşme olayları XRD ile takip edilebilir. Bu analizler, işlem süresince numunelerde değişik kristal fazların ortaya çıkmasındaki ardışıklığın belirlenmesinde ve uygun sıcaklık şartlarını tanımlamakta da büyük faydalar sağlar. Şekil 4.17’ de katkısız $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ süperiletken örneğine ait XRD sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.17. Katkısız $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ süperiletken örneğine ait XRD sonuçları. (★ 2223 , ✦ 2212 , ⊗ $(\text{SrCa})_2\text{Cu}_2\text{O}_3$)

$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ bileşiğine ait oda sıcaklığında kaydedilen Nd2, Nd3, Nd4 ve Nd5 ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) örneklerinin X ışınları kırınım desenleri şekil 4.18’ de görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü üzere örneklerde çok fazlı bir durum söz konusudur. Bu desenlerde (Bi, Pb)-2212 ve (Bi, Pb)-2223 fazları değişik oranlarda mevcuttur. Bunun yanı sıra CuO safsızlık fazı da yer almaktadır. Malzemenin kristal yapısı tetragonal olup birim hücre parametreleri Çizelge 4.2’de verilmektedir.



Şekil 4.18. a-) $x=0.025$, b-) $x=0.05$, c-) $x=0.075$ and d-) $x=0.1$ örneklerinin XRD sonuçları.

Çizelge 4.2. Nd1, Nd2, Nd3, Nd4 ve Nd5 örneklerinin birim hücre parametreleri.

Örnek Adları	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
Nd1	5.41	5.41	37.326
Nd2	5.3998	5.3998	30.8839
Nd3	5.4004	5.4004	30.8101
Nd4	5.4077	5.4077	30.7594
Nd5	5.4103	5.4103	30.7063

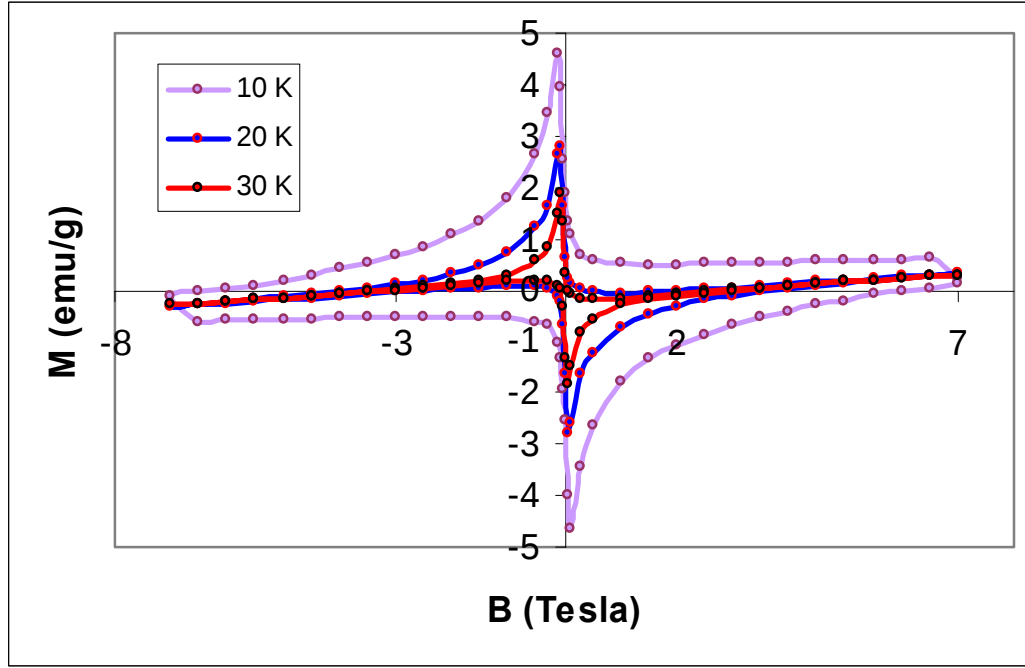
Tablodan görüldüğü gibi örgü parametreleri, katkısız olan Nd1 örneği için $a=b= 5.41 \text{ Å}$ ve $c= 37.326 \text{ Å}$ olarak bulunmuştur (Ekicibil, 2005). Tarafımdan üretilen Nd2 örneği için $a=b= 5.39 \text{ Å}$ ve $c= 30.88 \text{ Å}$, Nd3 örneği için $a=b= 5.40 \text{ Å}$ ve $c= 30.81 \text{ Å}$, Nd4 örneği için $a=b= 5.40 \text{ Å}$ ve $c= 30.75 \text{ Å}$ ve Nd5 örneği için $a=b=5.41 \text{ Å}$ ve $c=30.70 \text{ Å}$ olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerden Nd katkı miktarının artmasıyla örgü parametresi c 'de azda olsa bir düşüş ve a ile b 'de ise azda olsa bir artış olduğu gözlenmektedir. Bu durum, CuO_2 yüzeylerindeki hole konsantrasyonunun azalmasıyla doğrudan ilişkilidir. Bunun nedeni de küçük miktardaki Nd^{3+} 'ün ana matris olan bizmut-oksit tabakalarına yerleşerek oksijen miktarını arttırmasıdır. Bu, örgü yapısında bir bozulmaya neden olurken a ile b parametrelerinin artışının yanında, c parametresinde de bir azalma olarak gerçekleşir. Artan Nd^{3+} konsantrasyonu, oksijen miktarındaki bu artışa diğer bir neden olarak da sistemin metal fazdan yalıtkan faza geçişi de gösterilebilir.

Nd^{3+} katkılama miktarının en az olduğu Nd2 örneğindeki (Bi, Pb)-2212, (Bi, Pb)-2223 ve CuO safsızlık fazları Nd3 ve Nd4 örneklerinde aynı miktarlarda mevcut iken Nd^{3+} katkısının en fazla olduğu Nd5 örneğinde (Bi,Pb)-2223 fazında azalma gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, safsızlık fazı olan CuO'nun her katkı miktarında görülüyor olması malzemenin ısısal işlem süresince kristalleşme sırasında yeterli zaman veya sıcaklık miktarına maruz kalamamış olması olarak değerlendirilebilir.

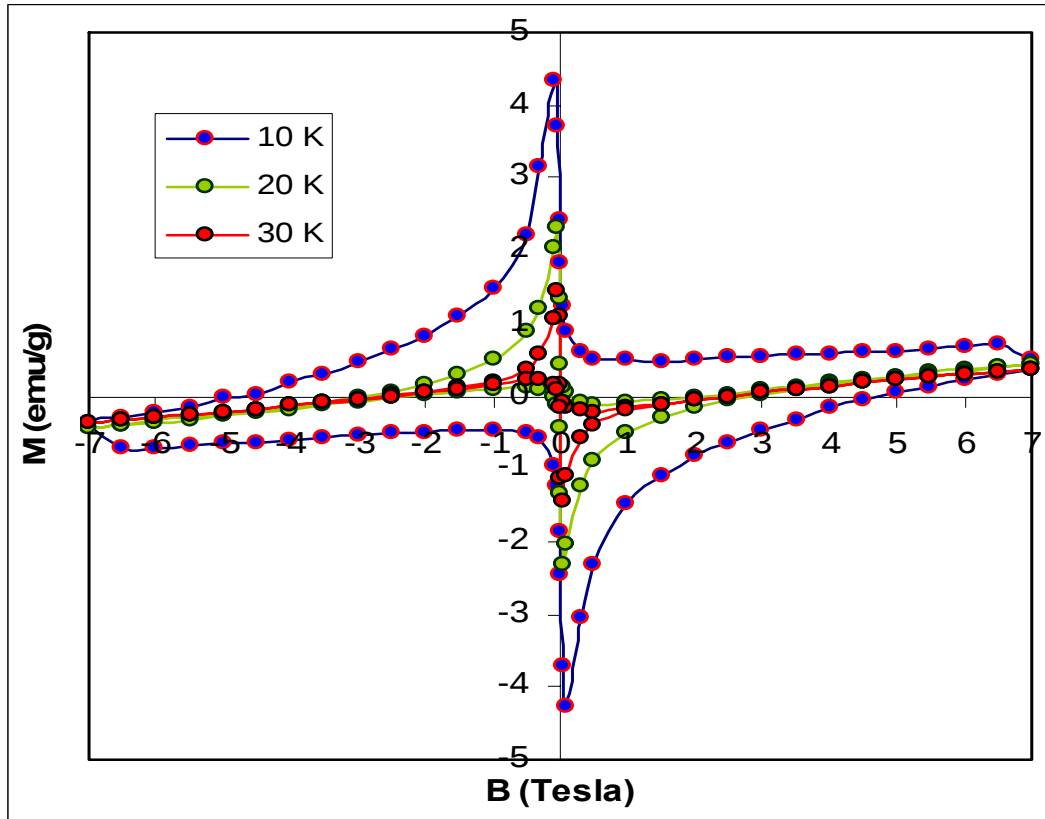
XRD desenlerinde gözlenen diğer bir önemli husus; tüm piklerin $2\theta = 20^\circ - 40^\circ$ 'de yoğunlaşmış olmasıdır. Bu aralıktaki tüm açı değerlerinde (Bi, Pb)-2212, (Bi, Pb)-2223, ve CuO fazları mevcut durumdadır. Yine aynı fazlar, diğer açı değerlerinde yaygın bir biçimde bulunmaktadır. Ayrıca BSCCO'lara özgün $2\theta = 5^\circ$ de (Bi, Pb)-2212 fazı karakteristik olarak bulunmaktadır.

4.5. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin D.C. Magnetik Ölçümleri

Nd katkılı örneklerle ait magnetik histerezis ölçümleri; Nd2 ve Nd5 örnekleri için 4.2K, 10K, 20K ve 30K olmak üzere dört farklı sıcaklıkta yapıldı. Bu örneklerle ait histerezis eğrileri, sırasıyla, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de görülmektedir. Nd- katkılı örneklerin hepsi benzer davranış göstermektedir. Artan sıcaklıkla birlikte magnetizasyon değerinin azalması gibi yüksek sıcaklık süperiletken malzemelerin genel karakteristik özelliği, her iki örnekte de görülmüştür. Uygulanan 2T'lık magnetik alandan sonra tüm örneklerde, zayıf alan bağımlılığı mevcuttur. M-H eğrisindeki değişimin, diğer süperiletken malzemelerle karşılaştırıldığında oldukça küçük olduğu görülmüştür. Tüm histerezis eğrileri sıfır alan soğutmalı olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.19. Nd2 örneğine ait histerezis eğrisi.



Şekil 4.20. Nd5 örneğine ait histerezis eğrisi.

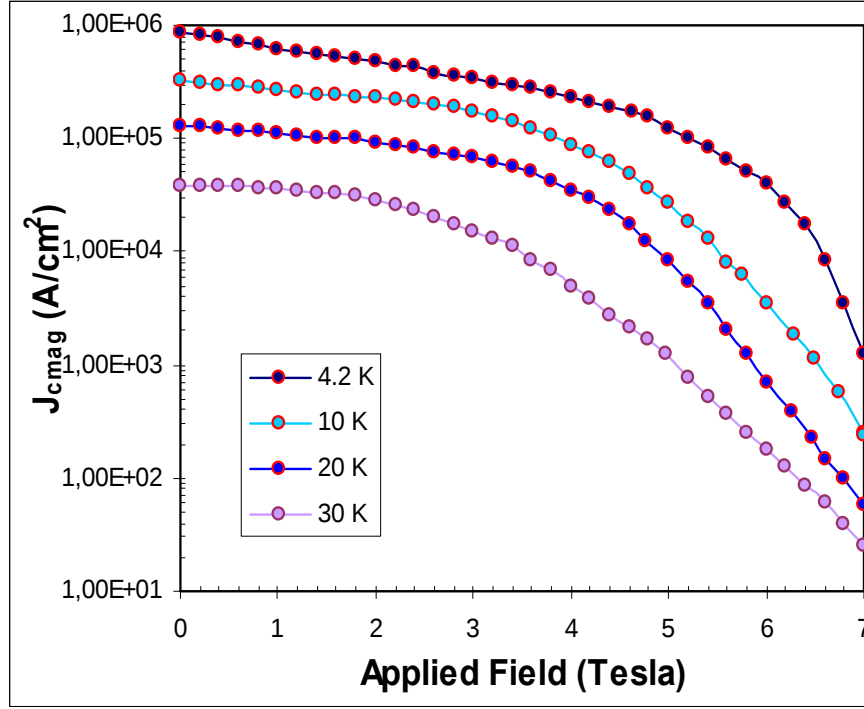
Ayrıca histerezis eğrilerinin büyüklüklerinde göze çarpan farklılıklara dikkat çekelim. Histerezis eğrilerinin alan boyutları, artan sıcaklık değerleriyle azalmıştır. Nd2 ve Nd5 örneklerinde, 10K, 20K ve 30K sıcaklık değerlerinde süperiletkenliğin kaybolmaya başladığı kritik alan H_{C1} değerlerinde gözle görülür bir düşüş vardır. Açıkça görülmektedir ki, H_{C1} kritik alanından daha büyük bir H alanının uygulanması, örneğin içine akı çizgilerinin girmesine neden olur ve bu histerezis eğrilerinde bir daralma meydana getirir. Mıknatıslanma farkının büyüklüğü yani $\Delta M(H, T) = (M^- - M^+)$ artan sıcaklıkla birlikte daha da küçülmüştür. Burada M^+ ve M^- sırasıyla, uygulanan H_a magnetik alanın sabit değerinde mıknatıslanmadaki artma ve azalmayı göstermektedir.

Bean kritik durum modeline göre, mıknatıslanma $\Delta M(H, T)$ 'deki bu fark, süperiletken malzemenin $J_C(H, T)$ kritik akım yoğunluğuyla doğrudan orantılıdır (Bean, 1947). Kritik akım yoğunluğu, J_C , süperiletkenin bir içsel (intrinsik) parametresi değildir. Ayrıca, yüzey etkileri var olan $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Nd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}$ gibi bir sistemde malzemedeki kritik akımları düşünürken, bu yüzey akımlarına dikkat etmek gerekir. Bununla beraber, Bean'ın kritik durum modeli sistemdeki çivilenme merkezlerindeki gerilmelerinin bir gösterimini sağlamaktadır.

