

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPERİLETKEN BSCCO WHISKERLERİN BÜYÜME
MEKANİZMASI VE FARKLI KATKILAMALARA BAĞLI
OLARAK ELEKTRİKSEL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ**

SERDAR ALTIN

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**MALATYA
Nisan 2009**

Tezin Başlığı :

**Süperiletken BSCCO Whiskerlerin Büyüme Mekanizması ve Farklı
Katkılamalara Bağlı Olarak Elektriksel ve Manyetik Özellikleri**

Tezi Hazırlayan : **Serdar ALTIN**

Sınav Tarihi : **20-04-2009**

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek FİZİK Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim jüri başkanı, ikinci isim tez danışmanı)

Prof. Dr. İbrahim BELENLİ

Prof. Dr. M. Eyyuphan YAKINCI

Prof. Dr. Ali GENCER

Prof. Dr. İbrahim ADIGÜZEL

Doç. Dr. Hüseyin GENCER

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof.Dr.İsmail ÖZDEMİR
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “**Süperiletken BSCCO Whiskerlerin Büyüme Mekanizması ve Farklı Katkılamalara Bağlı Olarak Elektriksel ve Manyetik Özellikleri**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynaçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Serdar ALTIN

ÖZET

DOKTORA TEZİ

Süperiletken BSCCO Whiskerlerin Büyüme Mekanizması ve Farklı Katkılamalara Bağlı Olarak Elektriksel ve Manyetik Özellikleri

Serdar ALTIN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilimdalı

151+xi sayfa

2009

Danışman: Prof. Dr. M. Eyyuphan YAKINCI

Bu çalışmada cam seramik yöntemiyle üretilen süperiletken Bi-2212 whiskerlerin büyüme mekanizmasını etkileyen faktörler deneysel ve teorik olarak araştırılmıştır. Bu faktörlere göre whisker büyümesi için optimum koşullar belirlenmiştir. Bi-2212 whiskerlerin büyüme mekanizması elde edilen sonuçların yardımıyla açıklanmaya çalışılmıştır.

Buna ek olarak, Bi sistemine cam yapıcı özelliğe sahip Bi, Ga ve Sb oksit katkılamaları yapılmış ve bu katkılamaların cam seramik yöntemiyle üretilen whiskerlerin büyümesine etkisi detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu katkılamaların whiskerlerin yapısına girmediği görülmüştür. En uzun whiskerler sırasıyla Bi, Ga ve Sb katkılı kompozisyonlardan elde edilmiştir. Üretilen whiskerlerin mikroyapısal, termal, elektriksel ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Süperiletkenlik ve fiziksel özellikler açısından en iyi whiskerler Bi sonra Ga ve en son Sb katkılı kompozisyonlardan elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Whisker, Süperiletken Tek Kristaller, Bi-2212, Cam Seramikler, Elektriksel Özellikler, Manyetik Özellikler

ABSTRACT

Phd. Thesis

Growth Mechanism of Superconductor BSCCO whiskers and Their Electrical and Magnetic Properties Depending on Different Doping Elements

Serdar ALTIN

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

151+xi pages

2009

Supervisor: Prof. Dr. M. Eyyuphan YAKINCI

In this work, the factors affecting the growth mechanism of the Bi-2212 superconducting whiskers fabricated from glass precursor have been experimentally and theoretically investigated. According to these factors, the optimum conditions for the whisker growth were determined. The growth mechanism of the Bi-2212 whiskers was tried to explain with the aid of experimental results obtained.

In addition, the Bi, Ga and Sr substitutions, which are the glass-former agents, into the Bi-based superconducting system have been made and the effect of these substitutions on the whisker growth from the glass precursor were studied in detail. It was found that the substitutions did not incorporated to the main structure of whiskers. The longest whiskers were obtained for the Bi-substituted, then for Ga- substituted materials and the shortest whiskers were obtained from the Sb- substituted materials. The structural, microstructural, thermal, electrical and magnetic properties of the whiskers fabricated, depending on substitutions, have been studied. In terms of physical and superconducting properties, better results were obtained from the Bi, Ga and Sb substituted materials respectively.

Key Words: Whiskers, Superconducting Single Crystals, Bi-2212, Glass-ceramics, Electrical Properties, Magnetic Properties

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimi İÜBAP 2008–07 no’lu projenin maddi imkânları ile yapılmıştır.

TÜBİTAK-106T583 no’lu proje kapsamında verdiği Doktora bursundan dolayı TUBİTAK’a;

Deneysel çalışmalarım ve tezimin yazım aşamasında her türlü yardım, öneri ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın **Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI**’ya;

Termal analiz deneylerimin yapılmasında ve yorumlanmasında bana yardımcı olan Fırat Üniversitesi Fizik Bölüm Başkanı sayın **Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU**’ya;

Deneysel çalışmalarım sırasında ve yazım aşamasında bilgi birikiminden faydalandığım Sayın **Doç.Dr. M. Ali AKSAN** ‘a;

Çalışmalarım sırasında deneyimlerini benimle paylaşan Sayın **Doç. Dr. Yakup BALCI**’ya;

Tez çalışmalarımda teorik hesaplamaların yapılmasında bana yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü **Arş. Grv. Emine BAYAZİT**’e;

Ayrıca Üniversitemiz Fizik Bölümü öğretim üyelerine ve çalışmalarım süresince bana destek veren aileme ve tüm arkadaşlarıma;

En İçten Teşekkürlerimi Sunarım.

Serdar ALTIN

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTARCT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Güncel Durum.....	2
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Süperiletkenlik Ve Bazı Temel Kavramlar	4
2.1.1. Kuantum Mekanîği Açısından Süperiletkenlik	4
2.1.2. Bozanlar ve Bose-Einstein Yoğunlaşması	6
2.1.3. Elektron/Hole Çiftlenmesi ve Yoğunlaşması	8
2.1.4. Enerji Aralığı	8
2.1.5. Elektriksel ve Manyetik Özellikler.....	10
2.2 Süperiletken Malzemeler.....	17
2.2.1. Metal ve Alaşım süperiletken malzemeler.....	17
2.2.2. Manyetik Olmayan Süperiletken Malzemeler	18
2.2.3. Manyetik Süperiletken Malzemeler.....	24
2.3. Süperiletken Whiskerler ve Büyüme Mekanizması Modelleri	40
2.3.1. Genel olarak Whisker Büyüme Mekanizmalarının sınıflandırılması.....	42
2.3.1.1. Uçtan Büyüme “Tip-like growth” Mekanizması.....	44
2.3.1.1.1. Buhar-Sıvı-Katı (VLS) Mekanizması.....	44
2.3.1.1.1.1. Lazer Yardımlı Katalitik VLS Büyüme Mekanizması.....	46
2.3.1.1.1.2. Oksit Yardımlı VLS Büyüme Mekanizması.....	47
2.3.1.1.1.3. Metal Katalizlenmiş Molecular Beam (MBE) ya da Chemical Beam Epitaxy (CBE) ile VLS modeli.....	48
2.3.1.1.1.4. BSCCO Sistemi İçin VLS Uyarlaması.....	49
2.3.1.1.2. Vida (Screw) dislokasyonuna bağlı büyüme modeli.....	51
2.3.1.1.3. Termal Gradyent Altında Madde Taşınması Modeli (Material Transport under Thermal Gradient-MTTG).....	51
2.3.1.2. Tabanın Hemen Altından Büyüme “Bottom-end growth “ Modeli	52
2.3.1.3. Katalitik safsızlığa bağlı büyüme modeli.....	55
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	58
3.1. Materyal.....	58
3.2. Yöntem.....	58
3.2.1. Isıl İşlemler.....	58
3.2.2. Diferansiyel Termal Analizleri (DTA).....	59
3.2.3. Termogravimetrik Analizler (TGA).....	60
3.2.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri.....	60
3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM).....	60
3.2.6. EDAX Analizleri.....	61
3.2.7. Manyetik ve Elektriksel Ölçümler (<i>R-T</i> , <i>I-V</i> , <i>M-H</i>).....	61
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	63

4.1.	DTA Analiz Sonuçları.....	63
4.1.1.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, Kompozisyonuna Ait DTA Analizi Sonuçları.....	63
4.1.2.	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, Kompozisyonuna Ait DTA Analizi Sonuçları.....	64
4.1.3.	$\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, Kompozisyonuna Ait DTA Analizi Sonuçları.....	66
4.1.4.	Kristalleşme Aktivasyon Enerjileri.....	67
4.1.5.	Avrami Parametresinin Hesaplanması.....	68
4.2.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ve $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonlarına Ait TGA Sonuçları...	69
4.3.	XRD Sonuçları.....	70
4.3.1.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Numunesine Ait XRD Sonuçları.....	70
4.3.2.	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Numunesine Ait XRD Sonuçları.....	72
4.3.3.	$\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Numunesine Ait XRD Sonuçları.....	75
4.4.	Hazırlanan Numunelerin SEM ve EDX Analiz Sonuçları.....	78
4.4.1.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Materyali.....	78
4.4.2.	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Materyali.....	80
4.4.3.	$\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Materyali.....	81
4.5.	Manyetik alan altında Direnç-Sıcaklık Değişimi.....	88
4.5.1.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin Manyetik Alan Altında $R-T$ Ölçüm Sonuçları.....	88
4.5.2.	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin Manyetik Alan Altında $R-T$ Ölçüm Sonuçları.....	91
4.5.3.	$\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin Manyetik Alan Altında $R-T$ Ölçüm Sonuçları.....	94
4.6	Manyetik Alan Altında $I-V$ Karakteristikleri ve $J_{c,trans}$ Özellikleri	98
4.6.1.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin Farklı Manyetik Alanlarda Elde Edilen $I-V$ Sonuçları ve $J_{c,trans}$ Hesaplamaları.....	98
4.6.2	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin Farklı Manyetik Alanlarda Elde Edilen $I-V$ Sonuçları ve $J_{c,trans}$ Hesaplamaları.....	103
4.6.3	$\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin Farklı Manyetik Alanlarda Elde Edilen $I-V$ Sonuçları ve $J_{c,trans}$ Hesaplamaları.....	105
4.7.	$M-H$ ve $J_{c,mag}$ Sonuçları.....	107
4.7.1.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin $M-H$ ve $J_{c,mag}$ Sonuçları.....	108
4.7.2.	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin $M-H$ ve $J_{c,mag}$ Sonuçları.....	110
4.7.3.	$\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin $M-H$ ve $J_{c,mag}$ Sonuçları.....	111
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	114
5.1.	Tez Kapsamında Önerilen Whisker Büyüme Mekanizması.....	114
5.1.1.	Yüzeyde Oluşum Öngörüsü.....	114
5.1.2.	Termodinamik Açından Whisker oluşumu.....	116
5.1.3.	Whisker Yönelimi.....	123
5.1.4.	Whisker Büyümesi.....	129