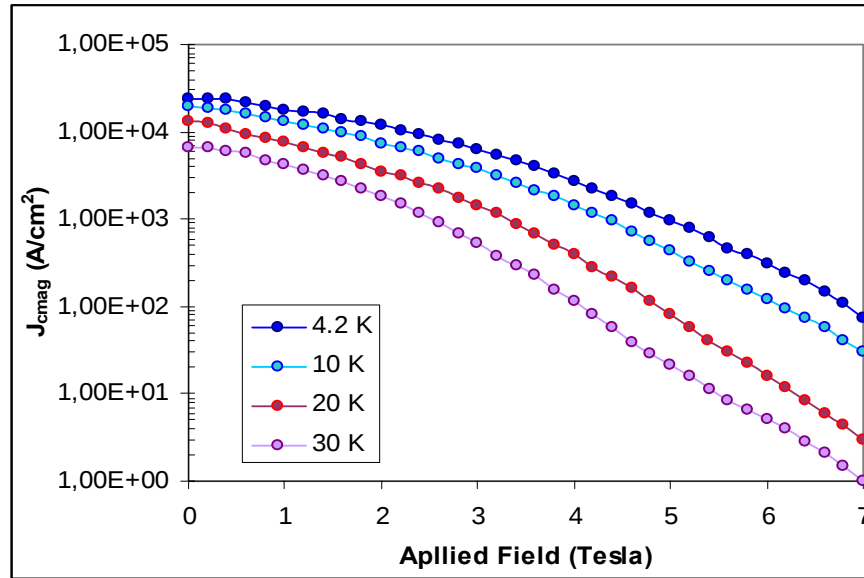
Örneklere ait magnetik kritik akım yoğunluğu denklem (1.3) de verilen

$$J_C = 20 \frac{\Delta M}{a(1 - \frac{a}{3b})}$$

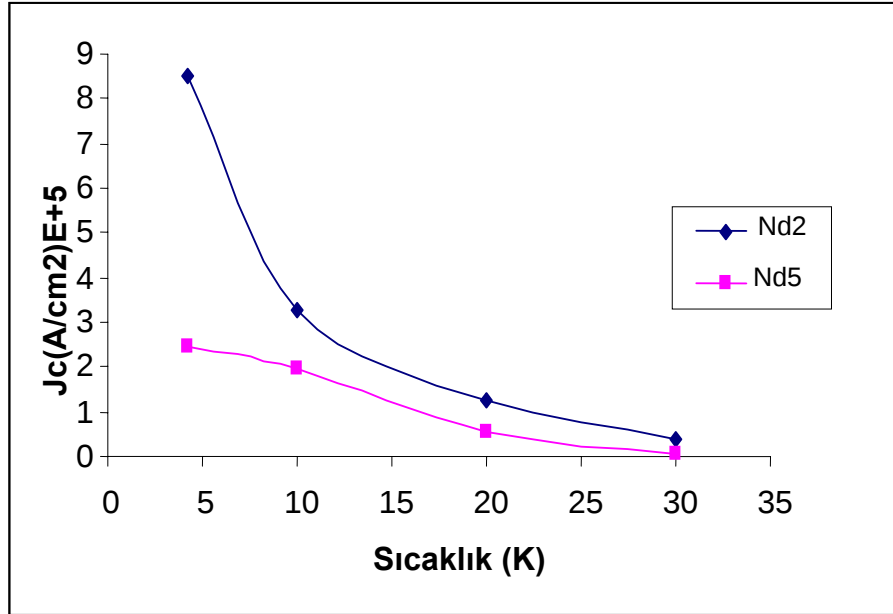
formülüne göre hesaplanmıştır. Burada a ve b ($a < b$) malzemenin boyutlarıdır. B ve E örneklerine ait hesaplanmış kritik akım yoğunlukları Şekil 4.21 ve 4.22'de görülmektedir. Bu hesaplamalar dört farklı sabit sıcaklık değerleri için yapılmıştır.



Şekil 4.21. Nd2 örneğine ait kritik akım yoğunluğu-magnetik alan eğrisi.



Şekil 4.22. Nd5 örneğine ait kritik akım yoğunluğu-magnetik alan eğrisi.



Şekil 4.23. Nd2 ve Nd5 örnekleri için kritik akım yoğunluğunun sıcaklıkla değişim eğrisi.

Şekil 4.23’de $H=0$ için kritik akım yoğunluğu J_c ’nin T sıcaklığı ile değişim grafiği görülmektedir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi artan sıcaklık değerleriyle kritik akım yoğunluğu J_c azalmaktadır.

Çizelge 4.3 Nd2 ve Nd5 örneklerine ait kritik akım yoğunlukları değerleri.

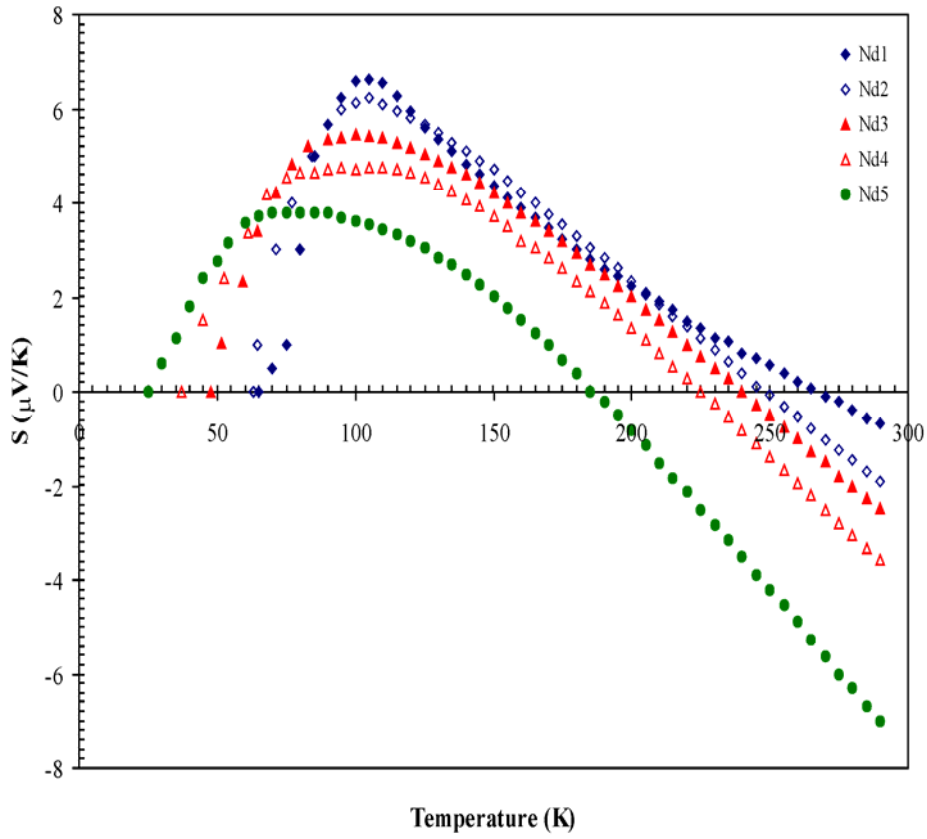
Örnek	J_{cmag} at 4.2 K A/cm^2	J_{cmag} at 10 K A/cm^2	J_{cmag} at 20 K A/cm^2	J_{cmag} at 30 K A/cm^2
B	8.51×10^5	3.3×10^5	1.28×10^5	3.8×10^4
E	2.43×10^5	1.94×10^5	1.28×10^4	6.6×10^3

Elde edilen sonuçlar ayrıca Çizelge 4.3’de gösterilmiştir. 4,2K sıcaklıkta kritik akım yoğunluğu J_C , maksimum değer $8,51 \times 10^5$ A/cm² seviyesinde olurken daha sonra sıcaklığın artırılmasıyla bu değer azalmıştır. Nd-katkılı bütün örneklerde 4,2K de T_C ’nin alan bağımlılığının güçlü ve düzgün olduğu görülmüştür. Bu davranışın nedenini, zayıf tanecik bağlantılardan kaynaklanmasının yanı sıra, CuO fazı gibi safsızlıkların hacmindeki artışla beraber BiPb-2212 ve BiPb-2223 fazlarının her ikisinin birden şekillenmesine bağlayabiliriz.

Genel olarak sıcaklığın 10K’in üzerindeki sıcaklıklarda zayıf magnetik alan bağımlılığı olmasına rağmen yüksek değerli kritik akım yoğunluğu, J_C hesaplanmıştır. Bu beklenen bir durumdur. Zira, örneğin magnetizasyon eğrisi malzemenin yüzeyinde çivileme merkezlerinin varlığını gösterir bir şekilde döngü (loop) olarak şekillenir. Ayrıca, yüksek sıcaklık süperiletken malzemeler de, süperiletken olmayan safsızlık fazlarının akı-çivileme mekanizmasında yüksek derecede etkin olduğu oldukça iyi bir şekilde bilinmektedir. Nitekim, daha yüksek bir J_C kritik akım yoğunluğu değeri, az miktardaki süperiletken olmayan safsızlıklı durumda oluşur.

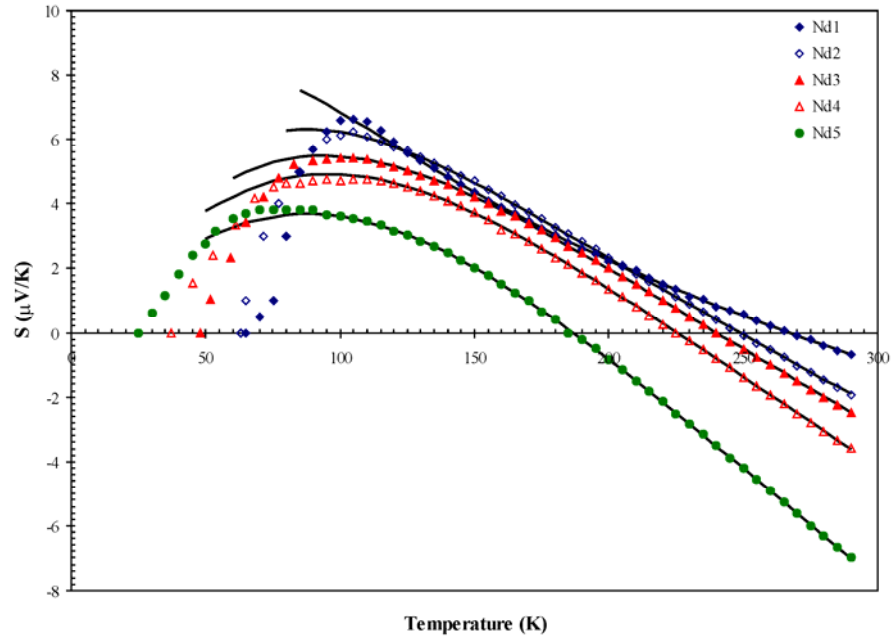
4.6. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin Termoelektrik Güç $S(T)$ Analizi

Şekil 4.24’de $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ bileşiğine ait termoelektrik gücün $S(T)$, sıcaklık bağımlılığı gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi negatif ve pozitif iki bölgeden oluşan eğri $S(T)$ ’nin negatif ve pozitif işaretli oluşun bir göstergesidir. Bu durum taşıyıcı tiplerinden negatif (elektron) ve pozitif (hole)’lerin ikisinde malzemede mevcut olduğunu gösterir. Süperiletken malzemelerde iletkenlikten sorumlu olarak hole taşıyıcılarının olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla pozitif S değerleri bu anlamda daha önemlidir. $S(T)$, oda sıcaklığından itibaren sıcaklığın azalmasıyla hemen hemen doğrusal olarak artmaktadır. Doğrusallıktan saçılma, elektron durum yoğunluğunun sapmasının neticesinde oluşmaktadır. Böylece Fermi enerjisi yakınında elektronların iletkenlik özelliklerinde doğrusal olmayan bir enerji bağımlılığı da ortaya çıkmaktadır.

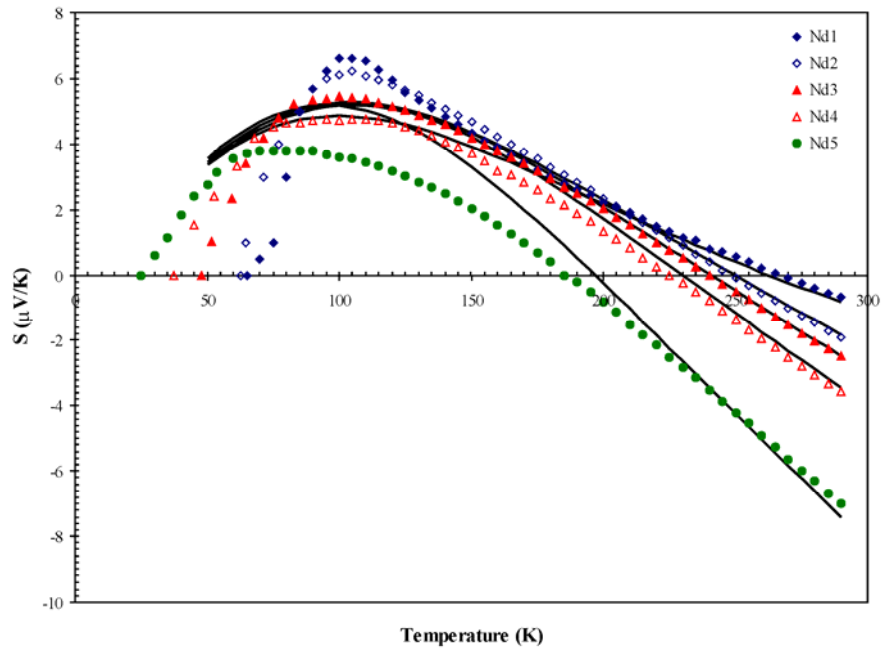


Şekil 4.24. Termoelektrik güç $S(T)$ 'nin sıcaklık ile değişimi.

Termoelektrik güç $S(T)$, kritik sıcaklık T_C , civarında maksimum bir değer almakta ve daha sonra, bu değer sıfıra doğru düşmektedir. Bu durum, süperiletkenlik durum geçişi olduğu zaman görülür. Yani termoelektrik güç $S(T)$, kritik sıcaklık T_C değerinde sıfır değerini alır. Bununla birlikte, Nd katkılama miktarı arttıkça, sıfır değerine düşüş aralığı artar (genişler). Bu durum, ana malzemede katkı elementinin homojen olmayan bir şekilde dağılımı anlamına gelmektedir. Benzer durum tüm örneklerde gözlenmektedir.



Şekil 4.25. Deneysel olarak elde edilen Termoelektrik güç $S(T)$ değerlerinin, iki band modeline göre hesaplanmış değerlerle, karşılaştırılması.



Şekil 4.26. Deneysel olarak elde edilen Termoelektrik güç $S(T)$ değerlerinin, Xin iki band modeline göre hesaplanmış değerlerle, karşılaştırılması.

Termoelektrik güç $S(T)$ değeri, Nd-katkı miktarının artmasıyla azalmaktadır. Bu, S_{300} 'de, Nd katkı miktarının artmasıyla yavaş yavaş bir düşüş şeklinde olur. Böylece yüksek Nd katkılı örneklerin iyi bir metalik davranış gösterdiği sonucu çıkarılır.