5.2.	Tez Kapsamında Elde Edilen Sonuçların Yorumlanması	140
6.	REFERANSLAR.....	143
	Özgeçmiş.....	148

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Cooper çiftleri dalga fonksiyonun oluşumu ve faz uyumu.....	5
Şekil 2.2.	Sıfır Kelvin ve yüksek sıcaklıklarda bozonlar ve fermiyonlara ait enerji seviyelerinin şematik gösterimi	7
Şekil 2.3.	A-15 süperiletkenlerinin genel kristalografik yapısı.....	19
Şekil 2.4.	MgB ₂ 'nin kristal yapısı.....	20
Şekil 2.5.	Nitrit ve karbitlerin NaCl yapısındaki kristalografik düzenlenişi.....	22
Şekil 2.6.	BaKBiO sisteminin kristal yapısı.....	24
Şekil 2.7.	Chevrel fazına ait süperiletkenlerin kristalografik yapısı.....	26
Şekil 2.8.	LBCO süperiletkeninin kristal yapısı.....	28
Şekil 2.9.	LBCO için faz diyagramı.....	29
Şekil 2.10.	YBCO süperiletkeninin kristal yapısı.....	30
Şekil 2.11.	YBCO için faz diyagramı.....	31
Şekil 2.12.	BSCCO ailesinin kristal yapısı.....	32
Şekil 2.13.	BSCCO sistemi için faz diyagramı (AF:antiferromanyetik).....	33
Şekil 2.14.	NSCO kristal yapısı.....	34
Şekil 2.15.	NCCO ve LSCO'nun faz diyagramları.....	35
Şekil 2.16.	Ağır fermiyon içeren sistemlere ait direnç-sıcaklık değişimi.....	37
Şekil 2.17.	LaOFeAs'nin kristal yapısı.....	39
Şekil 2.18.	a) eriyikten direk büyüme, b) tube-furnace ve c) crucible metodları.c şeklinde two crucible metodu kullanılarak oluşabilecek termal gradyent en aza indirgenmiştir.....	41
Şekil 2.19.	Literatürde verilen büyüme mekanizmaları, a) VLS mekanizması, b) MTTG mekanizması ve c) Microcrucible mekanizmasıdır.....	44
Şekil 2.20.	a) Au-Si katalitik sıvı damladan whisker büyümesinin şematik gösterimi, b)whiskerin ucu ve c) Au-Si alaşımının faz diyagramı.....	45
Şekil 2.21.	a) Lazerle toplamayla üretilen nano-tellerin deney sistemi b) bu yöntemle üretilen Si nano-telin yüzey oluşumu.....	47
Şekil 2.22.	Oksit yardımcı Si nano tel üretimi.....	48
Şekil 2.23.	a) Oksit yardımcı büyümeyle üretilen Si nanoteller b) SiO ₂ miktarına bağlı olarak Si nano-tel verimi.....	48
Şekil 2.24.	MBE ile nanotel oluşumu.....	49
Şekil 4.1.	Bi- Katkılı (Bi ₂ (Bi) ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}) kompozisyonuna ait DTA grafiği	64
Şekil 4.2.	Ga- Katkılı (Bi ₂ (Ga) ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}) kompozisyonuna ait DTA grafiği	65
Şekil 4.3.	Sb- Katkılı (Bi ₂ (Sb) ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}) kompozisyonuna ait DTA grafiği	66
Şekil 4.4.	Bi ₂ (Bi) ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ} , Bi ₂ (Bi) ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ} ve Bi ₂ (Bi) ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ} kompozisyonuna ait Kissinger grafiği.....	68
Şekil 4.5.	Bi ₂ (Bi) ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ} , Bi ₂ (Ga) ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ} ve Bi ₂ (Sb) ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ} numunelerine ait TGA analiz sonuçları.....	70
Şekil 4.6.	Bi ₂ (Bi) ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ} kompozisyonun cam, 400-800 ⁰ C ve üretilen whiskerlerin XRD grafikleri.....	73
Şekil 4.7.	Bi ₂ (Ga) ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ} kompozisyonun cam, 400-800 ⁰ C ısıtıl işlem görmüş numuneler ve üretilen whiskerlerin XRD grafikleri.....	74
Şekil 4.8.	Bi ₂ (Sb) ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ} kompozisyonun cam, 400-800 ⁰ C ve üretilen whiskerlerin XRD grafikleri.....	77

iŞekil 4.9.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonunu a)400, b)500, c)600, d)700, e)800°C ve f) 850°C’de 120 saat işlem gören örneğin yüzeyinde whisker oluşumu.....	79
Şekil 4.10.	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonunun a)400, b)500, c)600, d)700, e)800°C’de 40 saat ısıtım işlem sonucu oluşan yüzey morfolojisi ve f) 820°C’de 100 saat ısıtım işlem gören örnek yüzeyinde whisker oluşumu.....	83
Şekil 4.11.	$\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonunun a)400, b)500, c)600, d)700, e)800°C ve f) 830°C’de 140 saat ısıtım işlem gören örnek yüzeyinde whisker oluşumu.....	84
Şekil 4.12.	a) $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, b) $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ve c) $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonlarından üretilen whiskerlerin yüzey fotoğrafları.....	85
Şekil 4.13.	a)Bi, b)Ga ve c)Sb katkılı whiskerlerin yüzey fotoğrafları.....	86
Şekil 4.14.	a) ve b) $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ c) $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ve d) $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonlarından üretilen whiskerlerde oluşan kusurlar.....	87
Şekil 4.15.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 0-4 Tesla alan altında a) 300-0 K arası ve b) 120-60 K arası R-T değişimi	89
Şekil 4.16.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin uygulanan alanda a) diferansiyel direnç değişimi ve b) Arrhenius grafiği.....	90
Şekil 4.17.	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 0-4 T alan altında a) 0-300 K arası ve b) 60-120 K arası R-T değişimi.....	92
Şekil 4.18.	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin uygulanan alanda a) diferansiyel direnç değişimi ve b)Arrhenius grafiği.....	94
Şekil 4.19.	$\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 0-4 Tesla alan altında a)0-300 K ve b) 60-120 K arası R-T değişimi.....	95
Şekil 4.20.	$\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin uygulanan alanda a) diferansiyel direnç değişimi ve b) Arrhenius grafiği.....	96
Şekil 4.21.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 5K’de farklı manyetik alanlardaki i-v ölçümleri.....	100
Şekil 4.22.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ve $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonlarından üretilen whiskerlerin 5 K sıcaklıkta farklı manyetik alanlarda J_{ctrans} değişimleri.....	101
Şekil 4.23.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 10-70 K sıcaklık aralığında manyetik alan uygulanmadan ölçülen i-v karakteristikleri.....	103
Şekil 4.24.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ve $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonlarından üretilen whiskerlerin 0 Oe manyetik alan altında farklı sıcaklıklarda J_{ctrans} değişimleri.....	103
Şekil 4.25.	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin a) 5 K’de farklı manyetik alanlardaki i-v ölçümleri	104

Şekil 4.26.	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 10-70 K sıcaklık aralığında manyetik alan uygulanmadan ölçülen i-v karakteristikleri.....	105
Şekil 4.27.	$\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 5K'de farklı manyetik alanlardaki i-v ölçümleri.....	106
Şekil 4.28.	$\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 10-70 K sıcaklık aralığında manyetik alan uygulanmadan ölçülen i-v karakteristikleri	107
Şekil 4.29.	$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 10, 20 ve 30 K'de a) M-H ve b) $J_{c,\text{mag}}$ -H ölçüm sonuçları.....	109
Şekil 4.30.	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 10, 20 ve 30 K'de a)M-H ve b) $J_{c,\text{mag}}$ -H ölçüm sonuçları	111
Şekil 4.31.	$\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 10, 20 ve 30 K'de a)M-H ve b) $J_{c,\text{mag}}$ -H ölçüm sonuçları	112
Şekil 5.1.	Batmazlık etkisine bağlı olarak oluşan yeni çekirdeğin davranışı a) yüzeyde ve b) numune iç bölgesinde oluşan çekirdeğin şematik gösterimi.....	114
Şekil 5.2.	Whisker büyümesi için ön görülen şematik gösterim.....	116
Şekil 5.3.	Silindirik şekilde oluşan whiskerler.....	117
Şekil 5.4.	Büyüyen whiskerin uç kısmında oluşan yapıdaki açısız değerler.....	119
Şekil 5.5.	ZnSe için hesaplanan yüzey enerjilerinin çapa ve uzunluğa göre değişimi.....	119
Şekil 5.6.	Yüzey ara yüzey enerjisinin θ_2' ye bağlı olarak hesaplanan değişimi	121
Şekil 5.7.	Denklem 7.12 kullanılarak hesaplanan yüzey/ara yüzey enerjisinin r, çapa ve l, uzunluğa bağlı olarak değişimi.....	122
Şekil 5.8.	c-ekseni yönelimine sahip Bi-2212 kristallerinin heterojen çekirdeklenmesi.....	124
Şekil 5.9.	Ana matrise paralel ve dik c-kristal ekseni ile Bi-2212 çekirdeğin anizotropik kristal büyümesi.....	125
Şekil 5.10.	Whiskerlerden elde edilen a)XRD deseni, b) kutup şekli, c) SEM fotoğrafı ve d) şematik olarak whisker eksenleri.....	128
Şekil 5.11.	Cam eritme işlemi sırasında oluşan baskı (compressive) stres.....	130
Şekil 5.12.	Üretilen camların a) 400, b)500, c)600, d)700, e)750, f)800, g)850 ve h)900°C 50 saat ısıtıl işlem görmüş yüzey oluşumları.....	132
Şekil 5.13.	Whisker oluşumunda Katyon buharının varlığı.....	133
Şekil 5.14.	Cam dökümü sırasında ana matris içerisinde kalan boşlukta büyüyen whiskerlerin görüntüsü.....	135
Şekil 5.15.	Whisker büyüyen ana matriksin yandan kesiti.....	135
Şekil 5.16.	%10 Asetik asit ve %20 nitrik asit çözeltisinde a) 10 dakika b),c) ve d) 5 dakika kimyasal etching yapılan numunenin yüzey görüntüsü....	136
Şekil 5.17.	Bi katkılı materyallerin DTA analiz verileri.....	137
Şekil 5.18.	Whisker büyüyen cam matriksin DTA ve TG analizlerinin birlikte görünümü.....	138

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1.	Bazı A-15 süperiletkenlerinin T_c ve H_{c2} değerleri.....	20
Tablo 2.2.	MgB_2 'nin bazı özellikleri	21
Tablo 2.3.	Ağır fermiyonların bazı özellikleri.....	36
Tablo 2.4.	Whisker büyütmede literatürde yapılan modelleme çalışmaları...	43
Tablo 4.1.	Bi-katkılı $(Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta})$ kompozisyonuna ait farklı ısıtma hızlarındaki kristalleşme ve kısmi erime sıcaklıkları....	64
Tablo 4.2.	Ga-katkılı $(Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta})$ kompozisyonuna ait farklı ısıtma hızlarındaki kristalleşme ve kısmi erime sıcaklıkları.....	64
Tablo 4.3.	Sb-katkılı $(Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta})$ kompozisyonuna ait farklı ısıtma hızlarındaki kristalleşme ve kısmi erime sıcaklıkları.....	67
Tablo 4.4.	Katkılamaya bağlı olarak Avrami Parametreleri.....	68
Tablo 4.5.	Avrami Parametrelerinin farklı durumlardaki fiziksel anlamları ..	69
Tablo 4.6.	Bi, Ga ve Sb katkılı numunelerine ait TGA'dan elde edilen değerler	70
Tablo 4.7.	$Bi_2(X)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ($X=Bi, Ga$ ve Sb) katkılı farklı ısıtma işlemler sonucu elde edilen numunelerin XRD deseninden elde edilen Simetri ve kristal parametreleri.....	77
Tablo 4.8.	$Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin hesaplanan bazı parametrik değerleri.....	91
Tablo 4.9.	$Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin hesaplanan bazı süperiletkenlik değerleri	93
Tablo 4.10.	$Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin süperiletkenlik değerleri.....	97
Tablo 4.11.	$Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$, $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ve $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ Kompozisyonlarından üretilen Bi-2212 whiskerler için hesaplanan H_{c1} , H_{GB} , H_{SB} ve H_p değerleri.....	100
Tablo 4.12.	$Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$, kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 5K taşıma özellikleri	124
Tablo 4.13.	$Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$, $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ve $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ Kompozisyonlarından üretilen whiskerlerin 10-70 K arası J_{ctrans} değerleri.....	101
Tablo 4.14.	$Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 5K taşıma özellikleri	104
Tablo 4.15.	$Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 5K taşıma özellikleri.....	106
Tablo 4.16.	Farklı katkılanmalara bağlı olarak üretilen whiskerlerin J_{cmag} değerlerinin sıcaklık ve uygulanan alan ile değişimleri.....	113

SEMBOLLER

H_c	Kritik Manyetik Alan
h	Manyetik Aan
M	Manyetizasyon
T	Sıcaklık
T_c	Kritik Sıcaklık
J	Akım Yoğunluğu
J_c	Kritik akım yoğunluğu
ρ	Ortalama serbest yol
ξ	Uyum Uzunluğu
λ	Sızma Derinliği
κ	Gizburg-Landau Parametresi
V_f	Fermi Enerjisisindeki elektronların Hızı
k_f	Fermi küresini yarıçapı
V	Potansiyel
k	Dalga Vektörü
W	Toplam Enerji
w	Açısal Frekans
q	Fonon
E_g	Enerji Aralığı
n_s	Süperelektron sayısı
I_s	Çekirdeklenme Oranı
H	Aktivasyon enerjisi
ΔG	Birim Hacim Başına Gibbs Serbest Enerjisi

1. GİRİŞ

Süperiletkenliğin keşfi bilim dünyasına yeni bir boyut kazandırmıştır ve bilim adamları da yoğun çabalar harcayarak ortaya çıkan bu yeni alanda yerlerini almak için yarışmaktadırlar. İlk olarak 1911’de saf metal ve daha sonrada alaşımlarda bulunan süperiletkenlik özelliği, uzun süre deneysel olarak sıvı azot sıcaklığının (77 K) altında kalmıştır. 1980’li yılların sonlarına doğru bu konudaki çalışmaların tıkanıdığı bir dönemde seramik bazlı sistemlerde yüksek sıcaklık süperiletkenliğin (HT_c) keşfi ile süperiletkenlik alanındaki çalışmalar tekrar canlanmıştır. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda en yüksek geçiş sıcaklığı normal şartlarda 134 K ve özel şartlarda (basınç altında) 160 K civarında elde edilmiştir [1-3].

Son yıllarda teknolojiye hızlı gelişme ile birlikte süperiletken malzeme üretimi ve üretilen malzemelerden yüksek verim alınabilmesi için yapısal ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır. Bunun yanında günümüzde teknoloji dünyasının mikro/nano boyuta olabildiğince saf malzemeye ihtiyaç duyması ile bu teknolojiye kullanılan malzemelerin hem tek kristal formda hem de mikro/nano boyutlarda üretilmesini gerektirmiştir. Bu durum bilim adamlarını daha da zorlayarak mikro/nano boyutta malzeme üretimi için çalışmaları hızlandırmıştır.

BSCCO bazlı süperiletkenlerin keşfinden günümüze kadar yaklaşık 20 yıl geçmiş ve bu konuda hem teknolojik uygulamalar hem de sisteme farklı katkılar yapılmıştır. Teknolojik gelişmeler ile birlikte bu malzemenin küçük boyutlarda ve mümkün olabilen en saf formda elde edilmesi ve özelliklerinin araştırılması çalışmaları da devam etmektedir. BSCCO sisteminin keşfinden kısa bir süre sonra nano/mikro boyutlarda üretilen whiskerler son yıllarda daha çok önem kazanmıştır. Hem tek kristal özellik göstermeleri hem de yaklaşık 2 cm uzunluğa kadar elde edilmeleri, bu malzemeleri teknolojik uygulamalar açısından daha da cazip hale getirmiştir [4-6]..

Whiskerlerin keşfinden günümüze kadar farklı çalışmalar yapılmış hem büyüme hem de süperiletkenlik özellikleri araştırılmıştır. Günümüzde de bu çalışmalar büyük bir hızla ve kapsamlı bir şekilde devam etmektedir. Ancak whiskerlerin büyüme mekanizması üzerine yapılan çalışmalarda literatürde kabul görmüş bir büyüme modeli halen ortaya çıkarılamamıştır.

Tez çalışmamız boyunca whiskerlerin büyüme mekanizması araştırılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Aynı zamanda whiskerlerin büyümesinin incelenmesi için farklı elementel katkılar yapılmış ve bu katkılarının elektriksel, manyetik ve mikroyapısal özelliklerdeki etkisi araştırılmıştır.

1.1 Güncel Durum

Süperiletkenlik serüveni 1908’de helyumun sıvılaştırılması sonrasında 1911 yılında metalik Civa’da süperiletkenliğin keşfi ile başlamıştır [1]. Bu keşiften sonra metaller üzerine yoğun çalışmalara başlanmış ve 1913’te Pb’nin 7.2 K’de süperiletken olduğu bulunmuştur [7]. Saf metaller içerisinde en yüksek T_c ’ye (9.2 K) sahip olan Nb 1930 yılında bulunmuştur [8].

Süperiletkenlik kavramının keşfiyle birlikte fizikçiler bu durumu açıklamak ve temel özelliklerini ortaya çıkarmak için yoğun çabalar harcamıştır ve günümüzde de bu çalışmalar devam etmektedir. Bu konudaki ilk çalışmalar 1933 yılında W. Meissner ve R. Ochsenfeld tarafından mükemmel diyamanyetizma özelliği ile başlamıştır [9]. C. J. Gorter ve H. B. G. Casimir 1934’de süperiletkenliğin normal ve süperiletken elektronlar olmak üzere iki farklı sistemden oluştuğunu baz alan ilk kavramsal modeli “two fluid modeli” ortaya atmışlardır [10]. 1935’de London kardeşler günümüzde “London denklemleri” olarak isimlendirilen ve manyetik alanın numune içine sızmasını Maxwell denklemlerine bağlı olarak hesaplamışlardır [11].

Vorteks yapısı ise deneysel olarak ilk kez L. V. Shubnikov tarafından 1937’de keşfedilmiştir [12]. H. Frohlich 1950’de atomik titreşimlerin süperiletkenliğe sebep olabileceği düşüncesini ilk olarak ortaya atmıştır [13]. Aynı yılda V. Ginzburg ve L. Landau ikinci tip faz geçişleri dinamiğini baz alarak süperiletken durumu açıklamaya çalışmış ve Ginzburg-Landau teorisini ortaya atmışlardır [14]. Bu teoriyi baz alarak 1957 yılında A. A. Abrikosov, Shubnikov’un deneysel elde ettiği vorteks durumunun teoriksel açıklamalarını yapmıştır [15].

1956 yılında L. Cooper çok zayıf elektron-fonon etkileşmesinin elektron çiftlenmesine ve süperiletkenliğe sebep olacağını ortaya atmıştır. Aynı yılda J. Bardeen, L. Cooper ve R. Schriffer süperiletkenliğin ilk mikroskobik teorisi olan BCS teorisini ortaya atmışlardır [16,17]. Bu yaklaşıma göre elektron-fonon etkileşmesinin elektronlar üzerinde çekici bir etkileşmeye neden olacağını ve elektron çifti oluşturabileceklerini ortaya çıkarmıştır. BCS teori şu ana kadar ortaya atılmış saf metal ve alaşımlar için en uygun teoridir. 1962’de ise B. D. Josephson tarafından iki süperiletken arasında kuantum mekaniksel tünelleme olayının gerçekleşebileceğini ortaya çıkarılmıştır [18].

1970-1980 yılları arasında bir çok süperiletken keşfedilmiştir. Bunlardan bazıları ağır fermiyon (UBe_{13} , $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ ve UPt_{13} gibi) ve organik süperiletkenler ($(TMTSF)_2PF_6$ ve C_{60} gibi) olarak isimlendirilmiştir [19-22]. 1984 yılında L. S. Brizhik

ve A. S. Davydov “bisoliton” modelini organik süperiletkenlerin mekanizmasını açıklamak için kullanılmışlardır [23]. Bu modele göre “Cooper çiftleri elektron fonon etkileşmesinden dolayı bir boyutlu uyarılmalar ile oluşur” düşüncesi baz alınmıştır. 1986 yılında K. Miyake, S. Schmitt-Rink ve C. M. Varma süperiletkenliğin oluşumunun antiferromanyetik spin dalgalanmalarının değişiminden kaynaklandığını düşüncesinden yola çıkarak bir model geliştirmeye çalışmışlardır [24].

1986’da Bednorz ve Müler süperiletkenlik alanındaki en büyük ilerlemelerden birisi sayılan ~ 30 K civarında süperiletkenlik gösteren La-Ba-Ca-Cu-O bileşiğini keşfetmişlerdir. Bundan sonra ardı ardına bu alanda büyük ilerlemeler keşfedilmiştir [25]. Bunlar ilki M. K. Wu ve P. W. Chu tarafından 1987 yılında Y-Ba-Cu-O süperiletken ailesinde 91 K’de süperiletkenliğin keşfidir [26]. Bu buluş ile birlikte ilk defa sıvı azot sıcaklığı geçirilerek bu konudaki çalışanların maliyet açısından daha rahat çalışabileceği bir durum ortaya çıkmıştır. Bi-Sr-Ca-Cu-O ve Tl-Ba-Ca-Cu-O bazlı süperiletkenlerin sırasıyla 20-110 ve 125 K de süperiletken özellik gösterdiği 1988 yılında keşfedilmiştir [27-29]. 1989 yılında (Nd,Pr,Sm)-Ce-Cu-O sisteminin ~ 20 K’de süperiletken olduğu gözlenmiştir [30]. Hg-Ba-Ca-Cu-O bazlı süperiletken ailesi ise 1993 yılında 164 K’ne (Basınç altında) kadar süperiletken özellik gösterdiği bulunmuştur [31]. Ni ve B bazlı (RNi_2B_2C) süperiletkenleri 1994 yılında keşfedilmiş ve ~ 17 K Kelvin civarında süperiletken özellik gösterdiği bulunmuştur [32].

Aynı yıl Sr_2RuO_4 1.5 K’de süperiletken özellik göstermiştir [33]. Daha sonra Cu eklenerek Ru-Sr-R-Cu-O ($R=Gd, Eu$ ve Y) sisteminin ~ 50 K civarında süperiletken olduğu 1997 yılında bulunmuştur [34]. $MgCNi_3$ ve MgB_2 metal alaşımları 2001 yılında sırası ile ~ 8 K ve ~ 39 K’de süperiletken özellik gösterdiği bulunmuştur [35, 36]. Bu keşifler ile birlikte bilim dünyası metal-alaşım oksitsiz bileşikler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu konudaki çalışmalar hala yoğun bir şekilde devam etmektedir. Son olarak ise 2008 yılında Y. Kamihara ve arkadaşları La-O-F-Fe-As sisteminde 26-50 K arasında (yapılan katkılamlara bağlı olarak değişmekte) süperiletken özellik gösterdiğini bulmuşlardır [37-39].

Yaklaşık 100 yıllık bir geçmişe sahip olan süperiletkenlik konusu üzerine çalışan bilim adamlarının çabası ile yaklaşık 7000 tane süperiletken metal, alaşım ve kompozit malzeme bulunmuştur. Bu sonuç, içinde bulunduğumuz yüzyıl içerisinde de süperiletkenlik alanında birçok çalışma yapılacağını göstermektedir. Belki de yakın zamanda oda sıcaklığı süperiletkeni hayal olmaktan çıkacak ve beklenen teknoloji devrimi gerçekleşerek yeni bir sayfa açılacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Süperiletkenlik ve Bazı Temel Kavramlar

Süperiletkenliğin altında yatan mekanizma belki farklı malzemeler için değişiklik gösterebilir ancak temel kavramlar göz önüne alındığında uzlaşma sağlanmaktadır. Günümüzde genel olarak süperiletkenlik ile ilgili kavramları 5 farklı başlık altında incelemek mümkündür.

2.1.1. Kuantum Mekanîği Açısından Süperiletkenlik

Geleneksel süperiletkenler için temel mikroskobik teori olan BCS teorisi 1956'da Bardeen, Cooper, ve Schrieffer tarafından ortaya atılmıştır [17]. Bu çalışma süperiletkenlik kavramının anlaşılması için ilk büyük adımdır. Örgüdeki elektronların birbirleri ile etkileşmesi karşılıklı elektron itmesine rağmen birbirlerini çekebilecekleri düşüncesi, ilk olarak açık bir şekilde Cooper tarafından ortaya çıkarılmıştır. Cooper, eğer çekici bir potansiyel olursa katıdaki elektronların çiftler oluşturarak hareket edeceğini göstermiştir. Bu durum, zayıf bir potansiyel altında oluşmaz [16] ve bu elektron çiftleri günümüzde Cooper çiftleri olarak isimlendirilir [7, 17].

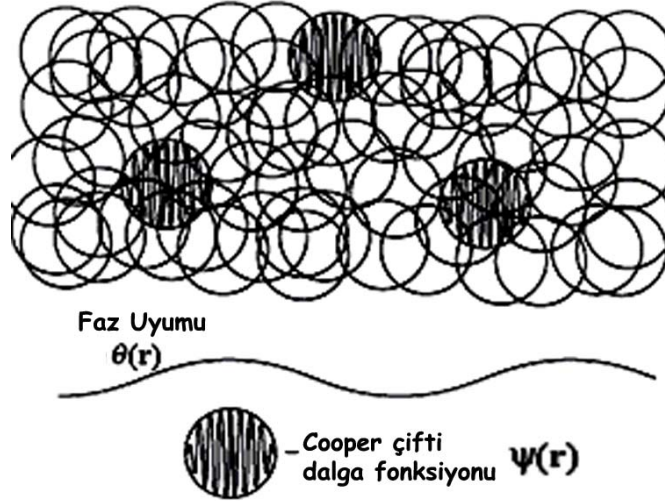
Bir kuantum durumu olarak süperiletkenlik, bozonlar var olmadan oluşamaz [7]. Ancak Pauli dışarlama ilkesine göre iki fermiyon aynı kuantum durumunu işgal edemez ve bu nedenle fermiyonlar süperiletkenlik durumunu oluşturmak için uygun parçacıklar değildir [8]. Elektronlar spini $\frac{1}{2}$ olan fermiyonlardır buna karşılık Cooper çiftleri bileşik bozonlardır çünkü bunların toplam spin değerleri 0 ya da 1'dir [40]. Dolayısıyla elektron çiftlenmesi süperiletkenlik kavramının ayrılmaz bir parçasıdır ve bu tür özellik sergileyen malzemelerde süperiletkenlik, yük taşıyıcılarının çiftlenmesi ile oluşur [17].