Termoelektrik güç $S(T)$ 'nin deneysel ölçüm sonuçları denklem (1.9, 1.10, 1.11 ve 1.12) de verilen formüllerden elde edilen teorik değerlerle kıyaslanmıştır.

-İki bant modelinden elde edilen grafik deneysel grafikte üst üste gelecek şekilde Şekil 4.25'de verilmiştir. Şekilde, Çizelge 4.4'de verilen ve teorik olarak elde edilen sonuçlar sürekli olarak, deneysel sonuçlar ise kesikli olarak gösterilmiştir.

Xin iki band modeli için deneysel sonuçlardan elde edilen verilere göre hesaplanan parametreler Çizelge 4.5'de görülmektedir. Yine bu parametreler yardımıyla elde edilen grafik Şekil 4.26'da verilmiştir. Teorik modelden elde edilen sonuçlar yine sürekli çizgi olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 İki band modelinde hesaplanan en uygun parametreler olan A , B , α , (E_0-E_f) ve γ değerleri

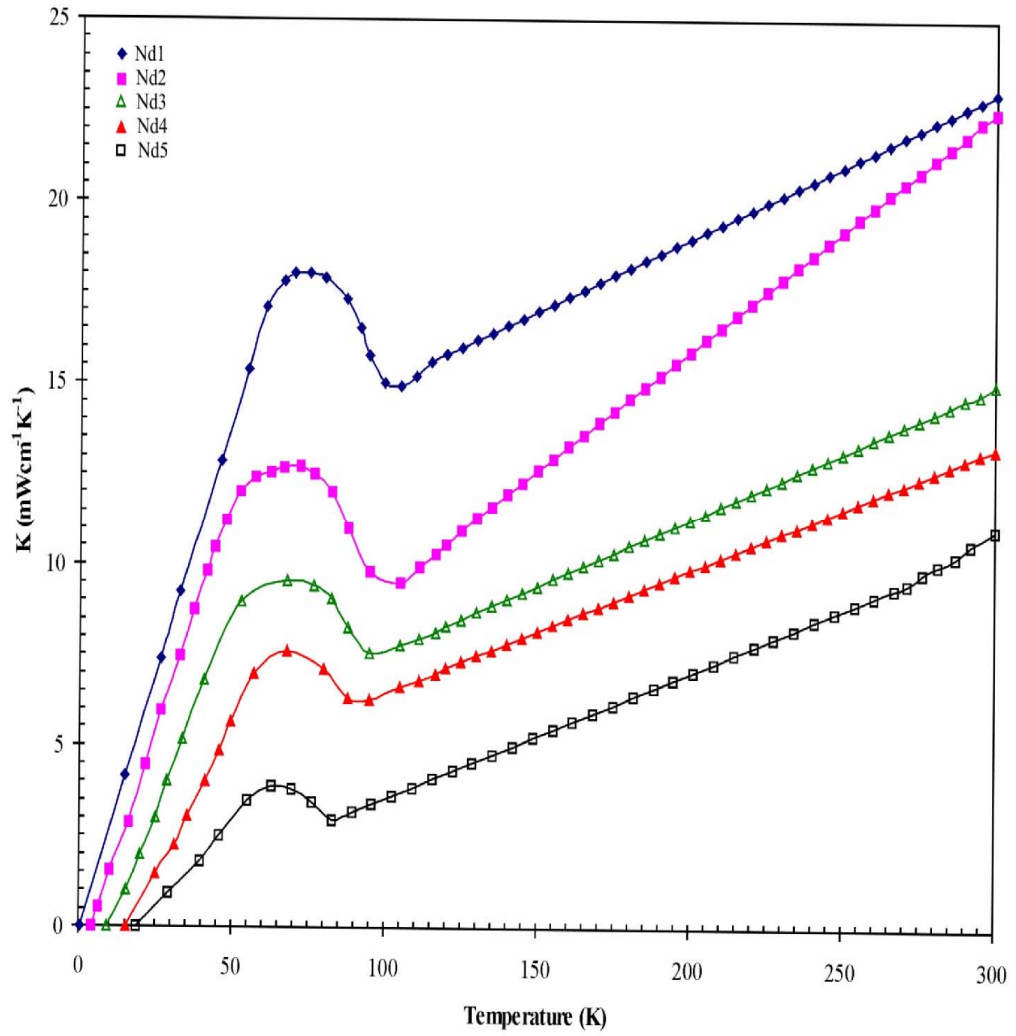
x-değeri	A (μV)	B (K)	α ($\mu V/K^2$)	E_0-E_f (K)	Γ (K)
Nd1	1208.4	65.60	-0.016	7.03	118.78
Nd2	2157.9	117.14	-0.0286	12.5	212.09
Nd3	2517.5	136.67	-0.0330	14.6	247.46
Nd4	2956.7	152.22	-0.0400	17.2	275.56
Nd5	3442.1	166.70	-0.0550	20.0	301.70

Çizelge 4.5. Xin iki band modelinde hesaplanan en uygun parametreler olan A , B , C , ve γ değerleri

x-değeri	A ($\mu V/K^2$)	B ($\mu V/K^2$)	λ (K)	C ($\mu V/K^2$)	E_g (eV)
Nd1	0.0688	-0.158	335.3	-0.045	0.0578
Nd2	0.0685	-0.160	365.3	-0.062	0.0630
Nd3	0.0699	-0.170	370.1	-0.064	0.0638
Nd4	0.0702	-0.172	370.9	-0.075	0.0640
Nd5	0.0726	-0.210	373.1	-0.085	0.0644

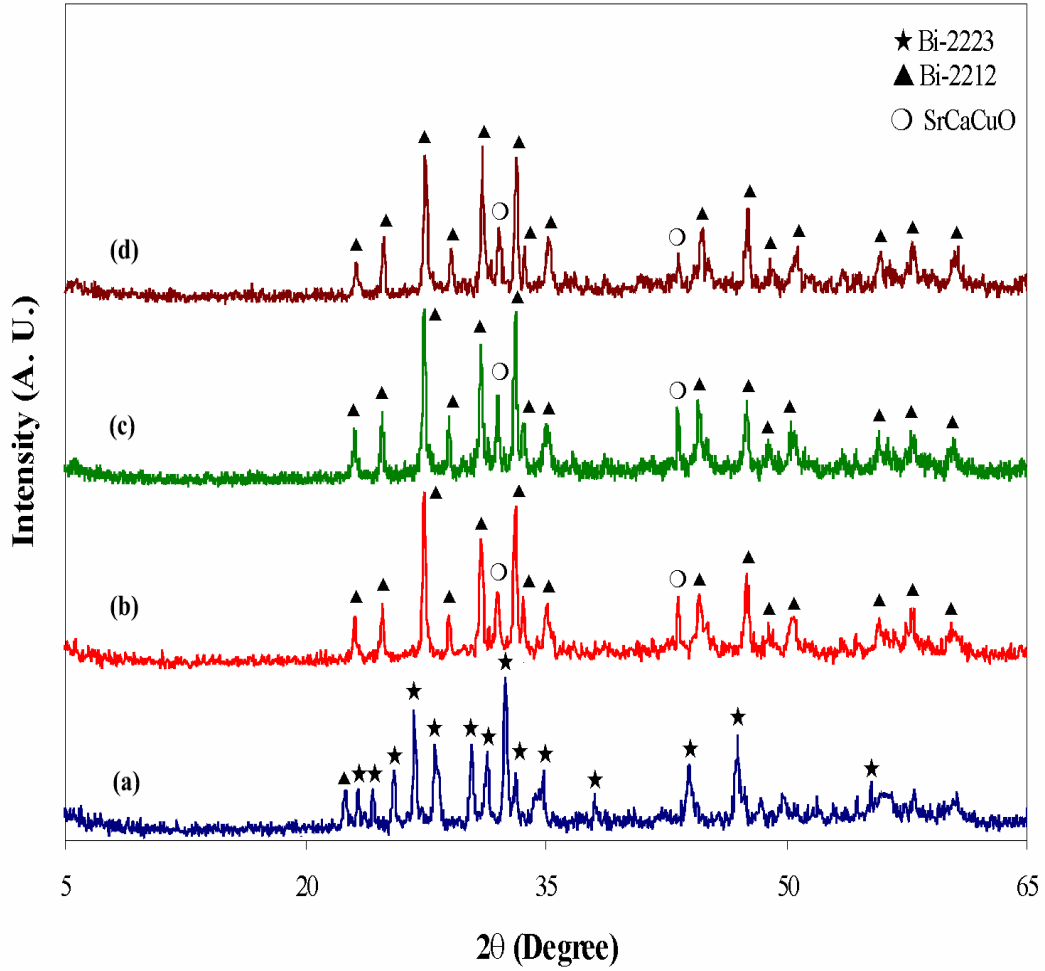
4.7. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin Termal İletkenlik $K(T)$ Sonuçları

Şekil 4.27, Nd örneklerine ait termal iletkenlik $K(T)$ 'nin sıcaklık bağımlılığını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi $T > T_C$ durumlarında sıcaklığın azalmasıyla birlikte $K(T)$ değerleri de azalmıştır. Bu durum metalik bir durumun göstergesidir. T_C değerinin hemen üzerinde ise keskin bir artış ve maksimum bir değer gözlenmektedir. Bu gözlemler, bu konuda daha önce yapılmış olan çalışmalarla uyum içerisindedir (Natividad, 2002). T_C 'nin altında $K(T)$ değerinde bir artış başlamadan önce, bir minimum görülmektedir. Bu özellik katkılı ve katkısız tüm yüksek sıcaklık süperiletken örneklerde görülen genel bir durumdur. Aslında bu minimumun süperiletken dalgalanmalardan kaynaklandığı akla yatkın bir sonuçtur. Diğer bir yandan T_C 'nin hemen altındaki maksimum tam olarak açıklanamamakla beraber ya elektronik yapıya bağlanabilir yada fonon saçılma mekanizmasıyla ilgilidir veya bunlardan her ikisi bu davranışa neden olabilir. Termal iletkenlik $K(T)$ 'nin büyüklüğü sistemdeki Nd konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir. Artan konsantrasyonla beraber, $K(T)$ azalır, ilgili pikte zayıflama ve daha düşük sıcaklıklara doğru kayma gözlenir. Bu, $K(T)$ için şiddetteki zayıflamanın nedeni olarak, Bi-2223 fazından Bi-2212 fazına geçiş neden olarak gösterilebilir. Ayrıca, kusurlardan fononların saçılması ve homojen olmayan bir şekilde oksijen dağılımı termal iletkenlik $K(T)$ 'deki azalmanın önemli nedenlerindendir.



Şekil 4.27. Termal iletkenlik sıcaklık eğrisi.

4.8. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin X-Işınları Difraksiyonu Sonuçları

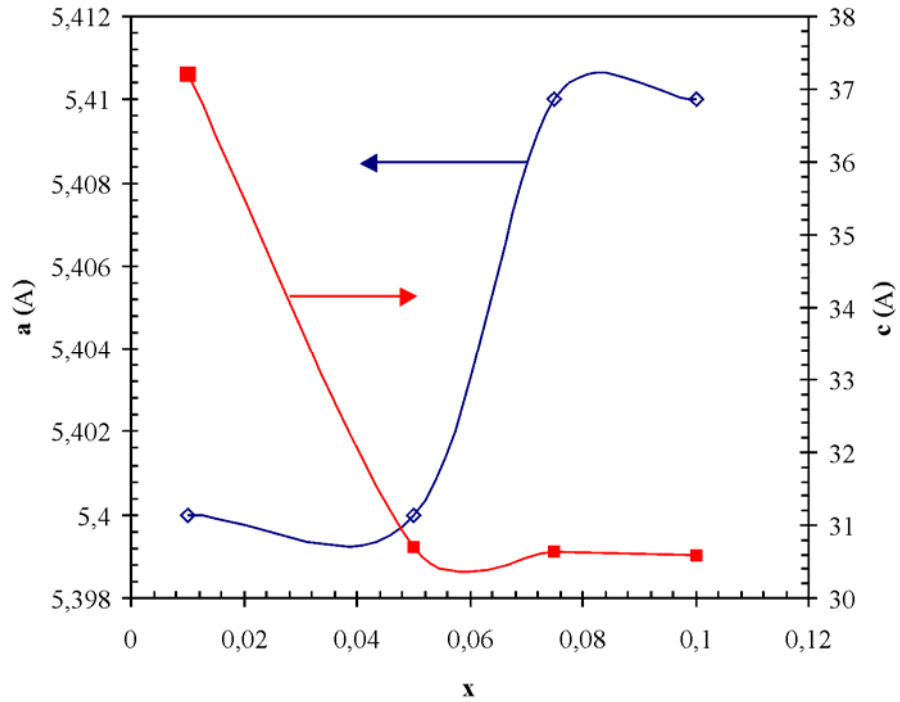


Şekil 4.28. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ cam-seramik sistemin XRD sonuçları.
a)x=0.01, b)x=0.05, c)x=0.075 ve d)x=0.1

Şekil 1 de, Gd katkılı BSCCO örneğinin XRD sonuçları görülmektedir. Şekil 4.28 (a)' da görüldüğü gibi x=0.01 örneğinin tamamen saf bir Bi-2223 fazında olduğu bulunmuştur. Gd katkılama miktarı artarken, ikincil faz olarak Bi-2223 fazı yok olurken Bi-2212 fazı dominant faz olarak görülür (Şekil 1b-d). X-ışını analizinde, SrCaCuO_y gibi safsızlık fazıda görülmüştür. Bi-2223 sistemine Gd katkılanmasının, faz kordinasyonunu bozarak, yapının çok fazlı, kompleks ve karmaşık bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir.

Çizelge 4.6. Cam-seramik örneklerinin yapısal ve elektriksel özellikleri.