Genel olarak HT_c süperiletkenlerde, yük taşıyıcıları elektron değil yükü +1 ve spini $+\frac{1}{2}$ olan hollerdir. Elektronlar için yukarıda ifade edilen durumlar holler içinde geçerlidir. Bu yüzden genel bir durumda, ortamdaki elektron ya da hole çiftini yansıtan “quasi-particle” terimini kullanmak daha kullanışlıdır [7].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda süperiletkenliğin oluşması için en önemli yargılardan bir tanesinin süperiletkenliğin quasi-particle çiftlenmesi olduğu vurgulanmaktadır [7]. BCS teorisine göre quasi-particle çiftlenmesi gerçek uzayda değil

momentum uzayında gerçekleşir. Geleneksel süperiletkenlerde elektron çiftlenmesi gerçek uzayda gerçekleşmez. Çünkü klasik süperiletkenlerde uzun düzen faz uyumu başlangıcı Cooper çiftlerinin dalga fonksiyonunun üst üste binmesinden kaynaklanır. Bu durum şematik olarak Şekil 2.1’de verilmiştir. Sonuç olarak geleneksel süperiletkenlerde düzen parametresi ve Cooper çifti dalga fonksiyonu aynıdır (düzen parametresi dalga fonksiyonunun büyüklüğüdür).

HT_c süperiletkenlerde ise elektron çiftlenmesi sadece momentum uzayıyla sınırlı değildir. Çünkü bu sistemlerde düzen parametresi Cooper çifti dalga fonksiyonu ile ilişkili değildir. Dolayısıyla HT_c süperiletkenlerdeki elektron çiftlenmesi hem gerçek hem de momentum uzayında oluşabilir [7].



Şekil 2.1. Cooper çiftleri dalga fonksiyonunun oluşumu ve faz uyumu [7].

Elektron çiftlenmesi gerçek uzayda bireysel, momentum uzayında kolektif bir kavram olarak düşünülebilir. Geleneksel süperiletkenlerde iletkenliği sağlayan serbest elektronların yoğunluğu diğer sistemlere kıyasla yüksektir ($\sim 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Gerçi bu elektronların yaklaşık % 0.01 kadarı elektron çiftlenmesine katılır. Geleneksel olmayan süperiletkenlerde (HT_c) ise elektron yoğunluğu daha küçüktür ($\sim 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) ancak çiftlenen elektron sayısının oranı daha yüksektir (%10). Bununla birlikte, teorik ve deneysel çalışmalar elektronun çiftlendiği uzaydan bağımsız olarak sadece üzerlerine etkiyen net kuvvet çekici olduğu durumda Cooper çifti durumunda olacağını göstermektedir [41,42].

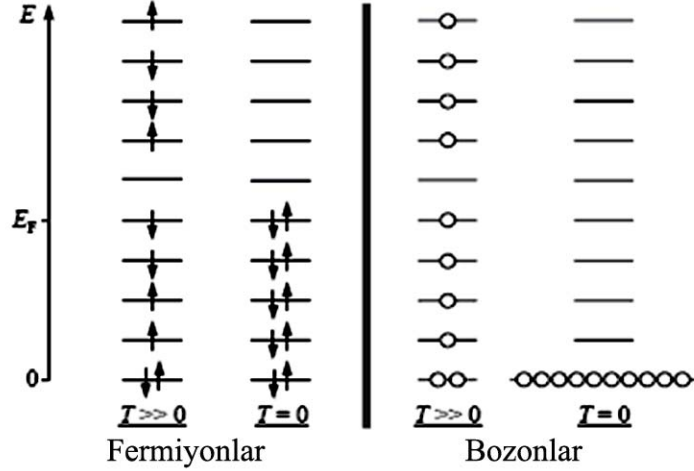
2.1.2. Bozonlar ve Bose-Einstein Yoğunlaşması

1957’de BCS teorisinin ortaya atılmasından sonra süperiletkenlerdeki uzun düzen faz uyumu geniş bir şekilde tartışılmış ve geleneksel süperiletkenlerde çiftlenmenin ve faz uyumunun T_c ile aynı anda meydana geldiği savı ortaya atılmıştır [8]. Buna karşılık geleneksel süperiletkenlerde faz uyumu Cooper çifti dalga fonksiyonunun üst üste binmesinden kaynaklanmaktadır. 1986’da HT_c süperiletkenlerinin keşfedilmesinden sonra T_c ’nin üzerindeki sıcaklıklarda elektron çiftlenmesinin oluşup oluşmadığı sorusu ortaya atılmıştır. Bu konudaki çalışmalar ile birlikte, elektron çifti ve faz uyumu kavramları birbirinden bağımsız olarak düşünölmeye başlanmıştır [7,42].

HT_c süperiletkenlerin çoğunda “quasi-particle”lar T_c ’nin üzerinde çiftlenmeye başlar. T_c ’de elektron çiftlerinin yoğunlaşması ile süperiletkenlik makroskopik bir olay olarak ortaya çıkmaktadır. Süperiletkenlik durumu elektron çiftlenmesi ve Cooper çiftleri yoğunlaşmasının her ikisini de gerektirmektedir. Bu yüzden süperiletkenliğin ortaya çıkması T_c civarında Cooper çiftlerinin yoğunlaşması ile mümkündür. Bu durum aynı zamanda uzun düzen faz uyumu olarak da bilinmektedir [7].

Süperiletkenliğin önemli özelliklerinden bir diğeri ise “*Süperiletken duruma geçiş, momentum uzayında Bose-Einstein yoğunlaşmasıdır*” şeklinde tanımlanmaktadır [9]. Bunun için öncelikle fermiyon ve bozonlar arasındaki farkı açıklayarak başlamakta fayda vardır. Şekil 2.2 şematik olarak bozonların ve fermiyonların $T=0$ K ve $T \gg 0$ K’daki dağılımlarını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda her iki tip parçacık düşük enerjiden yüksek enerjiye doğru karşılıklı olarak dağılmışlardır. 0 K’de her iki tip parçacıkta minimum enerji durumuna göre enerji seviyelerine yerleşirler. Fermiyonlar Pauli dışarılama ilkesine uyarlar dolayısıyla 0 K’de en yüksek dolu yörüngeinin enerjisi Fermi enerjisi (E_F) olarak adlandırılır. Buna karşılık bozonlar Pauli dışarılama ilkesine uymaz ve bütün parçacıklar taban duruma yerleşir. Bu durumda bütün bozonlar aynı enerji seviyesini işgal ederler [7, 43].

Bose-Einstein yoğunlaşmasını ilk olarak 1920’de Einstein açıklamıştır. Özdeş ve ideal gaz atomları, bozonlar, termal dengede bir kutunun içinde hapsedilirse yeterince düşük sıcaklıklarda en düşük enerji seviyesinde toplanırlar. Bu durum ancak kuantum dalga paketleri üst üste geldiğinde oluşabilir.



Şekil 2.2. Sıfır Kelvin ve yüksek sıcaklıklarda bozonlar ve fermiyonlara ait enerji seviyelerinin şematik gösterimi [7].

Başka bir deyişle parçacıkların dalga boyu kutudaki ortalama parçacık mesafesi kadar olur ve en düşük kuantum durumunda hareketsiz olarak yoğunlaşırlar. Dolayısıyla Bose-Einstein yoğunlaşması makroskobik bir kuantum olgusudur ve bu yüzden süperiletken duruma benzer [44].

Süperiletkenlik ve Bose-Einstein yoğunlaşması birbirlerine oldukça benzeyen iki olgudur ancak aralarında bazı farklılıklar da vardır. Benzerliklerden başlayacak olursak süperiletkenlik ve Bose-Einstein yoğunlaşması makroskobik seviyede oluşan kuantum mekaniksel bir kavramdır. Bu yüzden Bose-Einstein yoğunlaşması süperiletken durumun bir çok özelliğini sergiler. Ayrıca süperiletkenlik ve Bose-Einstein yoğunlaşmasının her ikisi de gerçek uzayda değil momentum uzayında meydana gelmektedir. Yoğunlaşmanın momentum uzayında ya da gerçek uzayda oluşmasının temel farkı basitçe şu şekilde verilebilir. Örnek olarak sıvı-buhar faz geçişi gerçek uzayda gerçekleşir. Geçişten sonra parçacıklar arasındaki ortalama mesafe değişir. Dolayısıyla yoğunlaşma gerçek uzayda olursa bazı fark edilebilir değişiklikler oluşur [7].

Süperiletkenlik ve Bose-Einstein yoğunlaşması iki büyük farklılığa sahiptir. Bose-Einstein yoğunlaşması sırasında bozonlar en düşük enerji seviyesinde düşünülmektedir. Cooper çiftleri ise bir enerji aralığı oluşturarak Fermi enerjisinden olabildiğince düşük enerji seviyesine bulunmak ister. İkinci fark ise; Bose-Einstein yoğunlaşması gerçek bozonları içerirken süperiletken yoğunlaşması komposit bozonlar içermektedir [40].

Geleneksel süperiletkenlerde, faz uyumu Cooper çiftlerinin dalga fonksiyonlarının üst üste binmesinden kaynaklanmaktadır. Bu bakış açısına göre Cooper çiftleri momentum uzayında çiftlenmektedirler [8].

2.1.3. Elektron/Hole Çiftlenmesi ve Yoğunlaşması

Süperiletkenliğin üçüncü önemli özelliği elektron çiftlenme mekanizması ve Cooper çiftleri yoğunlaşma mekanizmasının birbirinden farklı olması yönündedir [9]. Geleneksel süperiletkenlerde fononların aracılık ettiği elektron çiftlenmesi ve dalga fonksiyonlarının üst üste binmesi Cooper çiftleri yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte, HT_c süperiletkenlerde fononlar aynı zamanda elektron çiftlenmesine neden olurken, spin dalgalanmaları ise Cooper çiftlerinin yoğunlaşmasına neden olur. Bu durumda, süperiletken sistemlerin tamamında elektron çiftlenmesi mekanizması Cooper çiftleri yoğunlaşması (uzun aralık faz uyumu) mekanizmasından ayrılmalıdır. Genel olarak, fononlar elektron çiftlenmesinden ve uzun düzen faz uyumundan sorumludur [8].

Fononlar ve spin dalgalanmalarında optik ve akustik olmak üzere iki farklı mod vardır [7,8]. Teorik olarak, bunlardan birinin elektron çiftlenmesinden (akustik mod) diğerinin ise Cooper çiftlerinin yoğunlaşmasından (optik mod) sorumlu olduğu düşünülmektedir.

2.1.4. Enerji Aralığı

Bir süperiletken çiftlenme enerji aralığı (pairing energy gap) ve faz uyum enerji aralığı (phase-coherence energy gap) ile karakterize edilir. Faz uyum aralığı, Δ_c , geçiş sıcaklığı, T_c , ile orantılıdır [7];

$$2\Delta_c = \Lambda k_B T_c \quad 2.1$$

Burada Λ orantı sabiti ve k_B Boltzmann sabitidir. Aynı zamanda, çiftlenme enerji aralığı, Δ_p , çiftlenme sıcaklığı T_{pair} ile orantılıdır [7];

$$2\Delta_p = \Lambda' k_B T_{pair} \quad 2.2$$

Burada Λ' orantı sabitidir. Cooper çiftlerinin oluşumu uzun düzen faz uyumunun başlangıç notasında ortaya çıkmaktadır. Böyle olduğu zaman $T_{pair} > T_c$ olur.

Geleneksel süperiletkenlerde esasında tek bir tane Δ enerji aralığı vardır [7];

$$2\Delta = \Lambda k_B T_c \quad 2.3$$

Bundan dolayı, geleneksel süperiletkenlerde elektron çiftlenmesi ve uzun düzen faz uyumu T_c sıcaklığında meydana gelir.

Buna göre süperiletkenliğin dördüncü önemli özelliği ise gerçekte, homojen süperiletkende $\Delta_p > \Delta_c > \frac{3}{4} k_B T_c$ ve geleneksel bir süperiletkenlerde $\Delta > \frac{3}{4} k_B T_c$ şeklindedir [8]. Geleneksel süperiletkenlerde düşük sıcaklıklarda süperiletkenliğin oluşma nedeni yüksek sıcaklıkta önemli ölçüde termal dalgalanmaların olmasıdır. İstatistik mekanikten termal enerji $\frac{3}{2} k_B T_c$ şeklinde olduğundan yüksek sıcaklıklarda termal enerjinin artması gerektiği açıktır. Geleneksel süperiletkenlerde elektronun bağlanma enerjisi, 2Δ , termal enerjiden büyük olmalıdır. Eğer bu koşul sağlanmaz ise termal dalgalanmalar Cooper çiftlerinin oluşmasını engelleyecektir. Dolayısıyla 2Δ enerjisi $\frac{3}{2} k_B T_c$ değerini aşmak zorundadır. BCS teorisinden bu iki enerjinin birbirine oranı $\frac{2\Delta}{k_B T_c} = 3.52$ dir [8,42]. Bu bir evrensel sabittir ve süperiletkenin cinsinden bağımsızdır

HT_c süperiletkenlerde, aynı kıyaslama faz uyum enerji aralığı açısından yapılabilir. Bu durumda $2\Delta_c > \frac{3}{2} k_B T_c$ şartını sağlamalıdır. HT_c süperiletkenlerde Cooper çiftleri örnek olarak spin dalgalanmaları gibi sistemde var olan bazı bozonik uyarlamalar ile etkileşmelerden dolayı T_c değerinde yoğunlaşır. Bozonik uyarılmalar Cooper çiftlerini direk olarak bir araya getirir ve her Cooper çifti için bu çiftlenmenin gücü $2\Delta_c$ enerjisiyle ölçülür. Eğer bu çiftlenmenin gücü $2\Delta_p$ çiftlenme gücünü geçerse Cooper çiftleri hemen birbirinden ayrılacaktır. Bu yüzden $\Delta_p > \Delta_c$ eşitsizliği geçerli olmak zorundadır [7].

2.1.4. Elektriksel ve Manyetik Özellikler

Süperiletken malzemelerin teknolojik uygulamaları için en önemli özelliklerinden birisi yüksek akım taşıyabilmeleridir. Süperiletkendeki safsızlıklar, kusurlar ve numuneye uygulanan manyetik alan gibi değişkenler, süperiletken malzemenin akım taşıma ve manyetik özelliklerini etkileyerek değiştirebilirler. Safsızlık atomlarına sahip bir malzemede elektriksel direnç [45];

$$\rho = \rho_L + \rho_i \quad 2.4$$

şeklindedir. Burada ρ_L örgü noktalarındaki atomlarla iletkenlik elektronlarının çarpışmasından kaynaklanan dirençtir. Örgüdeki atomların titreşimlerinin genlikleri sıcaklığa bağlı olarak değiştiği için ρ_L , sıcaklık 0 K'e yaklaştığında bu titreşimler durma noktasına geleceği için sıfıra gider. ρ_L her malzemenin kendine özgü bir niteliğidir ve direncin sıcaklıkla değişmediği değerden başlangıç direnci çıkartılarak bulunur. ρ_i ise örgü içine dağılmış safsızlık atomları yada kusurlar ile iletkenlik elektronlarının çarpışmasından kaynaklanan dirençtir. Düşük orandaki safsızlık atomları için ρ_i sıcaklıktan bağımsızdır [45].

HT_c süperiletkenler T_c 'nin üstündeki sıcaklıklarda metalik karakter gösterdikleri için ρ_L oda sıcaklığı ve T_c 'nin üstündeki sıcaklıklar baz alınarak belirlenir. ρ_i ise normal durum direnci 0 K'e fit yapılarak belirlenir. ρ_i ne kadar küçük ise üretilen malzemenin o kadar saf olduğu düşünülür.

İletkenlik elektronlarının ortalama serbest yolu 10^{-7} m (oda sıcaklığındaki metallerde) seviyesinde olduğundan yüzeydeki çarpışmalar ihmal edilebilir. Elbette yüzeyde de çarpışmalar vardır fakat oluşturduğu direnç normal durum direncinden çok düşüktür. Numune soğutulduğunda iletkenlik elektronlarının ortalama serbest yolu artar ve saf metallerde birkaç milimetre seviyesine kadar yükselebilir. Bu durumda iletkenlik elektronlarının çoğu yüzeyden saçılır ve direnç ifadesine yeni bir terim eklenmesi gerekir [8];

$$\rho = \rho_L + \rho_i + \rho_s \quad 2.5$$

burada ρ_s elektronların yüzeyden saçılmasından kaynaklanan dirençtir. Bu sonuca göre ince bir telde yüzey saçılmalarından dolayı direncin artması beklenir.

Manyetik alan varlığında direncin değişimi incelendiğinde, uygulanan manyetik alan ile akımın yönü direncin pozitif ya da negatif değişimine göre değişmektedir. Eğer uygulanan alan ile akım aynı yönde ise elektronlar spiral hareketi yapacağından belirli bir alan değerinden sonra direncin azalacağı görülür. Çünkü uygulanan alan ile elektronun yörüngesel hareketindeki çap değeri azalır. Bu durumda iletkenlik elektronlarının yüzeyden saçılmasından kaynaklanan direnç değeri ortadan kalkar ve malzemenin direncinde bir azalmaya neden olur. Manyetik alan ile akımın birbirlerine dik olması durumunda ise elektronlar numune içinde kutuplanarak direncin artmasına neden olur. Çoğu malzeme manyetodirenç etkisi gösterir, yani uygulanan dış manyetik alanın artmasıyla sahip olduğu elektriksel direnç değişir. Bu durum genelde düşük sıcaklıklarda daha belirgin hale gelir ve malzemedeki safsızlığa bağlı olarak alanın indüklediği direnç, sıfır alan direncinden 2 katından daha fazla olabilmektedir [7, 45].

Süperiletken malzemelerde manyetik alanın dirence etkisi T_c 'nin altında ve üstünde ayrı ayrı incelenmelidir. T_c 'nin üstündeki sıcaklıklarda direncin manyetik alanla değişimi, normal durum direncini çok fazla ($\sim\% 0.1$) etkilemez. Dolayısıyla süperiletkenlerde normal durum direnci alandan bağımsız kabul edilebilir. Gerçi uygulanan alan yeterince büyük ise, elektronların alanla birlikte saparak Brillouin bölgelerini genişlemesine neden olur ve k uzayında birbirlerine yaklaşır. Bu durumda yapı daha da karmaşık bir hal alır ve direnç uygulanan alanla artma eğilimi gösterir.

Bakır içeren süperiletkenler, diğer süperiletkenler (I. tip) gibi manyetik alan uygulanması ile normal durum direnci çok fazla etkilenmez. BSCCO ve YBCO süperiletkenlerinde 10 T alana kadar yapılan uygulamalarda normal durum direncinin çok fazla değişmediği gözlemlenmiştir [41].

T_c 'nin altındaki sıcaklıklarda ise uygulanan alanla birlikte T_c , T_0 ve $\Delta T = T_c - T_0$ değerleri etkilenir. Genelde T_c 'de çok fazla değişim gözlenmezken, T_0 değeri manyetik alandan etkilenecek daha düşük sıcaklıklarda sıfır dirence düşmeye neden olur. Buna bağlı olarak da $\Delta T = T_c - T_0$ genişler. Aynı zamanda uygulanan alanın yönü de bu genişlemede farklılık göstermektedir. Bu durum süperiletken malzemenin anizotropik özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır [41].

Süperiletken faz oluştuktan sonra H_{c1} 'den büyük manyetik alan uygulanması, yapı içerisine manyetik alanın sızmasına ve vortekslerin oluşmasına neden olur. Bu durumda akım uygulandığında vorteksler akımla etkileşir. Bu etkileşme vorteks hareketine ve ısı saçılmasına neden olur. Sonuç olarak akı akış (flux-flow) direnci olarak isimlendirilen bir direnç ortaya çıkar. Bu durum manyetik alana bağlı bir dirençtir.

H_{c1} 'in üstündeki alanlarda uygulanan manyetik alan numunede vortekslerin oluşmasına neden olur. Oluşan vortekslere üç farklı kuvvet etkir. Bunlardan ilki uygulanan akım ve manyetik alan etkisiyle oluşan Lorentz kuvvetidir. İkincisi, vortekslerin birbirlerini itmesine neden olan elektromanyetik itme kuvvetidir. Üçüncüsü ise yapıdaki kusurların neden olduğu tuzaklama kuvvetidir. Lorentz kuvveti vorteks hareketine neden olur ve bu hareket akıma zıt yönde bir elektrik akımı oluşturur ve sonuçta dirence neden olur. Tuzaklama kuvveti oluşan vorteks hareketini durdurucu bir etkiye sahiptir ve bu durumda ohmik direncin oluşmasını engeller. Vorteksler arasındaki itici kuvvette vortekslerin hareketini engelleyici role sahiptir [8,41,45].

İkinci tip süperiletkenlerin manyetik alan altındaki süperiletkenlik geçiş bölgesinde direnç-sıcaklık değişimini açıklamak için farklı teoriler ortaya konmasına rağmen en iyi sonucu ısısal uyarılmış akı akışı (TAFF, Thermally Activated Flux Flow) vermektedir. Gerçi kesin teoriksel bir temeli olmamasına rağmen, manyetik alanla birlikte süperiletken geçişin genişlemesini iyi bir şekilde açıklamaktadır [41].

Yüksek duyarlılıkta yapılan manyetodirenç ölçümlerinde, TAFF yaklaşımına uyumun $R \sim 0.1R_n$ 'den (burada R_n normal durum direncidir) itibaren başladığı ortaya çıkmıştır. Bu noktanın altında ölçülen değerler, TAFF modeline göre üstel değişimden daha hızlıdır. Bu durum sıfır direnç durumuna geçişi gösteren bir sonuçtur. Bazı bilim adamlarına göre bu geçiş vorteks katısı ve vorteks sıvısı arasında donma-erime geçişi olarak nitelendirilmektedir [7].

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde akı dinamiklerinin belirlenmesinde $U(H,T)$ aktivasyon enerjisinin belirlenmesi önemlidir. Isısal olarak aktive edilmiş akı akışı bölgesinde ($\Delta\rho(\Delta T = T_c - T_0)$) direnç değişimi [45];

$$\rho = \rho_0 \exp \left[- \frac{U(J, H, T)}{k_B T} \right] \quad 2.6$$

ile ifade edilir. Burada ρ_0 sabit terim, k_B Boltzman sabiti ve U sıcaklık, uygulanan alan ve akıma bağlı akı hareketi için aktivasyon enerjisidir. Sabit akım uygulanması durumunda $U(H,T)$ akı saçılma mekanizması hakkında bilgi verir. $U(H)$, $\ln(\rho/\rho_0) - 1/T$ grafiğinin eğiminden hesaplanabilir. Manyetik alan uygulanması süperelektronların oluşmasını ve vorteks hareketini etkileyerek, normal-süperiletken geçişindeki gerekli enerji bariyeri değerini değiştirebilir. Uygulanan manyetik alanın artırılması süperiletken geçişinin genişlemesine yol açmaktadır. Bu durum süperiletkenlik geçişinin daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıkmasına sebep olur.

Süperiletken malzemelerin en önemli özelliklerinden biri de yüksek akım taşıma kapasiteleridir. Üretilen süperiletken malzemelerin maksimum akım taşıma kapasitelerini belirten kritik akım yoğunluğu, J_c , değerlerinin belirlenmesi teknoloji açısından son derece önemlidir. J_c hem manyetik ölçümlerden ($M-H$) hem de $i-v$ ölçümlerinden belirlenebilir. $i-v$ ölçümlerinde uygulanan akıma karşı potansiyel oluşmaya başladığı kritik değer kullanılarak J_c belirlenebilir. Kritik akım değerinden sonra uygulanan akım arttırıldıkça numunede oluşacak potansiyel fark artmaya başlayacaktır. Uygulanan akıma karşı potansiyel değişimi incelendiğinde ise saf malzemelerde bu artış lineer ve keskin olurken, polikristal malzemelerde bu artış keskin değildir.