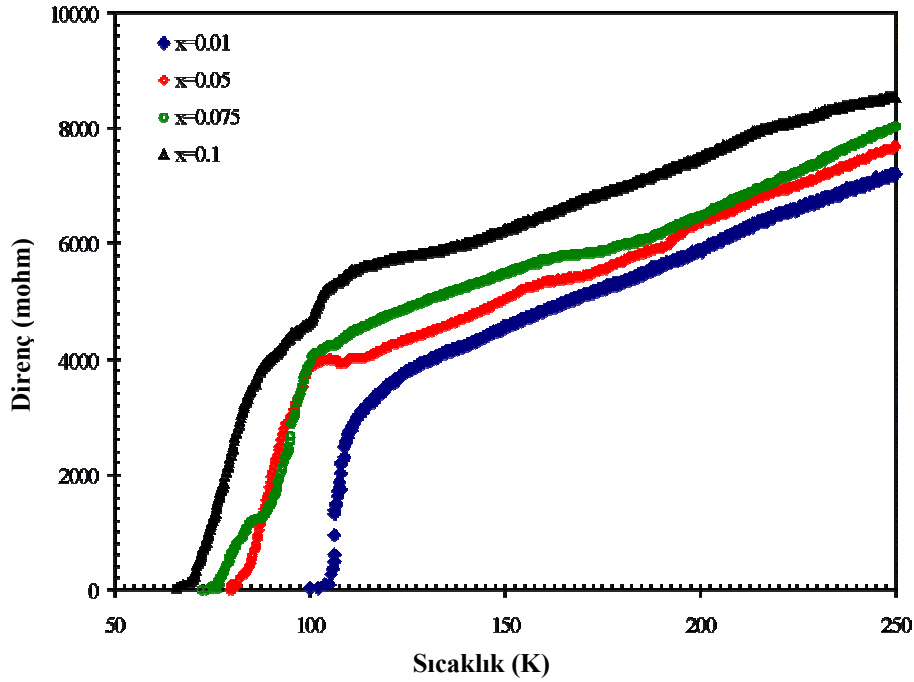
Malzeme X	Isı Davranışı			Birim Hücre Parametreleri			Elektrisel özellikler			
	Atmosfer	Sıcaklık (°C)	Zaman h	Simetri	a(=b) (Å)	c (Å)	T_c (K)	T_0 (K)	ΔT (K)	Hole sayısı, p
0.010	O ₂	840	120	Tetragonal	5.40	37.20	110	104	6	0.160
0.050	O ₂	840	120	Tetragonal	5.40	30.70	102	80	22	0.103
0.075	O ₂	840	120	Tetragonal	5.41	30.64	101	77	24	0.100
0.100	O ₂	840	120	Tetragonal	5.41	30.60	100	67	33	0.091



Şekil 4.29. Birim hücre parametrelerinin konsantrasyonla (x) değişimi.

Örneklerin hesaplanan birim hücre parametreleri Çizelge 4.6' da, birim hücre parametrelerinin konsantrasyonla (x) değişimi, Şekil 4.29'da verilmektedir. Tüm örnekler'in kristal yapısının Tetragonal olduğu saptanmıştır. Gd konsantrasyonunun artmasıyla a-ekseninde bir artış ve c- ekseninde ise bir azalma elde edilmiştir. Birim hücre parametrelerinin değişmesinin nedeni olarak, Gd iyonlarının Bi yerlerini işgal etmek yerine, birim hücrede ara yerleri işgal ettiği düşünülmektedir. Bu davranışın da, band yapısında bir bozukluğa ve birim hücre boyutlarında bir değişime yol açtığını söyleyebiliriz.. Yine XRD desenlerinde görüldüğü gibi pikler $2\theta = 20^{\circ} - 40^{\circ}$ aralığında yoğunlaşmıştır.

4.9. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğine Ait Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.30. Örneklerin sıcaklığa karşı elektriksel direnç grafiği (Coşkun A, 2004).

Şekil 4.30' da örneklerin elektriksel direncinin sıcaklığa bağlılığı gösterilmiştir. Elde edilen kritik sıcaklık değerleri Çizelge 4.6.' da listelenmiştir. $x=0.01$ örneğinde, oda sıcaklığından süperiletkenlik geçiş sıcaklığı T_C ' ye düşerken, iyi bilinen metalik davranış gözlenmiştir. Burada, süperiletkenliğin ilk başladığı sıcaklık T_C ve direncin sıfır olduğu ve süperiletkenliğin tamamlandığı sıcaklık T_O olmak üzere, iki kritik sıcaklık tanımlıyoruz.. $x=0.01$ örneği için T_C ve T_O değerlerinin, sırasıyla 110 ± 0.1 ve 104 ± 0.1 K olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, $x=0.01$ örneğinin tek bir Bi-2223 fazına sahip olduğunu açıkça göstermektedir. $x=0.05$ konsantrasyonlu örneğin normal durum direnç değerinin $x=0.01$ konsantrasyonlu örneğinki gibi olduğu ancak, metalik davranışın yanısıra kararsız bir direnç davranışı da sergilediği gözlenmiştir. Bu kararsız davranışın,

BSCCO sistemi içerisinde magnetik Gd iyonlarının katkılanması sonucunda kısa erimli düzeneğin bozulması sonucunda ortaya çıktığı kanısındayız. $x=0.05$ örneği için T_C ve T_0 değerlerinin, sırasıyla 102 ± 0.1 K ve 80 ± 0.1 K olduğu bulunmuştur.

$x=0.075$ katkılı örneği, $T_C=101$ K' e kadar metalik bir davranış ve hemen ardından kademeli geçiş yaptığı gözlemlendi. 101 K ve 88 K deki geçişler, örnekte Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının birlikte olduğunu, XRD sonuçlarının tersine Bi-2212 fazının baskın olduğunu işaret etmektedir. Bu örnek için T_0 değerinin 77 ± 0.1 K olduğu bulunmuştur.

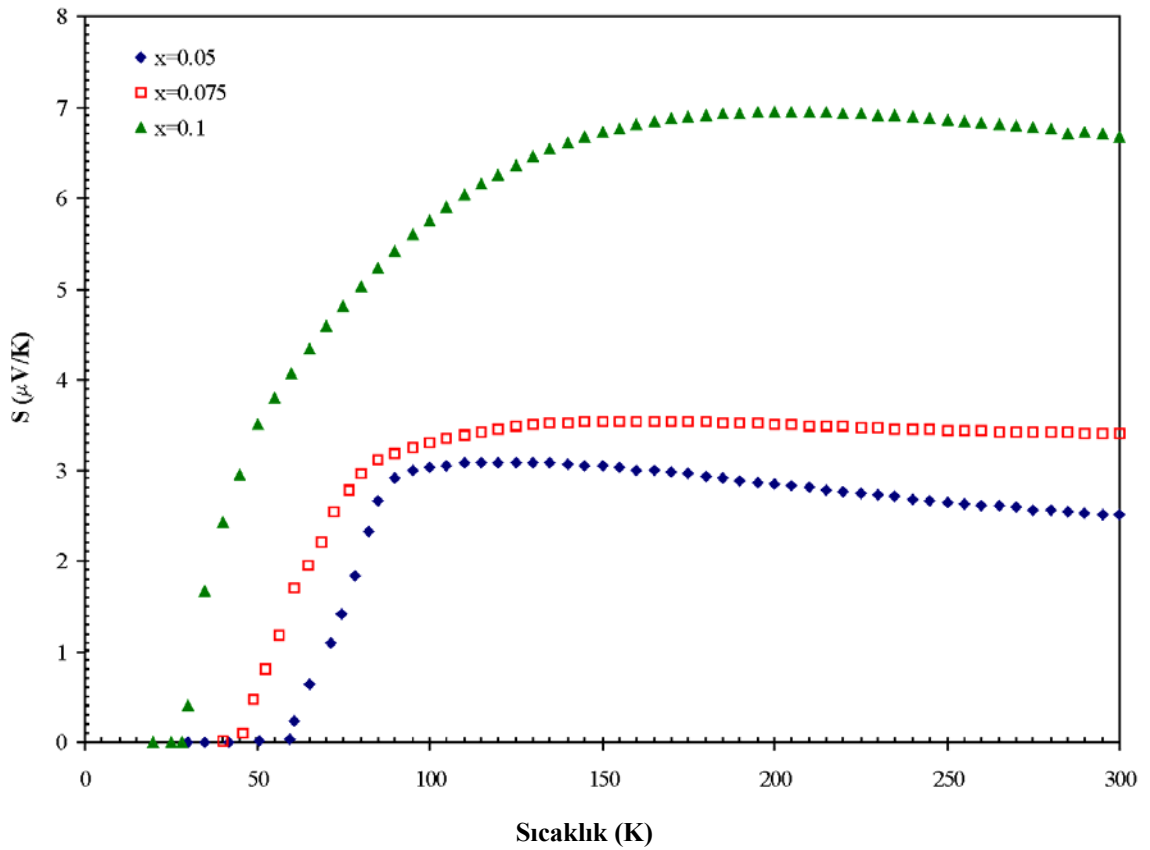
Gd konsantrasyonu $x=0.1$ değerine artırıldığında, malzemenin hala metalik bir durum sergilediği iki adımlı geçişin sırasıyla 100 K ve 95 K'de olduğu, uzun bir azalma sürecinden sonra T_0 değerinin ise 67 ± 0.1 K olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak, normal durum direnç değerlerindeki artıştan ayrı olarak, artan Gd konsantrasyonu BSCCO sisteminde elektriksel özelliklerin bastırıldığı gözlemlenmiştir. Safzlık fazlarının büyümesi, safsızlıklar arasındaki zayıf etkileşim, güçlü BSCCO bölgeleri, ve BSCCO yapısında artan Gd konsantrasyonu yapısal bozulmaların, normal durum direnç değerlerinde bir artışın, T_C ve T_0 değerlerinde bir azalmanın sebebi olabileceğine inanıyoruz. Bu değişimlerin açıklamasına diğer bir yaklaşım ise deşik (hole) oluşma mekanizması olabilir.

HT_C süperiletken malzemelerde Cu atomu başına hole konsantrasyonu p , denklem 1.7. bağıntısından yararlanarak hesaplanabilir (Presland ve ark.). Burada, Bi-2212 fazı için $T_C^{\max} = 90$ K ve Bi-2223 fazı için ise $T_C^{\max} = 110$ K olarak alınır. Denklem 1.7. bağıntısı, HT_C süperiletkenlerine birçok araştırma grubu tarafından başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Hesaplanan p değerleri Çizelge 4.6.' da verilmektedir. Bi yerine Gd katkılanması, hole konsantrasyonunda açıkça bir azalmaya sebep olmuştur. O_2 atmosferi altında sinterleme ve katkılanmayla gelen fazlalık elektronları, hareketli hollerin hızla doldurulması beklenmektedir. Böylece örneklerin normal durum direnç değerinde bir artış ve süperiletkenlik geçiş sıcaklığı T_C 'deki bir azalma oluşur. Bu durumun nedeni diğer araştırma grupları tarafından da rapor edilen hole doluluk mekanizmasına bağlanabilir.

4.10. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğine Ait Termoelektrik Güç $S(T)$ Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.31, optimum şartlar altında ısıtılma işlem görmüş Gd katkılı örneklerin termoelektrik gücünün $S(T)$ sıcaklığa bağlı olarak değişimini göstermektedir. $x=0.05$ örneğin S değerlerinin çalışılan tüm sıcaklık aralığında küçük ve pozitif olduğu bulunmuştur. S - değerleri, azalan sıcaklıkla neredeyse lineer bir şekilde artar ve yaklaşık 100K’de bir maksimuma ulaşır. Sonra, değerler hızlı bir şekilde azalır ve beklenildiği gibi 60K’de sıfıra düşer. Çünkü termoelektrik güç süperiletken fazda sıfıra gitmelidir. Yüksek sıcaklıklarda (300-100K sıcaklık aralığında) termoelektrik güç, $-0,0027 \mu\text{V/K}^{-2}$ değerli negatif bir eğime (dS/dT) sahiptir.



Şekil 4.31. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ cam-seramik süperiletkeni için termoelektrik gücün sıcaklıkla değişimi.

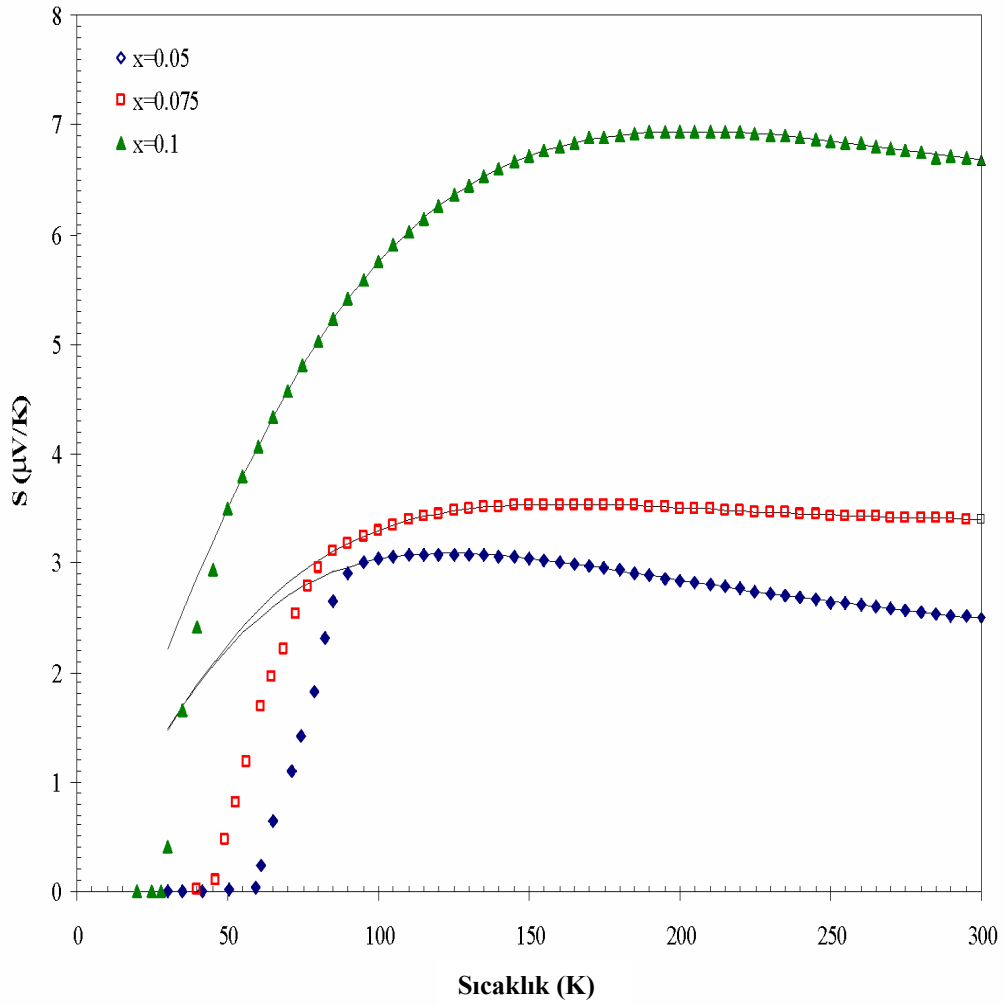
Şekil 4.31’den görüldüğü gibi S' nin büyüklüğü artan Gd miktarıyla artar. $x=0.075$ örneği için S' nin yine pozitif olduğu sıcaklık 300K’ den 100K’ e düşerken neredeyse sabit kaldığı ve 45K’ de yavaşça sıfır değerine düştüğü görülür. $x=0.1$ örneği için S , pozitif ve diğer örneklerdeki S değerlerinden biraz daha büyüktür. S , 170K civarında bir maksimumdan geçerek 30K’ de sıfır değerine düşer.