Manyetik alan altında $i-v$ karakteristikleri incelenecek olursa, uygulanan alan direncin oluşmaya başladığı akım değerinin azalmasına neden olacaktır. Çünkü uygulanan manyetik alan ve akım Cooper çiftlerinin daha kolay ayrılmasına neden olur. Buna bağlı olarak dirençli bölgedeki potansiyel değişiminin de lineer olmayan bir davranış sergilemesi beklenir. Bu durum oluşan vorteksler ve Cooper çiftleri üzerinde uygulanan alan ve akıma bağlı olarak bir Lorentz kuvveti oluşmasına neden olur. Vortekslerin yapı içerisinde hareketini engelleyen tuzaklama kuvveti oluşan Lorentz kuvvetinden büyük olduğu durumda vorteksler hareket etmez, fakat Lorentz kuvveti tuzaklama kuvvetinden büyük olursa, vorteksler harekete geçecek ve bir dirence sebep olacaktır. Dirençli bölgedeki değişimin diğer bir sebebi de termal dalgalanmalarda olabilmektedir.

Uygulanan manyetik alan değerleri H_{c1} (ilk kritik manyetik alan değeri) civarında olduğunda $i-v$ karakteristikleri ve J_c değişimleri farklı özellikler sergileyebilmektedir. Bununla birlikte kullanılan numunenin saflığı ve boyutları da $i-v$ ve J_c davranışlarını etkilemektedir. H_{c1} civarında uygulanan manyetik alanın numune içine sızması ile

vortekslerin yapıya girişi ve bu girişe bağlı olarak vortekslerin rasgele dağılımdan, uygulanan manyetik alanın artışı ile düzenli örgü durumuna geçişi önemlidir. Aynı zamanda numune boyutları da vorteks oluşumunu ve oluşan vortekslerin düzenli bir yapıya geçişini de etkilemektedir.

Bir Süperiletken sistemde vorteks durumunu Bulk pinning, Bean-Livingston yüzey bariyeri (BL) ve geometri bariyeri (GB) gibi etkiler belirler ve bu etkiler H_{c1} civarında oluşan vortekslerin karakterizasyonunu ve taşıma özelliklerini etkilemektedir. Bu etkilerden dolayı vortekslerin yapıya girişi için bir enerji bariyeri ortaya çıkar. Dolayısıyla termal yada Lorentz kuvvetine bağlı olarak ortaya çıkan vortekslerin hareketi bu enerji bariyerinden dolayı engellenir [46-48].

Bulk pinning, kuantum mekaniksel olarak düşünülürse, düzen parametresi (Cooper çifti dalga fonksiyonu) örnekteki kusurlarda tuzaklanan vorteksler ile etkileşerek bu noktalarda çekici bir kuvvete neden olur. Uygulanan manyetik alan gradyenti ya da akımdan kaynaklanan herhangi bir Lorentz kuvveti tuzaklama kuvvetinden küçük ise vortekslerin hareketi engellenir. Dolayısıyla ölçülen direnç sıfırdır ve manyetik davranışlar tersinmezdir. Uygulanan manyetik alan ile oluşan manyetizasyon baz alınarak J_c kritik akımı hesaplamak mümkündür. Bu hesaplamaları yapmak için farklı modeller geliştirilmiştir. Genel olarak Bean modeli (J_c , kritik akım H 'dan bağımsız) ya da Kim modeli (J_c $1/H$ ile orantılı değişir) bu modellerin temelini oluşturur. Eğer bulk pinning güçlü ise, manyetizasyon eğrisi, ilk akı numuneye girdiğinde keskin bir sızma piki göstermez, $M-H$ eğrisi simetrik ve kalıcı bir manyetik moment söz konusudur [46].

Geometrik bariyer (GB) modeli örnek geometrisinin köşeli olması durumunda ve uygulanan manyetik alanın örneğin kısa eksenine paralel uygulanması ile en/boy oranı yüksek olan numunelerde ortaya çıkar. Bu tür geometriye sahip örneklerde vorteks enerjisi manyetostatik ve demanyetizasyon etkisi gibi faktörlere bağlıdır. GB etkisine bağlı olarak vorteksler örnek köşelerinden ilk olarak numuneye sızmaya başlar ve sızan manyetik alanın numune içine girmesini geciktirir. Vorteksler arasındaki manyetik potansiyeldeki gradyent, vorteksleri örnek merkezine doğru sürükler. Süperiletkenin içinde herhangi bir Lorentz akımı yoktur ve kristalin alt ve üst yüzünde Meissner akımları akar ve vorteksleri numunenin içine doğru iterler. Geometrik bariyer $0.5 \times H_{c1}$ 'den küçük alan değerlerinde oldukça güçlüdür.

GB etkisi bulk pinning olmadığında manyetik histerisiz ve kritik akım yoğunluğunda bir artışa neden olur. GB etkisi için direk deneysel delil Majer tarafından bulunmuştur [47]. Majer ve arkadaşları şerit şeklindeki numuneyi parlatarak üçgen şeklinde kesit alanına sahip bir formda hazırlamışlardır. Bu numune belirli bir kritik sıcaklık değerinden sonra (70 K) daha güçlü bir manyetik histerisiz üretmiştir. Bu durum üretilen örnekte tamamen GB etkisinden kaynaklanan bir kritik akım yoğunluğu olduğunu göstermiştir.

Literatürde ortaya atılan diğer bir bariyer etkisi Bean-Livingstone (BL) tarafından geliştirilmiştir. Süperiletken bir malzemeye belirli bir alanın üzerinde manyetik alan uygulandığında, bu alan numune içine vorteks formunda sızmaya başlar. Her bir vorteks Φ_0 akısına sahiptir. Birbirine paralel olarak numune içine sızan vorteksler sahip oldukları manyetik özellikten dolayı birbirlerini itme eğilimindedirler. Sadece bu etki göz önüne alındığında yapı içerisinde oluşan vorteks örgüsünün dağılması beklenir. Fakat bu itici kuvveti dengeleyen bir kuvvet mevcuttur. Bu çekici kuvvet yüzeyde oluşan diamanyetik perdeleme akımlarından kaynaklanır. Bu kuvvet yüzeyden içeriye doğru perdeleme akımının azalmasına bağlı olarak değişecektir. Bu olay numunenin hem ön yüzünde hem de arka yüzünde oluşacağı için ön yüzeyde oluşan vorteksin arka yüzünde de aynı özelliklerde oluşacağı şeklinde açıklanmaktadır. Oluşan bu vorteks “vortex image” olarak adlandırılmaktadır. Birbirlerine göre ters yönde vorteks merkezi etrafında dönmeden dolayı akımlar çekici bir etki oluşmasına neden olacaktır. Dolayısıyla vortekslerin yapıya girip dengeye gelmesi yüzeyde oluşan bu etkiden dolayı belirli bir enerji gerektirmektedir. Bu etki Bean-Livingstone yüzey bariyer etkisi olarak adlandırılmaktadır [45-48].

Tel şeklindeki bir örnekte manyetik akı BL ve GB etkisinden dolayı numunenin en/boy oranına bağlı olarak değişir. Vorteks hareketi BL’den çok fazla etkilenir. Genel olarak literatürde HT_c ’ler üzerine yapılan çalışmalarda ise yüksek sıcaklıklarda BL yerine GB akı sızmasının daha etkili olduğu bulunmuştur [46].

Küçük örneklerde yüzey bariyer etkisinden kaynaklanan süperiletkenlik özelliklerinin araştırılması için, Bi-2212 whiskerler düzgün bir morfolojiye sahip olduklarından kolayca kullanılabilir. Yani yüksek kristalleşme düzgün geometriye neden olmaktadır. Bu durum GB ve BL etkisinin araştırılmasına olanak vermektedir.

Uygulanan manyetik alanın numune içine sızması düşünülürse düşük manyetik alanlar uygulandığında H_{c1} manyetik alanın numune içine sızması i - v ölçümlerinde bir değişime sebep olabilir [43];

$$H_{c1}(T) = \Phi_0 \cdot \ln(\kappa) / 4\pi\lambda^2 \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right) \quad 2.7$$

H_{c1} , uyum uzunluğunu Bi-2212 single kristaller için $\xi(0) = 2.3$ nm ve sızma derinliğini $\lambda(0) = 200$ nm alınarak hesaplanabilir [47]. Uygulanan manyetik alan değerlerinin H_{c1} civarında olup olmadığının anlaşılması ve sıcaklıkla değişimin incelenmesi açısından vorteks dinamiklerinin belirlenmesi için önemli bir parametredir.

GB ve BL etkileri baz alınarak manyetik alanın yapı içerisine sızması ve bu duruma bağlı olarak akım taşıma özellikleri önemlidir. GB ve BL etkilerinin sıcaklık ve numune boyutlarına bağlı olarak değişimi aşağıdaki denklemler ile hesaplanabilir [15-48];

$$\begin{aligned} H_{BL} &= \sqrt{\frac{t}{w}} H_c(T) \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right) \\ H_{GB} &= H_{c1}(T) \tanh\left(\sqrt{0.36 \frac{t}{w}}\right) \end{aligned} \quad 2.8$$

burada $H_c(T) = \sqrt{2}\kappa H_{c1} / \ln(\kappa)$, t numune kalınlığı, w genişlik ve T_0 vorteks dinamiklerine bağlı karakteristik bir sıcaklığı (literatürde Bi-2212 için 35 K'dır) göstermektedir [190]. Yukarıda bahsedilen vorteks durumunun numune boyutlarına ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi hem manyetizasyonda hem de taşıma özelliklerinde değişime neden olabilmektedir.

2.2. Süperiletken Malzemeler

1908’de Onnes tarafından Süperiletkenliğin keşfinden sonra günümüze kadar gerek metal, gerek alaşım gerekse bileşik olmak üzere yaklaşık 7000 kadar süperiletken materyal keşfedilmiştir [35]. Bu süperiletken malzemeler, kristal yapı ve diğer özellikleri göz önüne alındığında farklı gruplara ayrılabilir. Aynı zamanda bu sınıflandırma her bir malzemenin süperiletkenlik mekanizmalarına göre de yapılabilir. Temel olarak fiziksel özellikleri açısından süperiletken malzemeler 3’e ayırmak mümkündür.

- 1- Metal veya alaşım süperiletkenler,
- 2- Manyetik olmayan süperiletkenler,
- 3- Manyetik süperiletkenler.

Bununla birlikte bazı malzemelerin sadece belli şartlar altında süperiletken özellik gösterdikleri bulunmuştur. Örneğin bu malzemeler yüksek basınç ya da elektromanyetik radyasyona maruz bırakıldığında süperiletken özellik göstermeye başlamaktadır. Geleneksel olmayan (chevrel faz süperiletkenleri ve bakır oksit içeren süperiletkenler) süperiletkenlerden bazılarında ise, süperiletken durum uygulanan manyetik alanla indüklenebilmektedir [7].

2.2.1. Metal ve Alaşım Süperiletken Malzemeler

Süperiletken malzemelerin ilk grubu Kamerlingh Onnes ve asistanı Gilles Holst tarafından ilk süperiletkenliğin keşfedildiği malzeme olan metalik Hg’yi de içine alan manyetik olmayan element ve bunların alaşımlarını içermektedir [49]. Bu malzemelerdeki süperiletken durum, BCS teorisi ile uyumludur ve ilk grup süperiletken malzemeler “geleneksel süperiletkenler” olarak adlandırılırlar. Bu malzemelerin süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları 20 K değerini aşmamıştır ve çoğu I. Tip süperiletkenlik özellik göstermektedir (H_c ’den sonra normal duruma keskin bir geçiş vb.). Metal ve alaşım süperiletkenler düşük kritik sıcaklık ve alan değerlerine sahip oldukları için günümüzde teknolojik uygulama açısından uygun malzemeler olarak kabul edilmemektedirler.