Sonuç olarak, Gd katkılanmış tüm örnekler hole benzeri iletimi gösteren pozitif S - değerleri gösterir. Diğer bir deyişle örneklerdeki çoğunluk yük taşıyıcıları hollerdir. Örneklerin pozitif S değerlerinin, hem Bi-2223 hem de Bi-2212 fazlarının oluşumuna katkıda bulunduğu inancındayız. Bununla birlikte, en yüksek Gd konsantrasyon durumunda ($x=0.1$) S' nin büyüklüğündeki artış daha düzgün bir şekildedir. S' nin büyüklüğündeki artışın hole konsantrasyonunda bir azalmaya nedendir. Bundan başka, örneklerin S -değerleri, öncelikle 300K’ den itibaren sıcaklığın azalmasıyla artarken, örneğin T_C sıcaklıklarının üstünde yada yakınında maksimumdan geçer, sonra sıfır değerine doğru azalır. Artan Gd konsantrasyonu maksimum noktalar yüksek sıcaklıklara doğru kayar. Böylece, maksimum noktaların yüksek sıcaklıklara doğru kayması taşıyıcı hole konsantrasyonunda bir azalma olduğunu göstermektedir.

HT_C sistemlerinin termoelektrik güç sonuçlarını açıklamak için, birkaç model önerilmiştir. HT_C sisteminde Sr-O ve Ca-O gibi tabakalar yük depolama blokları olarak davranırken, HT_C BSCCO sisteminde Bi-O ve Cu-O tabakaları iletimden sorumludur. $S(T)$ verilerimizi analiz etmek için, “Lineer T- terimli iki band modeli” ve “Xin iki band modeli” isimli temel iki-band modellerini kullandık. Diğerleri, bir bant modeline uygun olarak geliştirildiği için termoelektrik güç analizlerimizde kullanmayı uygun görmedik.

a) Linear T-terimli İki Band Modeli

Denklem (1.9) yardımıyla S' nin en uygun değerleri, Şekil 4.32' de görüldüğü gibi sürekli çizgi olarak elde edilmiştir. Hesaplanan A , B , α , (E_0-E_F) ve Γ parametreleri Çizelge 4.7' de listelenmiştir.

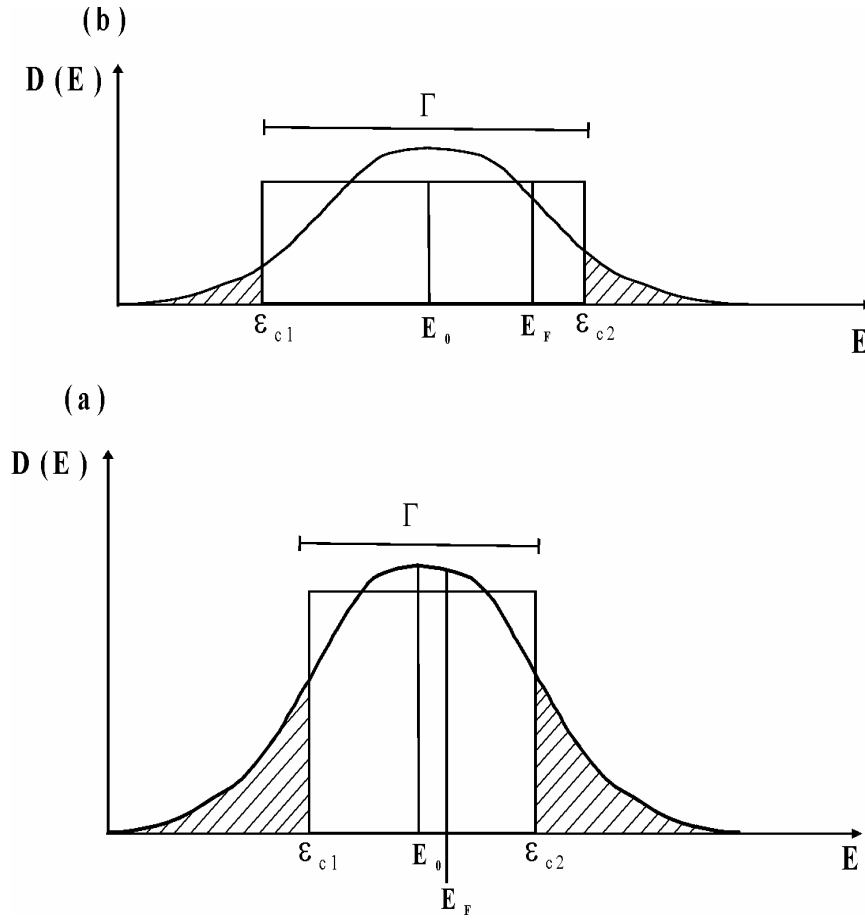


Şekil 4.23. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ cam-seramik superiletken sistemi için denklem (1.9.) kullanılarak iki band modeline göre hesaplanan Termoelektrik güç $S(T)$ değerlerinin, deneysel değerlerle karşılaştırılması. Sürekli çizgiler modelden elde edilen sonuçları göstermektedir.

Çizelge 4.7. Denklem 1.9 kullanılarak elde edilen A , B ve α ile türetilmiş E_0-E_F ve Γ Değerleri.

X-değeri	A (μV)	B (K)	α ($\mu\text{V}/\text{K}^2$)	E_0-E_F (K)	Γ (K)
0.050	636.4	112.1	0.0021	3.70	203.29
0.075	718.2	123.4	0.0045	4.18	223.78
0.100	2043.7	170.3	0.0051	11.88	308.66

Deneysel veriler, özellikle ilgili pik sıcaklıklarının üzerinde tüm örnekler için, denklem (1.9)' a göre hesaplanan değerlerle çok iyi uyum içerisinde. Artan Gd miktarıyla tüm parametre değerlerinde sistematik bir artış vardır. Rezonans genişlik değeri Γ , artan katkı miktarıyla artar. Gd katkı miktarının artmasıyla hole konsantrasyonu azalırken, (E_0-E_F) değerinin arttığı görülmektedir. Artan hole konsantrasyonu göreceli olarak band tepesinde Fermi enerjisinin azalması beklenir. Eğer E_0 ' ın konumda sabit olduğu düşünülürse, elde ettiğimiz sonuçlara göre, E_F artan hole konsantrasyonu artmaktadır. Katkılama artarken, Fermi enerjisi civarında durum yoğunluğunun uygun bir gelişimi için şematik bir grafik, Şekil 4.33' de gösterilmiştir.



Şekil 4.33. a) katkısız ve b) Gd katkılı örnekler için, iletim bandının elektronik durum yoğunluğunun $D(E)$ grafiği. Model dikdörtgensel band ile gösterilmektedir.

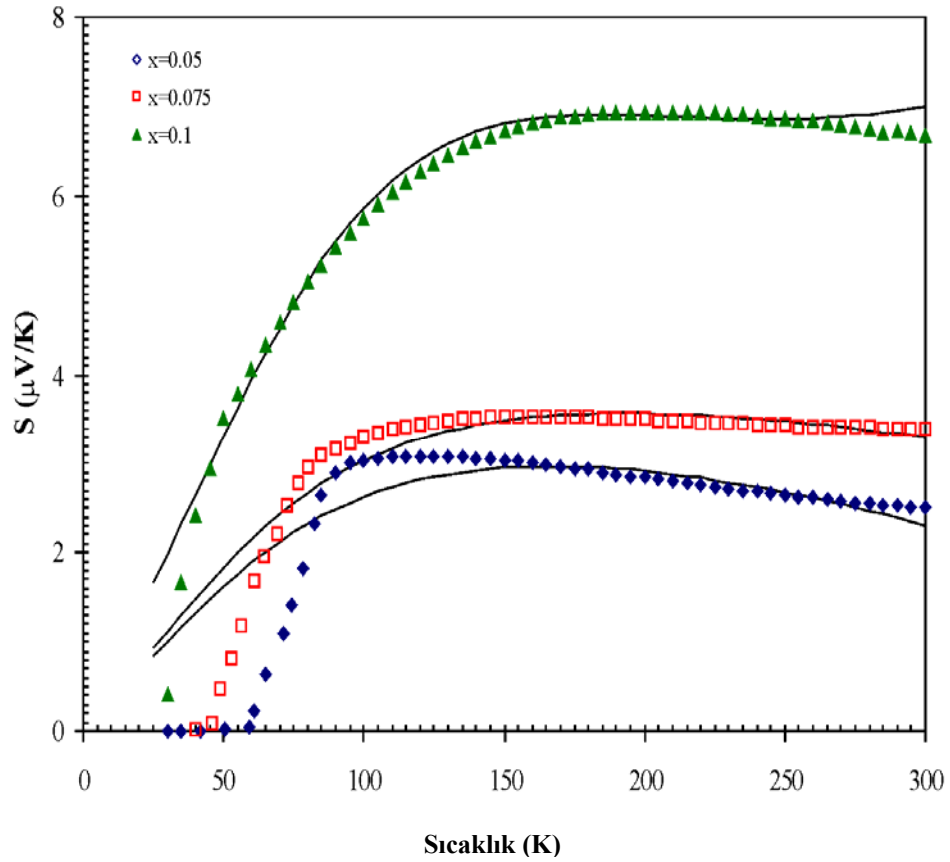
Durum yoğunluğu, Γ genişlikli dikdörtgensel bir band ile modellenebilir. Dikdörtgensel band yaklaşımı band kuyruğunda lokalize olmuş durumlarda ihmal edilir. Azalan hole konsantrasyonu, Fermi enerjisini bandın daha üst köşesi yönüne doğru hareket ettirmektedir. Yani, Fermi enerji seviyesi, E_0 ' a yakın bir konumdan, bandın ucuna doğru kaymaktadır.

b) Xin İki Bant Modeli

Bu model yardımıyla elde edilen veriler Çizelge 4.8’ de, grafik ise Şekil 4.34’ de sürekli çizgi olarak verilmiştir. Bu modelde elektron ve hol iletkenliği arasında $\sigma^+ \gg \sigma^-$ şartında termo elektrik güç denklem 1.11. ile verilmektedir.

Çizelge 4.8. Denklem 1.11 kullanılarak elde edilen D , E , λ ve F ile, türetilmiş E_g değerleri.

X-değeri	D ($\mu\text{V/K}^2$)	E ($\mu\text{V/K}^2$)	F ($\mu\text{V/K}^2$)	λ (K)	E_g (eV)
0.050	0.0335	-0.0113	-0.0470	231	0.040
0.075	0.0374	-0.0258	-0.0429	279	0.050
0.10	0.0664	-0.1242	-0.0011	422	0.073



Şekil 4.34. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ cam-seramik süperiletken sistemi için denklem (1.11) kullanılarak hesaplanan Termoelektrik güç $S(T)$ değerlerinin, deneysel değerlerle karşılaştırılması. Uygun değerler düz çizgilerle gösterilmektedir.

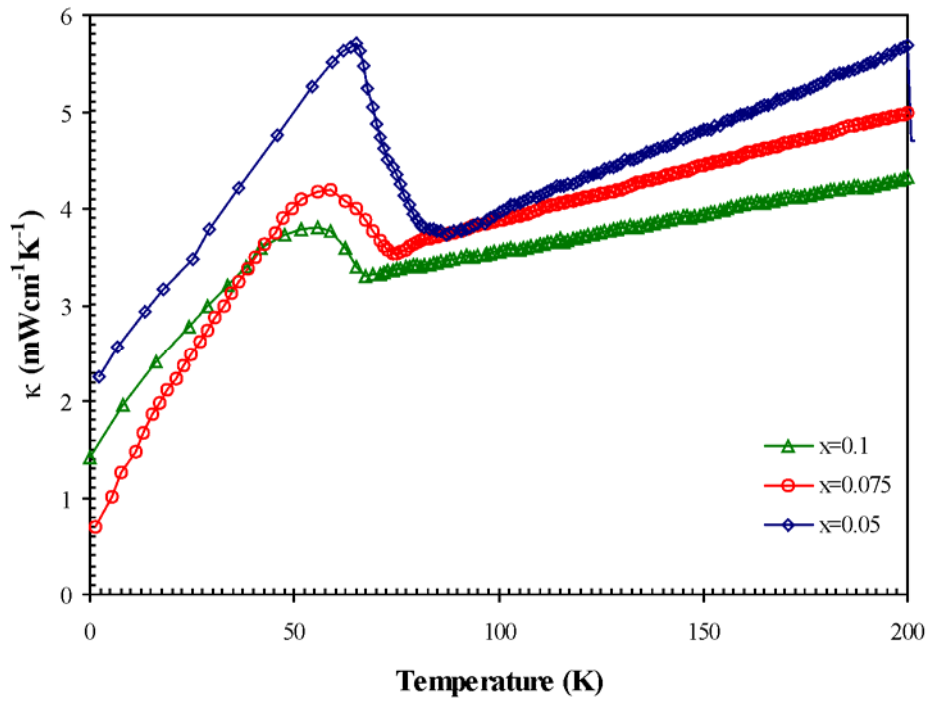
Şekilden, 150K'nin altında, $x=0.05$ ve $x=0.075$ örnekleri için deneysel verilerden bir sapmanın olduğu, öte yandan $x=0.1$ örneğinde modelden elde edilen değerlerin deneysel verilerle oldukça iyi bir şekilde uyduğu görülmektedir. Cu-O düzlemlerindeki hareketli hollerin katkısıyla ilgili olan D parametresi, beklentimizin aksine, artan x ile Cu-O düzlemlerinde hareketli hollerin sayısında artış olduğu anlamına gelen bir artış gösterir. Bi-O bandı ve iletim bandı arasında enerji band aralığı ile ilgili λ parametresi, artan Gd miktarıyla da artar. $\lambda=E_C/k_B$ ve $E_C=E_g/2$ bağıntılarını kullanarak, enerji aralık değerleri hesaplanıp, Çizelge 4.8' de listelenmiştir. Artan Gd miktarıyla E_g değerlerinin arttığı görülmüştür. Bunun

nedenlerinden biri, örneklerdeki safsızlık konsantrasyonunun artışı olabilir. Diğer bir sebep, hem katkı hemde ısıtma işlemi süresince Bi-O tabakaları içerisine fazladan oksijen atomlarının girmesi olabilir.

X'in iki-band modeli, Lineer T- terimli iki band modeliyle kıyaslandığında, verilerimizi daha iyi bir şekilde açıklayamamaktadır.

4.11. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğine Ait Isısal İletkenlik $\kappa(T)$

Sonuçları



Şekil 4.35. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ cam-seramik süperiletkenliği için termal iletkenliğin κ , sıcaklığa bağılılığı.