Periyodik tablodaki elementlerin yarısından fazlası süperiletkenlik özelliği gösterir ve bu grup içinde yer alır. Ancak, periyodik tabloda bulunan elementlerin 16 tanesi yalnızca ince film formunda üretildiğinde, yüksek basınç ya da elektromanyetik radyasyona

maruz bırakıldıklarında süperiletken faza geçebilmektedirler. Metalik elementlerin çoğu süperiletkendir fakat oda sıcaklığında çok iyi iletken olan soy metaller (bakır, gümüş ve altın) hiçbir koşulda süperiletken özellik göstermemektedirler. Manyetik bir malzeme olan Fe çok yüksek basınçlar altında ancak süperiletken özellik göstermiştir. Yarıiletken olan Si ve Ge yaklaşık 2 kbar basınç altında ancak süperiletken olmuşlardır. Basınç altında süperiletken hale gelen diğer elementler ise ; As, Bi, Ce, Cs, Li, P, Sb, Se, Te, U, Y ‘dan oluşur [7,8].

Bazı elementlerin kritik geçiş sıcaklıkları ince film formatında hazırlandıklarında hızlı bir şekilde artar. Örnek olarak tungsten’in geçiş sıcaklığı hacimsel formunda 0.015 K iken ince film formunda hazırlandığında 5.5 K değerine yükselir. Aynı şekilde molibden’de geçiş sıcaklığı 0.92 K’den 7.2 K’e ve titanyum ise 0.42 K’den 2.52 K’e yükselmektedir. Diğer bir ilginç sonuç ise krom için bulunmuştur ve sadece yüksek basınç altında ince film formatında süperiletken özellik göstermektedir. Diğer üretim şartlarında süperiletken değildir. Bi, Cs, Ge, Li ve Si’da ince film yada yüksek basınç altında süperiletken özellik göstermektedir [8].

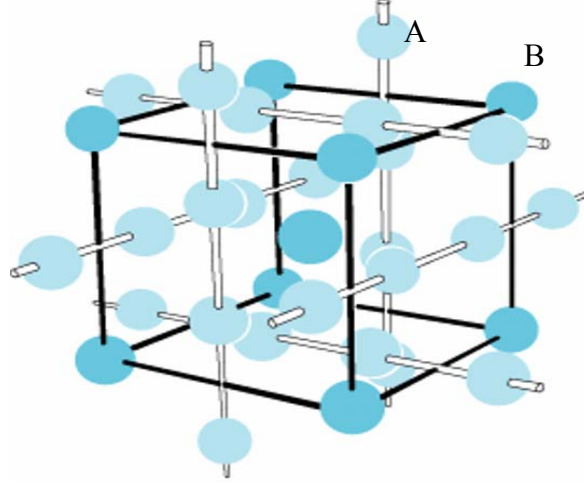
Alaşımın çok az bir bölümü süperiletken özellik gösterir ve genellikle çok düşük geçiş sıcaklığı ve kritik alan değerleriyle teknolojik açıdan uygun malzemeler değildir. Bununla birlikte BCS tipi davranış sergilerler.

2.2.2. Manyetik Olmayan Süperiletken Malzemeler

Bu malzemelerin süperiletkenlik durumu iki süperiletken alt grubun etkileşmesiyle karakterize edilir. Bunlardan biri HT_c yani II. tip süperiletkenlik (H_{c1} ve H_{c2} olmak üzere iki farklı kritik manyetik alan değeri vb. özellikler sergileyen süperiletkenler) sergilerken yüksek T_c değerlerine sahiptirler. Diğeri ise BCS tipi birinci gruba giren elementel ya da alaşım süperiletkendir. Bunların kritik geçiş sıcaklıkları yaklaşık 40 K ile sınırlıdır. Bu grupta değerlendirilen süperiletken aileler:

A-15 süperiletkenleri; B geçiş metali olmayan bir element olmak üzere Nb_3B ve V_3B gibi niyobyum ve vanadyumun oluşturduğu intermetalik bileşiklerdir. Bu bileşikler beta-tungsten (B-W) kristal yapısındadır ve genel formülü A_3B ’dir. Bazı önemli olanları ise $A=Nb, V, Ta, Zr$ ve $B=Sn, Ge, Al, Ga, Si$ elementel karışımdan oluşan alaşımlardır [8,45].

A_3B yapısının kristalografik düzenlenimi Şekil 2.3’de verilmiştir. B atomu hacim merkezli kübik alt örgüsünde iken A atomları ise birbiri ile etkileşmeyen ortogonal bir boyutlu zincirlerin 3’lü set halinde küp oluşturan yüzeylerindedir. A atomları arasındaki mesafe zincirler arasındaki mesafeden yaklaşık % 22 daha kısadır [26].



Şekil 2.3. *A-15 süperiletkenlerinin genel kristalografik yapısı [7].*

İlk *A-15 süperiletkeni* olan V_3Si Hardy ve Hulm tarafından 1954’de keşfedilmiştir. Yaklaşık 70 farklı *A-15 süperiletkeni* 1985’den beri bilinmektedir. Bakır bazlı süperiletkenliğin keşfinden önce *A-15* bileşikler en yüksek T_c ’ye sahip süperiletkenlerdir. Tablo 2.1’de *A-15 süperiletkenlerinin* bazılarının özellikleri verilmiştir. *A-15 süperiletkenlerinin* kritik sıcaklıkları 3:1 stokiyometrisindeki değişime çok duyarlıdır. Aynı zamanda bu malzemeler radyasyon deformasyonuna da oldukça duyarlıdır [7].

A-15 süperiletkenlerinin bazı özellikleri BCS teorisi ile açıklanamamaktadır. Uyum uzunluğu 35-200 Å arasındadır ve çok kısadır. Bunlar olağan dışı yumuşak akustik ve optik fonon modlarına sahiplerdir. Yapısal faz dönüşümü (martensit vb.) ve bununla birlikte örgü kararsızlığı ile süperiletkenliğin olduğu duruma *A-15* bileşikler iyi birer örnektir. Aynı zamanda sıkı paketlenmiş tek boyutlu zincirler de kristal kararsızlığının sebebi olarak düşünülmektedir. V_3Si ve Nb_3Sn için yapısal faz geçiş sıcaklığı sırasıyla 20.5 K ve 43 K’dir. V_3Ga ve Nb_3Al ’de bu geçiş sırasıyla yaklaşık 50 K ve 80 K’de gerçekleşir. Tetragonal-kübik simetri geçişi birim hücrenin hacmi sabit kalarak kristal örgünün yeniden düzenlenişi ile gerçekleşmektedir. *A-15 süperiletkenlerinin* Debye sıcaklığı 300-500 K

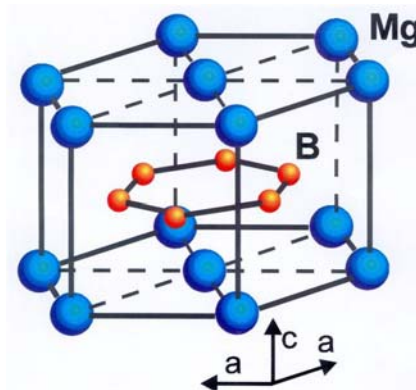
arasındadır. Ancak yarı kararlı örgü daha yüksek T_c sergiler. T_c değerinin artmasının ana sebeplerinden biri fonon spektrumlarının yumuşamasıdır yani T_c 'deki artma fonon spektrumunun yüksek frekanstan düşük fonon frekansı durumuna geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir [43].

Tablo 2.1. Bazı A-15 süperiletkenlerinin T_c ve H_{c2} değerleri[7].

Bileşik	T_c (K)	H_c (T)
Nb ₃ Ge	23.2	38
Nb ₃ Ga	20.3	34
Nb ₃ Al	18.9	33
Nb ₃ Sn	18.3	24
V ₃ Si	17.1	23
V ₃ Ga	15.4	23

A-15 malzemeleri kırılgan özelliğe sahip olduklarından teknolojik uygulanabilirlikleri yaygın değildir. Fakat farklı teknikler kullanılarak üretilen magnetlerin 4.2 K'de 20 T alan ürettikleri bulunmuştur [44].

2001 yılında Akimitsu tarafından MgB₂'nin ~39 K'de süperiletken olduğu bulunmuştur [32]. MgB₂ saf alaşım ve metaller arasında en yüksek geçiş sıcaklığına sahip malzeme olmuştur. Şekil 2.4'de gösterildiği gibi MgB₂'nin kristal yapısı oldukça basittir ve c-ekseni boyunca sıralanmış bor ve magnezyum tabakalarından oluşur. Her iki tabakada hegzagonal düzenlenişe sahiptir [33,34].



Şekil 2.4. MgB₂'nin kristal yapısı[8].

MgB₂'nin fiziksel özellikleri de kendine özgüdür. MgB₂'nin durum yoğunluğu ve normal durum direnci çok düşük değere sahiptir. Öyle ki, normal durum direnci Nb₃Ge ile karşılaştırıldığında 20 kez daha düşüktür. Süperiletken durumda iken eksensel olarak 7 kat farklılık gösteren anizotropik kritik manyetik alan değerine sahiptir ve iki farklı enerji aralığı sergiler. MgB₂'nin bazı özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir. Görüldüğü gibi MgB₂ hem yüksek kritik akım yoğunluğu hem de yüksek manyetik alan değerine sahiptir. MgB₂'nin enerji aralığı incelendiğinde ise 2 farklı enerji aralığına sahip olmasından dolayı *s*-dalga (s-wave) simetri gösterdiği bulunmuştur. Geniş enerji aralığı yüksek derecede anizotropik iken düşük aralık izotropik ya da çok az anizotropiktir. Band yapısı çalışmaları MgB₂'nin fermi yüzeyinde en azından iki tür banda sahip olduğunu göstermiştir; birincisi borun σ -orbitallerinin oluşturduğu ağır hole bandı, ikincisi ise borun π -orbitalleri ile oluşan geniş ve düşük etkin kütleli banttır [7, 35, 50].

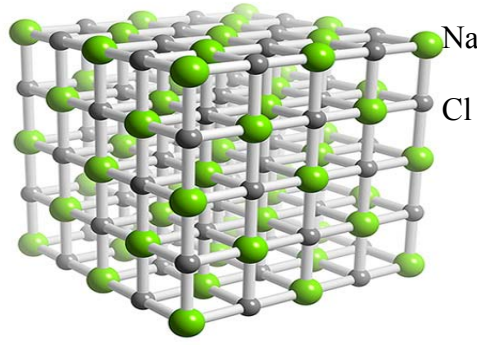
Tablo 2.2. MgB₂'nin temel özellikleri [7,50].

Süperiletken geçiş sıcaklığı, T_c	39 K
Uyum Uzunluğu, ξ_0	5 nm
Sızma Derinliği, λ	140 nm
Ginzburg-Landau Parametresi, κ	≈ 25
Elektron serbest yolu, l	≈ 60 nm
H_{c2}	16 T
H_{c1}	30 mT
J_c (5 K'de)	$\approx 4 \times 10^5$ A/cm ²

MgB₂'de süperiletkenlik boron tabakalarında oluşur. Elektron-fonon çiftlenmesinin süperiletkenlik oluşumunu sağladığı düşünülmektedir. İzotop etkisi de MgB₂'de oldukça etkindir [50].

Yüksek kritik alan ucuz maliyet ve doğada bolluğu nedeni ile teknolojik uygulamalar için MgB₂ günümüzde de yoğun şekilde çalışılan malzemelerin başında gelmektedir.

Manyetik olmayan ve Süperiletken özellik gösteren birçok ikili bileşik vardır. Bu bileşikler yüksek T_c ve H_c özelliği göstermektedir. Şekil 2.5’de verildiği gibi NaCl yapısında birçok ikili bileşik süperiletken malzeme vardır. NaCl yapısı bütün yönlerde A ve B atomlarının yer değiştirdiği yüzey merkezli kübik yapıdır. NaCl yapısındaki AB süperiletkenlerinde A periyodik tablonun III, IV, V ve VI sütunlarındaki geçiş elementlerinden biridir, B ise geçiş elementi olmayan bir atomdur. Bu gruba giren malzemelerde en yüksek kritik geçiş sıcaklığı IV, V ve VI sütunları ile üretilen ikili alaşımlarda gözlenmiştir [8].



Şekil 2.5. Nitrit ve karbitlerin NaCl yapısındaki kristalografik düzenlenişi[7].

Gerçekte nitritler ve carbitlerde stokiometrik oran 1:1 değildir. Örnek olarak NbN 1:1 oranında asla hazırlanamaz ve gerçekte $NbN_{0.92}$ ’dir dolayısıyla yapıda birçok boşluk vardır. Bu duruma örnek olarak $VN_{0.75}$, $VCo_{0.84}$ verilebilir. İlginç bir durum olarak $NbN_{0.92}$ yapısındaki boşluklar karbonla doldurularak $NbC_{0.1}N_{0.9}$ yapısı oluşturulursa $T_c=17.8$ K olmaktadır [8]. Bu gruba giren TaN 6.5 K, VN 8.5 K, HfN 8.8 K, ZrN 10.7 K ve NbN 17.3 K’de süperiletken faza geçmektedir.