Şekil 4.35' de örneklerin ısısal iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir. $T > T_C$ (metalik durum) sıcaklık aralığında ısısal iletkenlik azalan sıcaklıkla lineer bir şekilde azalmaktadır. T_C 'nin altında keskin bir şekilde yükselir ve bir maksimum oluşur. T_C sıcaklığının üzerinde, artışın başlamasının hemen öncesinde, küçük bir minimum gözlenmiştir. Böyle bir özellik daha önce yapılan

katkılı ve katkısız HT_c sistemlerinde de gözlenmiştir. Bu minimumun oluşmasının nedeni olarak süperiletkenlikte dalgalanma oluşması düşünülebilir. Diğer taraftan, T_c sıcaklığının hemen altında gözlenen maksimumun nedeni hala tam olarak açıklanamamıştır.

Böyle bir davranışa, ya elektronik bir katkı, ya fonon saçılma mekanizmasındaki bir azalış yada her ikisi sebep olabilir. Son zamanlarda bununla birlikte ortaya çıkan benzer sonuçlarda, iletkenlikteki artışın, quasi-parçacık katkısıyla bunların ortalama serbest yollarında ortaya çıkan artışın neden olduğu da rapor edilmiştir.

Isısal iletkenliğin büyüklüğü, sistemdeki Gd konsantrasyonundan etkilenmektedir. Artan Gd miktarıyla iletkenlik azalır ve değeri zayıflar ve maksimum değer daha düşük sıcaklıklara doğru kayar. Isısal iletkenlik pikindeki zayıflama, Bi-2223 fazından, Bi-2212 fazına geçişinden dolayıdır. Buna ek olarak boşluklar, ara yüzeyler ve tanecik sınırları gibi kusurlardan fonon saçılmaları ile homojen olmayan oksijen miktarında ısısal iletkenliğin azalmasına önemli bir etkisi olabilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

BSCCO sisteminde $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ (0.025; 0.050; 0.075; 0.1) kompozisyonu eritme-döküm yöntemi kullanılarak elde edilen numuneler 170 saatlik sürelerde ısıtılma işlemine tabi tutularak, ve $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ (0.01; 0.050; 0.075; 0.1) örneği için cam-seramik yöntemi kullanarak seramik süperiletken numuneler elde edildi. Hazırlanan katkısız ve Nd katkılı örneklerin optimum tavlama sıcaklığı ve tavlama süresi araştırıldı. Numunelerin analizi için direnç ölçümleri, XRD desenleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri, sıfır alan soğutmalı magnetik ölçümler ve kritik akım yoğunluğu çalışmaları ile termoelektrik güç ve termal iletkenlik ölçümleri yapıldı. Elde edilen deneysel sonuçlar yorumlandı ve özellikle termal ölçümler değişik modellerle kıyaslandı.

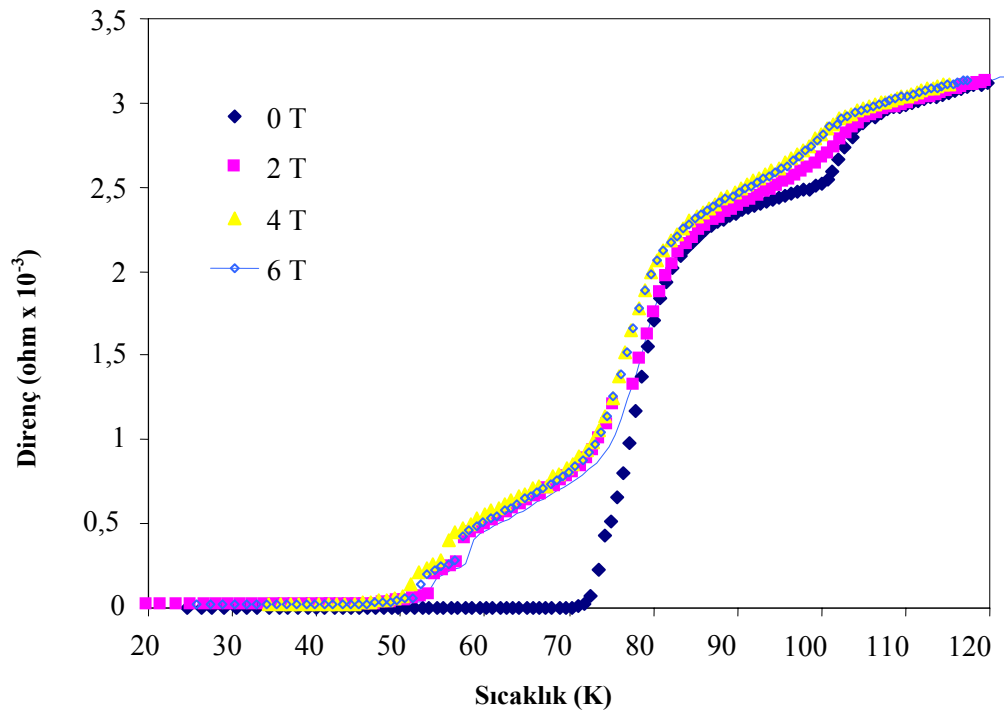
5.1.1. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin R-T Ölçüm Sonuçları

$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ kompozisyonuna ait numunelerin dört-nokta yöntemi kullanılarak yapılan direnç ölçüm sonuçlarına bakıldığında, numunelerde $x = 0.025; 0.050; 0.075; 0.1$ değerleri için elde edilen kompozisyonlarda Nd katkı miktarı arttıkça direnç değerinin arttığı gözlenmiştir. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ kompozisyonuna ait özellikle x değerinin 0.075 ve 0.10 olduğu durumlarda numunenin yarıiletken özelliği gösterdiği bulunmuştur. Bu sonuçları Şekil 5.1'deki eğrilerde görmek mümkündür. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ sistemine Nd katkılanması $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ kompozisyonunun sıfır direnç sıcaklığının azalmasına neden olmuştur. Ölçümler sonucunda yetersiz difüzyon sonucu elektriksel süperiletimi destekleyici fazların yapıda olmayışı elde edilen seramik süperiletken malzemenin elektriksel iletimini de doğrudan etkilemiştir. Yapıda elektriksel koordinasyonun bozulduğu durumlarda ideal yarıiletken durumlara bile rastlanmıştır. Tüm bunlardan şu sonuçlar çıkartılabilir:

-İdeal kompozisyon dışına çıkılmamalı ki elektriksel koordinasyon sağlansın, yani Nd katkısı süperiletkenliği olumsuz yönde etkilemektedir.

- İdeal ısıt işlemler takip edilmeli ki homojen difüzyon gerçekleşsin ve numune tek fazlı sisteme ulaşabilsin.

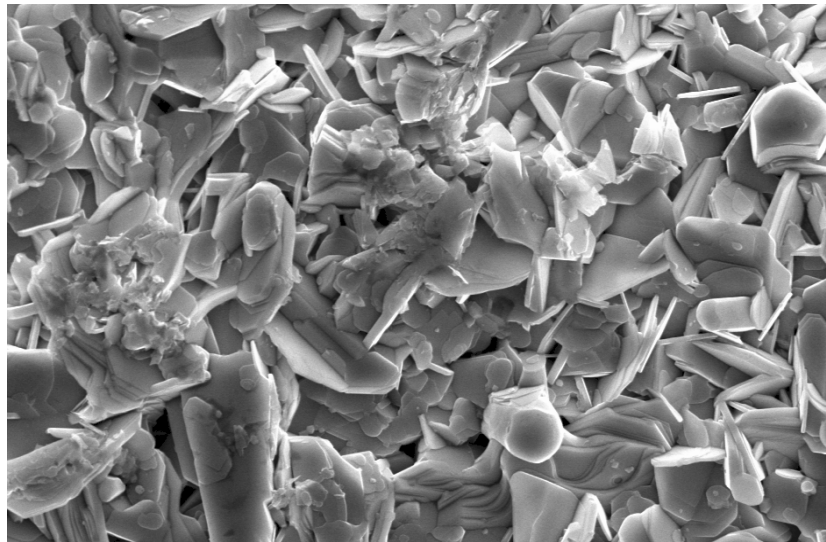
- Ara öğütmenin örneklerin yüksek geçiş sıcaklığına sahip olmasında önemli etkisi olmuştur.



Şekil 5.1. $x=0.1$ (Nd5 örneği) konsantrasyonlu $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi.

5.1.2. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

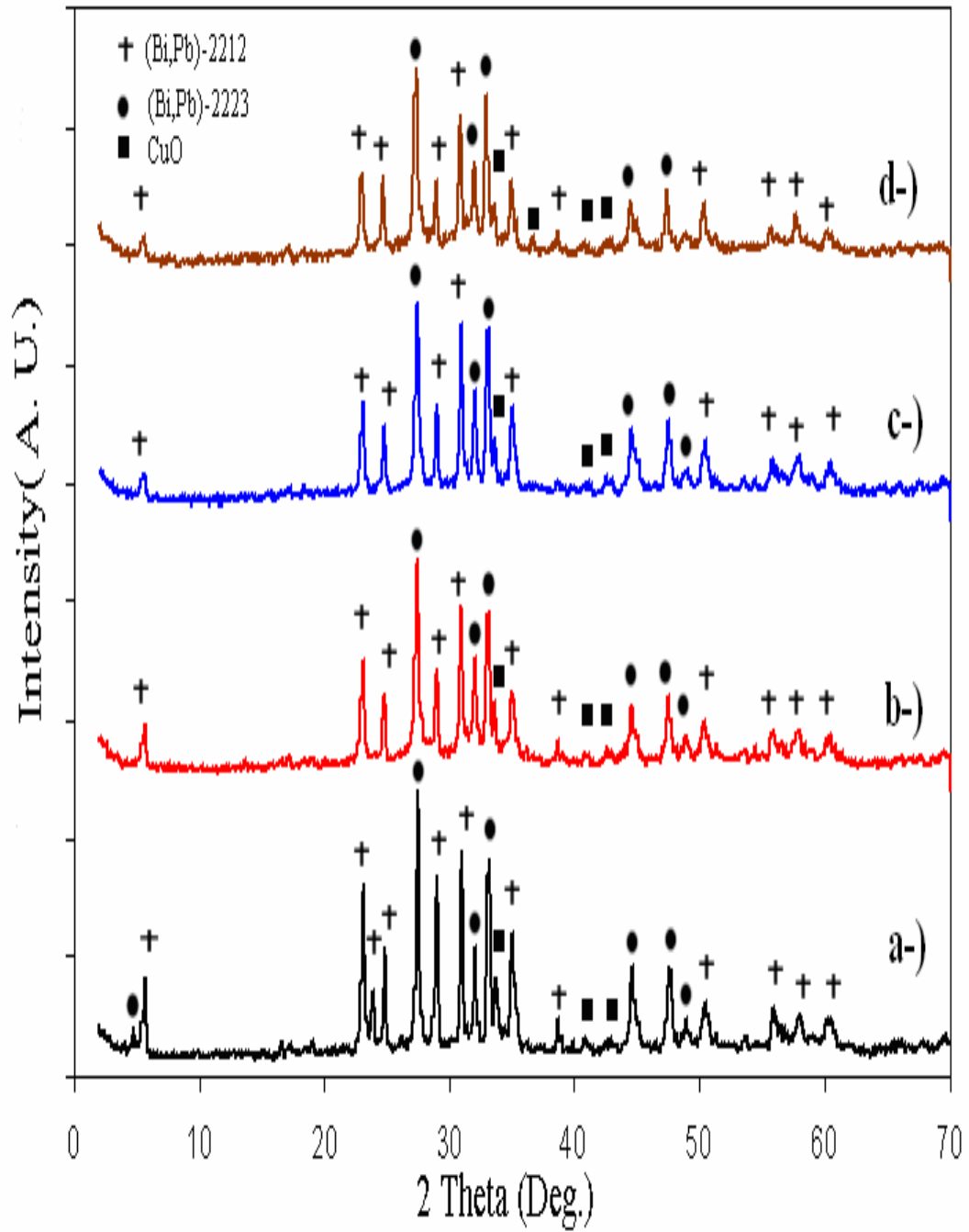
$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ kompozisyonu için düşünülen $x=0.025; 0.050; 0.075; 0.1$ oranındaki Nd katkı miktarları x değerinin artmasıyla mikro yapı üzerinde olumsuz etkiler göstermeye başlamıştır. Özellikle $x=0.075$ ve 0.10 oranında olan Nd katkısı için çok belirgin bir biçimde değişme oluşmuştur. Katkısız $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ ve Nd katkılı $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ süperiletken örneklerine ait bir önceki bölümde verilen SEM fotoğraflarından da anlaşılabileceği gibi (Şekil 5.2) yapının tabakalı biçimde olduğu gözlenmiştir. Katkısız $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ örnek, daha homojen, az miktarda poroziteye sahip ve aynı zamanda yapraksı yapı içermektedir. Katkılı $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ kompozisyonunda ise homojenliğin biraz bozulduğu, bazı tanelerin büyüdüğü ve iğnemsî bir yapının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, porozitenin çoğaldığı ve süperiletken tanelerin birbirlerinden koptuğu da görülmektedir. Sonuç olarak, $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ kompozisyonundaki Nd katkı miktarının artması sonucunda, bu örneğin süperiletkenlik özelliklerinin daha da bozulacağı görülmektedir. Dolayısıyla katkı maddesi Nd, BSCCO sisteminde $n=3$ fazının oluşmasını olumsuz yönde etkileyen bir etken olarak görülmüştür.



Şekil 5.2. Nd5 örneğinin SEM fotoğrafı (20 kV, X2000, 10µm).

5.1.3. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin X-ışınları Difraksiyonu Analizi**Sonuçları**

$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ kompozisyonuna ait tüm numunelerin ısıtılma işlemi görmemiş halleri cam durumundadır. XRD difraktogramlarına bakılarak bu numunelerin cam olup olmadıkları belirlenmektedir. Atomların dizilişinden dolayı XRD difraktogramlarında $2\theta=30^\circ$ civarında geniş bir pikin meydana gelmesi bu numunelerin cam olduğunu göstermektedir. Bu tez kapsamında Nd katkılı kompozisyonlara ait XRD desenleri incelendi ve yapılan Nd katkısının kristalleşme üzerine olan etkileri araştırıldı. Katkısız numunelerin hemen hepsinde yüksek sıcaklık fazına rastlanılmıştır. Katkısız $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ örneğinde safsızlık fazı hemen hemen yok denecek miktardadır (Ekicibil, 2005). Nd katkılı, $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ kompozisyonunda artan Nd miktarıyla beraber, hemen hemen düşük sıcaklık fazı sisteme hakim olup yer yer safsızlık fazları da görülmüştür (Şekil 5.3). Sonuç olarak, XRD analizi sonucuna bakılarak Nd katkısıyla birlikte yüksek sıcaklık fazından (2223) düşük sıcaklık fazına (2212) doğru bir geçişin var olduğu söylenebilir.



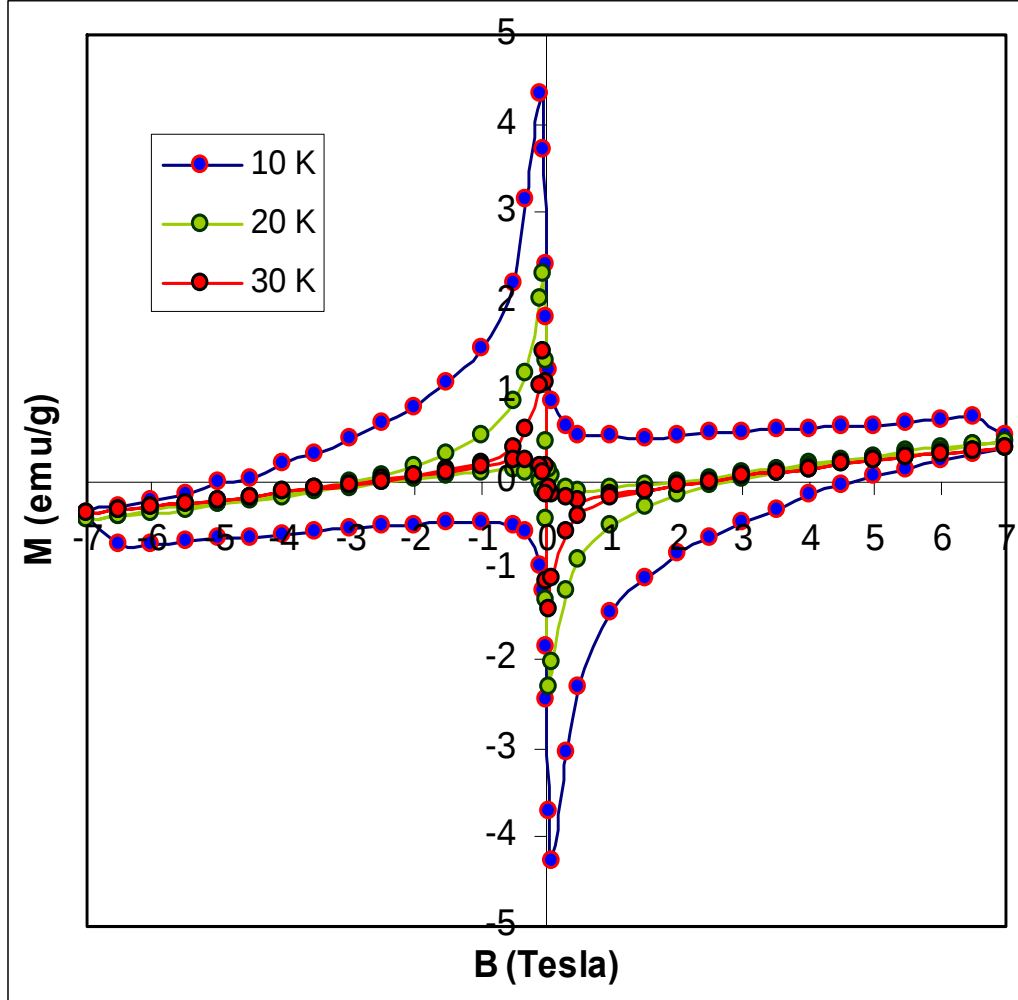
Şekil 5.3. a-) $x=0.025$, b-) $x=0.05$, c-) $x=0.075$ and d-) $x=0.1$ örneklerinin XRD sonuçları.

5.1.4. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin D.C. Magnetik Ölçüm Sonuçları

$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ kompozisyonunda hazırlanan bileşiğin 4.2, 10, 20 ve 30 ° K sıcaklıklarda yapılan magnetik ölçümlerinde uygulanan magnetik alan 0-7 Tesla' dır. Bu ölçümlerin sonucunda uygulanan magnetik alan ile $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ numunesine ait histerezis eğrilerinin davranışlarının nasıl değiştiğine dair detaylı bilgiler elde edilmiştir. Uygulanan 0-7 Tesla alanda histerezis eğrileri sıfır alan soğutmalı olarak elde edildi. Açıkça görüldü ki histerezis eğrilerinin alan boyutları, artan sıcaklık değerleriyle birlikte azalmaktadır. Bunun yanı sıra 2-7 Tesla arasında uygulanan H alanında M'nin alan bağımlılığının oldukça zayıf olduğu saptandı.

Şekil 5.4'de 10, 20 ve 30 K sıcaklık değerlerine ait histerezis eğrilerinin boyutlarında göze çarpan bu farklılıkları görmek mümkündür. Şekillerden de açıkça görüldüğü gibi, H_c kritik alandan daha bir büyük H alanının uygulanması örneğin içine akı çizgilerinin girmesine neden olur ve bunun histerezis eğrilerinin boyutlarında bir daralma meydana getirdiği sonucuna varıldı.

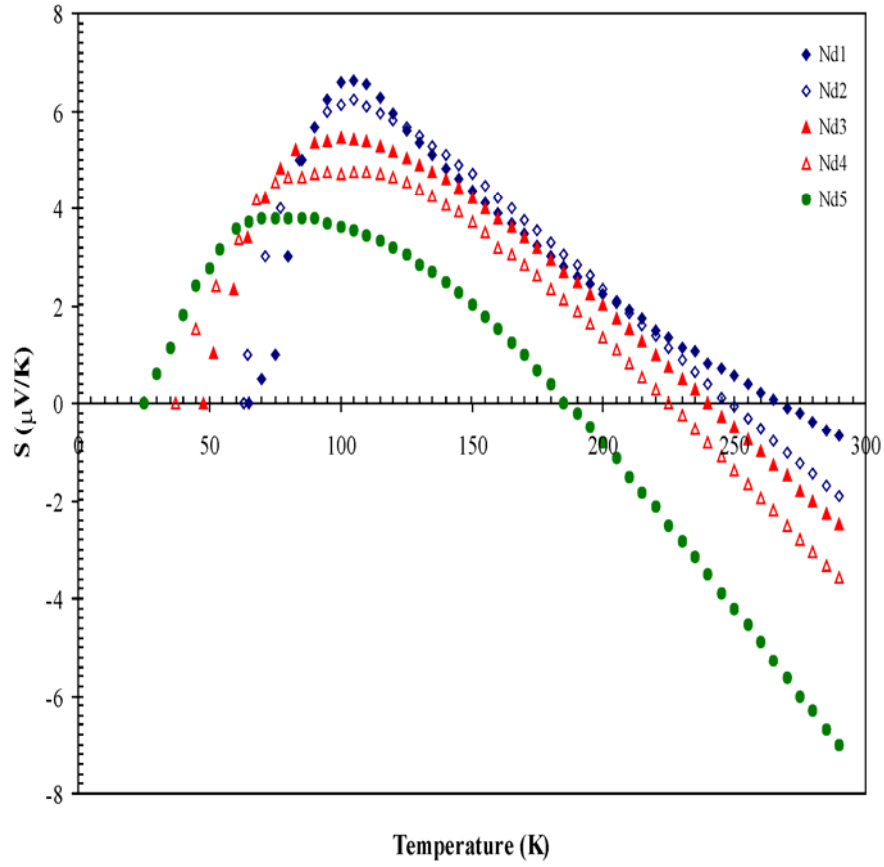
Kritik akım yoğunluğunu hesaplamak için Bean'ın kritik durum modelinden faydalanıldı. Bu modelde ΔM 'in önemi büyüktür. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerden çizilen eğriler gösterdi ki artan sıcaklık değeriyle birlikte kritik akım yoğunluğu J_c azalmaktadır. Kritik akım yoğunluğu J_c 'nin, güçlü sıcaklık bağımlılığının sistemdeki akı hareketlerinin ısı aktivitesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ sistemi için akı çivilenmesi oldukça önemli bir etkidir. Bunun yanı sıra, kritik akım yoğunluğu J_c tamamıyla süperiletken bir malzeme içerisindeki kusurlar ile ilişkilidir ve yüksek J_c değeri malzemelerdeki yüksek akı çivilenmesinin varlığını göstermektedir. Buradan da sistemdeki çivileme etkisi düşük sıcaklıklarda daha güçlü olduğu sonucunu çıkarabiliriz.



Şekil 5.4. Nd5 örneğine ait histerezis eğrisi.

5.2. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin Termoelektrik Güç $S(T)$ ve Termal İletkenlik Analizi Sonuçları

Nd katkılı $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ bileşiğine ait termoelektrik gücün $S(T)$ sıcaklık bağımlılığını, Şekil 5.5’de grafikten de görüldüğü gibi, negatif ve pozitif iki bölgeden oluşan eğri, $S(T)$ ’nin negatif ve pozitif işaretli oluşun bir göstergesidir. $S(T)$, oda sıcaklığından itibaren sıcaklığın azalmasıyla hemen hemen doğrusal olarak artmaktadır.



Şekil 5.5. Termoelektrik güç $S(T)$ 'nin sıcaklık ile değişimi.

Termoelektrik güç $S(T)$, kritik sıcaklık T_C civarında maksimum bir değer almakta ve daha sonra ise bu değer sıfıra doğru düşmektedir. Bununla birlikte, Nd katkılama miktarı arttıkça, sıfır değerine düşüş aralığı genişler. Bu durum ana malzemede katkı elementinin homojen olmayan bir şekilde dağılımı anlamına gelmektedir. Benzer durum tüm örneklerde gözlenmektedir.

Bahsedilen bu deneysel verilerden elde edilen grafikler, T teriminin eklendiği iki bant modeli ve Xin'in iki band modeliyle karşılaştırılmıştır. Bu modellerden hesaplama yoluyla elde edilen grafiklerin, deneysel verilerden elde edilen grafiklerle belirli bir sıcaklık değerine kadar uyum içerisinde olmuştur. Bu sıcaklık değerinden sonra grafiklerde sapma oluşmuştur. Buradan da anlaşıldığı üzere bu modeller açıkçası süperiletken malzemeler için termal teorisinin oluşmasına çok fazla yardımcı olamamaktadır.

Nd örneklerine ait termal iletkenlik $\kappa(T)$ 'nin sıcaklık bağımlılığındaki analizlerde; $T > T_C$ durumlarında, sıcaklığın azalmasıyla birlikte $\kappa(T)$ değerleri de azaldığı görülmüştür. Bu durum metalik bir durumun göstergesidir. Termal iletkenlik $\kappa(T)$ 'nin büyüklüğü sistemdeki Nd konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir. $\kappa(T)$ azalır ve ilgili pikte zayıflama ve artan Nd konsantrasyonu ile daha düşük sıcaklıklara doğru kayma gözlenir. Bu, $\kappa(T)$ için şiddetteki zayıflamanın nedeni olarak Bi-2223 fazından Bi-2212 fazına geçiş gösterilebilir.

5.3. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ Örneğinin Ölçüm Sonuçları

$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ cam-seramik örneklerin ($x=0.01, 0.05, 0.075$, ve 0.1), XRD, elektriksel direnç, termoelektrik güç ve termal iletkenlik ölçümleri 20-300K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Gd konsantrasyonu artırıldığında da, çok fazlı, karmaşık yapılar elde edilmiştir. XRD sonuçlarından, c- eksenini azalırken a- eksenin arttığını görmekteyiz. Bu da çok fazlı ve karmaşık yapıya doğru bir geçişi göstermektedir.

Direnç- sıcaklık eğrilerinden de, T_C ve T_0 değerlerinin azalmasını, Cu-O düzlemlerinde hole konsantrasyonunun azalmasına bağlamaktayız. Bir başka deyişle, sonuçlar Bi yerine Gd katkılanması Cu-O düzlemlerinde yük dengesini değiştirdiğini göstermektedir.

Termoelektrik güç ölçümlerinde ise, Bi-2223 örneklerine Gd katkılama ile pozitif değerler gösterdiği ve artan Gd konsantrasyonuyla büyüklüğünde bir artış olduğunu görmekteyiz. Yine Gd katkılı bu örnekler için yapılan termoelektrik güç ölçümleri, “Lineer T-terimli iki band modeli” ve Xin iki Band Modeli” olmak üzere iki farklı modelle sonuçlar analiz edildi. Xin iki Band Modeline göre, azalan Gd konsantrasyonu ile termoelektrik güç verilerinde ayrılmalar olduğunu gördük. Azalan katkılama miktarıyla Bi-O tabakaları içerisine giren oksijen atomlarının azalmasına bağlı olarak enerji band aralığının (E_g) azalmasının böyle bir ayrıma yol açabileceğine inanıyoruz. Xin iki Band Modeli ile karşılaştırıldığında, Lineer T-terimli İki Band Modeli kullanılarak hesaplanan sonuçlar T_C sıcaklığı altında deneysel termoelektrik güç sonuçlarıyla oldukça uyumludur. Bu model, azalan hole

konsantrasyonun Fermi enerji seviyesi bandın üst kısmına doğru hareket ettiğini göstermektedir.

Örneklerin termal iletkenliği kritik sıcaklıklarının hemen altında bir pik gösterir. Termal iletkenliğin büyüklüğü azalır ve artan Gd konsantrasyonuyla daha düşük sıcaklıklara doğru kayar. Böylece termal iletkenliğin hızlı artışı ve T_C sıcaklığının hemen altındaki pikin oluşumuna, süperiletkenlik durumunda quasi-parçacık ortalama serbest yolunun bir artışı ve ısı iletkenliğine quasi-parçacıkların katkısının artması gösterilebilir.

5.4. Öneriler

Eritme-döküm yöntemiyle üretilen $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ ve $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ süperiletken örneğine ait R-T, XRD, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), histeresis ve kritik akım yoğunluğu analizleri ile termal analizler kapsamında termoelektrik güç ile termal iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. D.C. magnetik ölçümleri kapsamında ise (sıfır alan soğutmalı), histeresis ölçümleri yapılmış, 4.2, 10, 20, 30 K sıcaklıklarda elde edilen eğriler birbirleriyle kıyaslanmıştır. Ayrıca bu eğrilerden elde edilen verilerden teorik olarak kritik akım yoğunluğu hesaplamaları yapılmıştır. Son yıllarda yüksek sıcaklık süperiletkenliği çalışan tüm araştırmacılar gibi bu tez kapsamında da katkılama miktarının örneklerin yapısı üzerindeki önemi ve etkisi araştırılmıştır. Nd katkılı örnekler üzerinde yapılan çalışmalar ilerletilerek $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ daha sonraki dönemlerde yine $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ süperiletken örneğine ait numunede oluşan kristal yapı hakkında daha ayrıntılı bilgi elde etmek için yüksek çözme gücüne sahip Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) analiz ile A.C. duygunluk gibi çalışmalar yapılabilir. Bu tez çalışması süresince analizini yapmış olduğumuz $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ ve $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ süperiletken numunelerimizin sertlik ve genleşme ölçümleri gibi nicelikleri de araştırılabilir. Ayrıca burada yapmış olduğumuz teorik kritik akım yoğunluğu hesaplamaları sonucunda elde etmiş olduğumuz eğrilerle kıyaslamak amacıyla deneysel kritik akım yoğunluğu ölçümlerini de yapmak mümkündür.

$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ ve $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ süperiletken numuneleri farklı gaz atmosferi altında yüksek basınçlarda sinterleme etkisi incelenebilir. Böylece numunemizin kristal yapısının oluşumu için optimum sinterleme süresi belirlenebilir. Çalışmamız esnasında eritme-döküm yöntemi ile ürettiğimiz bulk $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ ve $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ süperiletken numunelerimizi farklı teknikler kullanarak teknolojiye kullanılmaya elverişli ince ve kalın film üretimi gerçekleştirilebilir. Elde edilen bu numunelerin A.C. ve D.C. magnetik ölçümleri yapılarak, bulk olarak ürettiğimiz $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ ve $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ süperiletken numunelerimizin ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılabilir. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ süperiletken numunemiz çok kristalli bir yapıdadır. Süperiletken numuneler için tek kristal üretmek bizim laboratuvar şartlarında mümkün olmamıştır. Eğer polikristal yerine tek kristal olarak $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ ve $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ süperiletken numunesi üretilme imkanı bulunursa D.C ve özellikle A.C. magnetik ölçümlerinin sonuçlarının oldukça ilginç ve bir o kadar da güzel olacağı kanısındayız. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde ister faz dönüşümü isterse de iletim özelliklerini bu malzemelerde ki elektron-fonon etkileşimine ve fonon spektrumuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayıdır ki bu malzemelerin fonon spektrumlarının ve elektron-fonon etkileşmesinin incelenmesi zaruri bir ihtiyaçtır. Bundan dolayı ileri bir çalışma olarak fonon spektrumlarının belirlenmesi ve elektron-fonon etkileşim özelliklerinin ortaya çıkarılması ister teorik isterse de deneysel yöntemlerle incelenebilir.

KAYNAKLAR

- ADIGÜZEL, H. İ., 1995, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi.
- AKSAN, M.A., YAKINCI M.E., VE BALCI, Y., 2000, Supercond. Sci. Technol. 13, 955-963.
- A. RADHİKA DEVİ., V.SESHU BAI., P.V.PATANJALİ., R.PİNTO., H.HARİSH KUMART VE S.K.MALİK., 2000, Supercond. Sci. Technol.13, 935-939.
- ASADA, Y., MAEDA, H., VE OGAVA, K., 1988, Jpn. J. Appl. Phys. 27 L665.
- ABMAN, H., GUNTER, A. VE STAINMANN, B.,1990, Germany.
- ANDERSON, P.W. 1962, Phys. Rev. Lett.,9,309.
- BAKER, R.C., HURNG W.M., 1990, Appl. Phys. Lett. 54,371.
- BARDEEN, J., COOPER, L. N., ve SCHRIEFFER, J. R., 1957. Phys. Rev. 108 1175
- BALCI, Y., CEYLAN, M. ve YAKINCI M. E., 2001, II Ulusal Yüksek Süperiletkenler Sempozyumu, 10, 52-55.
- BALCI, Y., 1997, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi.
- BHORGAVA, A., ARUN, K., VARSHENYA, K., 1991 Matt. Letter, 11,313.
- BLUNT, L., HOLLAND, D., 1990, Proc. Int. Conf. Edt. Germany.
- BONSAL, N. P., 1992. J. Appl. Phys. 68 (3)
- COŞKUN, A., EKİCİBİL, A., ÖZÇELİK B VE KIYMAÇ, K., 2005, Chinese Journal of Physics, Vol. 42, N. 1.
- _____, 2002, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- _____, 2004, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- _____, EKİCİBİL, A., ÖZÇELİK, B., 2002, Chin.Phys.Lett., Vol. 9, No. 12, 1863.
- _____, EKİCİBİL, A., ÖZÇELİK, B., KIYMAÇ, K., 2004, Chin.Phys.Lett., Vol. 21, No. 10, 2041.
- CHAUDHARI, P., 1988, Phys. Rev. Lett., 60,1653.
- CHEN, F. H., ve KOO, H. S., 1991. Appl. Phys. Lett., 59 (6), 637
- CHONDA, B. VE DEY, T.K., 1996, Sol. State. Com. 97,719.

- CLEM, J.R. and HEIN R.A. FRANCAVILLA and D.H. LIEBENBERG,
1992 Magnetic Susceptibility of Superconductivity and Other Spin Systems.
Plenum, New York.
- CLEM, J.R., 1988 Physica C, 153, 50.
- DRAKE, C. F., ve SCANLAN, I. F., 1970. J. Non-Cryst. Solids, 4, 234
- EKİCİBİL A., 2002, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- _____, 2005, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- _____, ÇOŞKUN, A., ÖZÇELİK, B. VE KIYMAÇ, K., 2004, Modern
Physics Letters B, Vol. 18, N. 28&29, 1467-1478.
- _____, ÇOŞKUN, A., ÖZÇELİK, B. VE KIYMAÇ, K., 2005, Modern
Physics Letters B, Vol. 19, N. 6, 331-340.
- _____, ÇOŞKUN, A., ÖZÇELİK, B. VE KIYMAÇ, K., 2005, Journal of
Low Temperature Physics, Vol. 140, N. 112.
- _____, ÖZKURT, B., ÖZÇELİK, B. VE KIYMAÇ, K., 2006, Journal Alloy
and Compound, Yayın Aşamasında.
- EISBERG, R. ve RESNICK, R., 1974. John Wiley and Sons
- ENDO, U., KOYAMA, S., 1989, Ibid 27, L1476.
- FARBICATORE, P., PRIANO, C., 1994, Phys. Rev. B. 50, 3189
- GADALLA, A. M. M., 1963. Trans. Br. Ceram. Soc. 62. 45
- GAO, X. H., 1994. Physica C 229, 124
- GIBBS, J. W., 1928. Collected Works, Vol. I Longmans Green and Co. New York
- GOLDFARB, R.B. 1987. IEEE. Trans. Mag. 21, 332.
- GOLDFARB, R.B. CLARK, A.F., 1958, IEEE Trans. Magn., 21, 232.
- GÖMÖRY, F. VE LOBOTKA, L., 1988, Determination of Shielding
Current Density In Bulk Cylindrical Samples of High-Tc Superconductors
From ac susceptibility Measurements. Solid State Commun. 66, 645.
- GREEN, J. M., 1990. J. Appl. Phys. 67 (1), 379
- GUPTA, R. P., 1990. Physica C, 171
- HARSANYI, G., LIN Y. VE ONES, W.K., 1996 Abstract Book of 5th
world Congress on superconductivity P123
- HEIN, R. A., 1986. Physical Review B 33

- HERMANN, H., 1972. Treatise on Mat. Science and Tech., Academic Press, New York
- HOLESINGER, T. G., 1992. J. Mater. Res. 7
- ISHIDA, T. VE GOLDFARB, R.B., 1990, Fundamental and Harmonic Susceptibilities of YBCO. Phys. Rev. B, 41,8937.
- ISHIDA, T. VE MAZAKI, H., 1982, Phys. Letters, 87A,373.
- ISHIDA, T., ve MAZAKI, H., 1987. Jap. Jour. Applied Phys. 26, 8
- JI, L., SOHN, R.H., 1990, Yakısı, Phys. Rev. B.40,10916.
- JOSEPHSON, B. D., 1962. Phys. Letters, 1251
- KAMIYA, K., ve OKASAKA, K., 1992. J. Am. Ceram. Soc., 75, 477
- KANAI, T., KAMO, T. VE MATSUTA S., 1989 Jpn. J. of Appl. Phys. L2188.
- KIM, C. J., 1992. Fund. Properties and Novel Materials Processing, s. 169, 333
- KOKINA, M., BORJESSON L., 1989, Physica C 162,931
- KOMATSU, T., ve NAKAKURA, M., 1993. J. Non-Cryst. Solids, _____, ve SATO, R., 1993. J. Am. Ceram. Soc. 76, 2795
- KOMIYA, K., TANIMATO K. VE YOKO T., 1987, J. Mat. Science 22,937.
- KORDAS, G., WEEKS, R.A. VE ARFSTEN N. 1987, Appl. Science 57,3812.
- KU, H. C., ve YANG, H. D., 1987. MRS AnachIm Symp. 177
- KUMAKURA, H., ve UEAHARA, M., 1987. Appl. Phys. Lett. 51, 1557
- LARBALESTIER, D.C., DAEUMLING, M., 1987, J. App. Phys., 62, No:8, 3308.
- LEE, C.Y. VE KAO, Y.H. 1993, Physica C, 217,297
- LEE, W. H., 1992. Proceedings of XVI. International Congress on Glass, Madrid, Vol. 4, s. 169, 1992. J. Am. Ceram. Soc. 75, 1658
- LIKHAREV, K.K., 1979, Rev. Mod. Phys., 51,101.
- LOFLAND, S., HUANG, M.X. 1992, Physica C. 203,271
- MEMON, A VE TANNER, D.B., 2004, International Journal of Infrared and Milimeter Waves, Vol. 25, No. 10.
- MITCHELL, G. W., HERVIEV, M., BOREL, M. M., GRANDIN, A., DESLANDES, F., PROVOST, J., VE RAVEAV, B., 1981, Z. Phys, B68, 421-423.

MORSY, M.A. SEKKİNA., HOSNY A EI-DALY VE KHALED M ELSABAWY.,
2004, Supercond. Sci. Technol. 17, 93-97.

M.N. KHAN., A.N. KAYANI VE A.UL HAQ., 1997, Physica C 282-287, 869-870.

MAEDA, A., ve MASE, M., 1990. Phys. Rev. B 41, 6418

MAEDA, H., ve TANAKA, Y., 1988. Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 4, L209

MATUSITA, K., ve MACKENZIE, D. J., 1979. J. Non-Cryst. Solids, 30, 285

MC MILLAN, P. W., 1979. Glass-Ceramics, Academic Press, New York

MEI, Y., ve GREEN, S. M., 1988. Appl. Phys. 64 (12), 6795

MEISSNER, W., ve OCHSENFELD, R., 1933. Naturwissenschaften, 21, 787

MELVIELLE, W., OCHSENFELD, R. 1933. Superconductivity. Natwiss., 21.

MORRIS, D. E., ve HULTGREN C. T., 1989. Phys. Rev. B 39

MURAKAMI, M., 1992. Super. Sci. Teach., 5, 185.

NAKAGAWA, Z., ve MARIKAWA, H., 1989. Nippon Kagaku kaishi, 110, 285

NICOLA, M., GOLDFARB, R.B. 1989, Phys. Rev. B, 39, 6615.

OMES, H. K., 1911. Leiden Comm. 120b, 122b, 124c

POLONKA, J., XU M., GOLGMAN, A.I. 1992, Science Tech. 5, 157.

QUIN, M.J. VE YAO, X.X. 1997, Physica C, 282, 2229

RABOUTOU, A., 1980, Phys. Rev. Lett., 45, 1035.

ROSE INNES, A. C., 1978. Introduction to Superconductivity, Oxford

SARKAR, A. K., ve MAARTENSE, P., 1990. Physica C 168. 591

SATO, R., ve KOMATSU, T., 1993. J. Non-Cryst. Solids, 152, 150, 1993.
Non-Crystalline Solids, 152, 1995. J. Non-Cryst. Solids, 181, 64

SHATZ, S., SHAVLOV, A., 1993, Phys. Rev. B. 48, 13871.

SHINDE, S., MORRIL, J., GOLAND, D., 1990, Phys. Rev. B. 41, 8838.

SIEBURGER, R., ve MULLER, P., 1991. Physica C 181. 335

SUBRAMANIAN, M. A., 1988. Physica C, 153, 608

TAKACS, S., ve GÖMÖRY, F., 1989, Physica C. 168, 585

TAKEI, H., ve KOIKE, M., 1989. Jpn. J. Appl. Phys., 28 L 1193

TARASCON, M. J., ve LE PAGE, Y., 1988. Phys. Rev. B 37, 1988. Phys. Rev. B 38

- TATSUMISAGO, M., ve ANGELL, C. A., 1989. Appl. Phys. Lett. 54, 2268,
110, 2085, 1989. Appl. Phys. Lett. 55 (6) 600
- TARASCON, M. J., ve LE PAGE, Y., 1988. Phys. Rev. B 37, 1988. Phys. Rev. B 38
- TAŞAR M.F., 1996, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi.
- TILLEY, D. R., ve TILLEY, J., 1986, Superfluidity and Supercunductivity,
Adam Hilger, Britol.
- TILLEY, D.R. VE TILLEY, J., 1986, SuperfluIdlty and superconductivity,
Adam Hllger, Bİrİstal.
- TRISCANE, G., ve GENOUD, J. Y., 1991. PhysIca C 176, 247
- TURNBULL, D., 1952. Industr. Eng. Chem, 44, 1292
- VONNEGUT, B., 1947. J. Aply. Phys., 18, 593
- WANG, M., ve XIONG, G., 1993. PhysIca C 210, 413
- WONG-NG, W., ve CHIANG, C. K., 1990. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 169,
123, 1992. Ceram. Bull., 1261
- _____, ve FREIMAN, S. W., 1997. Superconductİng Glass-Seramİc
BI-Sr-Ca-Cu-O, World Scİentİfİc
- WU, M. K., ve ASHBURN, J. R., 1987. Phys. Rev. Letters
- XENIKOS, D.G. VE LEMBERGER, T.R. 1990, Nonİnear Magnetİzatİon of
Y-Ba-Cu-O Crystals. Phys. Rev. 41,869.
- YAKINCI, M.E. 1996, J. of Low Temp. Phys. 105,1535.
_____, AKSOY, I., 1996, J. of Matt Scİence 31,2865.
- ZACHARIASEN, W. H., 1932. J. Am. Ceram. Soc. 54, 3841
- ZEHENG, H., HU Y. VE MACKENZIE J.D., 1989., Apply. Phys. Letter. 55, 1255.
- ZHENG, H. VE MACKENZIE, J.D., 1990, J. of Non-Crys. Solİds. 113,31.
_____, 1991. Phys. Rev. B 43, 3048
_____, ve COLBY, M. W., 1991. J. Non-Cryst. Solİds, 127, 143
_____, ve XU, R., 1989. J. Matter. Res. 4. 911
- ZHU, W., 1991. Matt. Lett., 12, 191

ÖZGEÇMİŞ

06 Ocak 1978 yılında Adana’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana’da tamamladı. 1995 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde lisans eğitime başlayıp 1999 yılında mezun oldu. Aralık 2000 tarihinde Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2000–2003 yılları arasında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde Yüksek Lisansını tamamladı. Şubat 2003 tarihinde doktora eğitime Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde başladı. Halen Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.