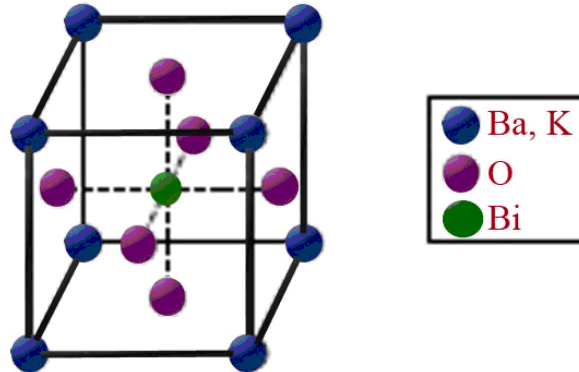
Bütün ikili bileşiklerde d -elektron ve sp -elektron olmak üzere iki ayrı iletkenlik bandı vardır. d -elektron bandı çok dardır ve buna karşılık sp -elektron bandı oldukça geniştir. Yapılan deneysel çalışmalarda elektron-fonon çiftlenmesinin süperiletkenliği oluşturduğu önerilmiştir. Oluşan kristal örgüleri çok kararlı ve mekaniksel kusurlara fazla duyarlı değildir [51].

Birkaç düzüne kadar AB_2 yapısındaki bileşikler süperiletken özellik gösterir ve yaprak fazları (Laves phase) olarak isimlendirilirler. Bunların bazılarının kritik sıcaklıkları

10 K'nin üzerindedir ve yüksek kritik alan değerine sahiptirler. Örnek olarak $Zr_{0.5}Hf_{0.5}V_2$ 'nin T_c değeri 10.1 K ve $H_{c2}=24$ T 'dir. $CaIr_2$ ve ZrV_2 'nin kritik sıcaklıkları 6.2 K ve 9.6 K'dir. AB_2 malzemelerinin diğer alaşım ve bileşiklerle karşılaştırıldığında çok sert ve kırılğan olmamalarından dolayı bazı avantajları vardır [8].

Çok düşük sıcaklıklarda süperiletken olan birkaç yarıiletken de bulunmaktadır. Yarıiletkenlerin taşıyıcı konsantrasyonu metallere göre çok düşüktür. Yarıiletkenler manyetik olmadığından ikinci grupta incelemek doğru olur. GeTe 1964'de keşfedilen ilk yarıiletken süperiletken malzemedir ve geçiş sıcaklığı $T_c=0.1$ K'dir. Bunu takiben $SrTiO_3$ 'ün 0.3 K'de süperiletken olduğu bulunmuştur. Belirli bir düşük sıcaklık değerinde yapıda bir faz dönüşümü olur ve kübik yapılarında bir deformasyona uğrar. Bu malzemelerde basınç ile T_c 'nin arttığı gözlenmiştir ve kritik alan değerleri ise çok düşüktür [8,44].

1975'de Sleight vd. $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ metal oksit sisteminin $x=0.25$ değeri için 13.7 K'de süperiletken olduğunu keşfetmişlerdir [52]. Bu ailenin diğer üyeleri 1988'de keşfedilen $BaPb_{0.75}Sb_{0.35}O_3$ ($T_c=0.3$) ve $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (BKBO)'dir [28,29]. Metal oksit BKBO diğer alaşım süperiletkenlerden çok daha ilginç bir malzemedir ve kritik sıcaklığı, A-15 bileşiklerinden daha yüksek ve bakır içermeyen ilk oksit süperiletkenidir. $x=0.4$ için T_c değeri yaklaşık 32 K'dir. $x \geq 0.35$ için bu bileşik kübik perovskite yapı sergiler. Son yıllarda yapılan çalışmalar BKBO'nun kristal yapısının a_0 basit kübik perovskite yapısının birim hücre parametresi olmak üzere $a \approx a_0$ ve $c \approx 2a_0$ örgü parametrelerine sahip tabakalı kübik olmayan bir yapı gösterdiği bulunmuştur, Şekil 2.6 [53].



Şekil 2.6. *BaKBiO sisteminin kristal yapısı [45].*

Farklı çalışmalar elektron-fonon çiftlenmesinin BKBO'daki süperiletkenlik mekanizmasından sorumlu olduğunu ortaya çıkarmıştır. Örnek olarak BKBO'daki izotop etkisi oldukça yüksektir. ^{16}O ile ^{18}O yer değiştirildiğinde kritik sıcaklık çok aşırı düşmüştür. T_c 'nin üzerinde ve altında BKBO elektron-fonon çiftlenmesiyle ortaya çıkan normal durum pseudogap davranışını sergiler. BKBO'ya uygulanan two-band modeli elde edilen deneysel verilerle uyum göstermiştir [10,53].

2.2.3. Manyetik Süperiletken Malzemeler

En geniş süperiletken grubudur ve geleneksel olmayan (unconventional) süperiletkenler olarak isimlendirilir. Geleneksel olmayan süperiletkenlerin ayırıcı özelliği manyetik düzenlenmeye sahip olmalarıdır. Manyetik süperiletkenlerde yük taşıyıcıların yoğunluğu çok düşüktür. Spin dalgalanmaları uzun düzen faz uyumunun başlamasına yardım eder ve bunların çoğunda manyetik düzenleme antiferromanyetik formdadır. Buna karşın antiferromanyetik süperiletkenlere zıt olarak ferromanyetik süperiletkenler daha düşük kritik sıcaklığa sahiptir. Manyetik düzenin tipinden bağımsız olarak, geleneksel olmayan süperiletkenlerde çiftlenme mekanizması güçlüdür ve lineer olmayan elektron-fonon etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu gruba ait bütün süperiletkenlerde uyum uzunluğu çok kısa ve sızma derinliği çok geniştir. Dolayısıyla bütün geleneksel olmayan süperiletkenler ikinci tiptir. Bu malzemeler yüksek üst kritik alan değerine sahiptir ve bu gruptaki süperiletkenlerin çoğu teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadırlar [49].

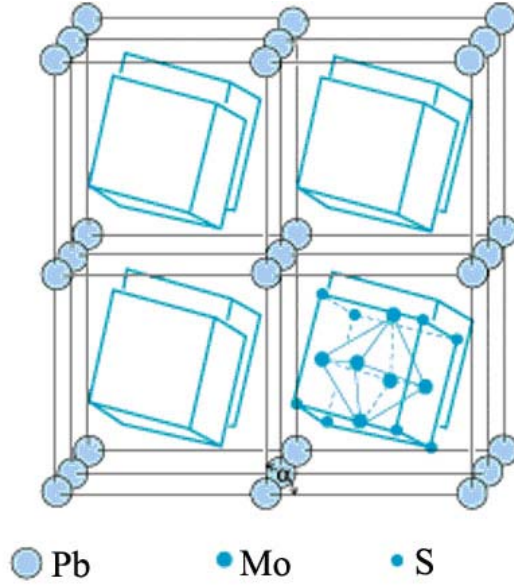
1971'de Chevrel vd. M metal ve nadir toprak elementi ve $x=1.2$ olmak üzere $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ kimyasal formülüne sahip, üçlü (ternary) molibden sülfür içeren yeni bir sınıf malzeme keşfetmişlerdir [54]. Bunlar Chevrel fazları olarak isimlendirilir. S'nin Se ve Te ile yer değiştirilmesiyle Chevrel fazları süperiletken özellik göstermektedir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin keşfedilmesinden önce A-15 süperiletkenleri en yüksek T_c 'ye sahipken Chevrel fazların bulunmasıyla A-15 süperiletkenlerinden daha yüksek H_{c2} 'ye sahip olmuşlardır.

Chevrel fazlarının kristal yapısı oldukça ilginçtir. Bu bileşikler hekzagonal-rhombohedral yapıda kristalleşir. Chevrel faz kristal yapısının blokları M elementleri ve Mo_6X_8 moleküler kümeleridir. Her Mo_6X_8 yüzey merkezlerindeki Mo ve köşelerdeki X atomları ile yavaşça deforme olmuş küp oluştururlar, Şekil 2.7. Bu malzemeler çok

kırılıdır. Dolayısıyla kablo ve benzeri formlarda üretimine imkan vermezler. Chevrel fazlardaki süperiletkenlik nadir toprak elementlerinin antiferromanyetizması ile gelişmektedir. Örnek olarak (RE)Mo₆X₈, RE=Gd, Tb, Dy ve Er (T_N = 0.84 K, 0.9 K, 0.4 K ve 0.15 K) nadir toprak elementlerinin uzun aralık antiferromanyetik düzeni sırasıyla T_c =1.4 K, 1.65 K, 2.1 K ve 1.85 K sıcaklıklarda süperiletkenliğe neden olur. HoMo₆S₈'de ise nadir toprak elementlerinin manyetik düzeni ferromanyetik uzun düzene neden olmaktadır. İlk olarak HoMo₆S₈'de düzgün olmayan ferromanyetik faz, süperiletken durumda gözlenir. Daha fazla soğutulduğunda uzun düzen ferromanyetik faz ortaya çıkar ve süperiletken fazı bozar. HoMo₆S₈ sadece 0.65 K ve 2 K arasında süperiletken özellik gösterebilir ve 0.65 K'nin altında ferromanyetik özellik gösterir [55-58].

Metaller oldukça iyi elektron düzenine sahip malzemelerdir. Bu durum bir metaldeki elektronlarda ortalama alan yaklaşımının kullanılabileceği anlamına gelmektedir. Bu yaklaşıma göre bir kristaldeki elektron diğer bir elektronun oluşturduğu ortalama bir alan ile hareket eder. Bu yüzden bütün elektronların konumlarını bilmek gereksizdir. HT_c süperiletkenler ve güçlü elektron düzenine sahip malzemelerde ortalama alan yaklaşımı kullanılamaz. Her elektronun hareketi ve konumu diğer elektronlar ile uyumlu olmalıdır. Bu tip malzemelerde elektron-fonon etkileşmesi metallerdekinden daha güçlüdür. Sonuç olarak elektron-elektron korelasyonu ve elektron-fonon etkileşmesi sıcaklığa bağlı olarak diğer elektronlarla kuvvetli bir şekilde etkileşen güçlü bir elektronik, manyetik ve kristalografik çiftlenmeyle sonuçlanır [7].

HT_c süperiletkenler; 1986 yılında LaBaCuO'nin keşfi ile birlikte içerisinde bakır oksit düzlemi olan bileşikler "cuprate" olarak isimlendirilmeye başlanmıştır. Bu tip bileşikler aynı zamanda yüksek sıcaklık (HT_c) süperiletkenleri olarak da adlandırılır. İlk yüksek sıcaklık süperiletkeni (La_{1-x}M_x)₂CuO_{4-δ} (M=Sr yada Ba) (T_c ~38K) 1986 yılında IBM laboratuvarlarında Bednorz ve Müller tarafından keşfedilmiştir [25]. Bu keşif süperiletkenler de bir devrim niteliğindedir çünkü süperiletkenliğin 30 K'nin üstünde var olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.7. Chevrel fazına ait süperiletkenlerin kristalografik yapısı [8].

Düşük sıcaklıkta süperiletken olan birçok “cuprate” süperiletken vardır. Bunları kimyasal formüllerine göre farklı sınıflara ayırmak mümkündür. Genel olarak HT_c süperiletken aileleri CuO_2 düzlemlerine sahiptir ve CuO_2 düzlem sayısının artmasıyla T_c 'nin arttığı görülür. Ancak $NdCeCuO$ (NCCO) bu durumun dışındadır ve diğerleri ile karşılaştırıldığında elektron tipi iletkenlik göstermektedir [30].

HT_c süperiletkenlerin kristal yapıları yüksek anizotropiye sahip perovskite tipindedir. Böyle bir yapı HT_c süperiletkenlerin birçok fiziksel özelliğini açıklamakta oldukça yararlı olmaktadır. Geleneksel süperiletkenlerde yapısal kusurların çok fazla önemi yoktur çünkü uyum uzunluğu sızma derinliğinden çok daha büyüktür. Ancak HT_c süperiletkenler için bu durum söz konusu değildir. Çünkü hem uyum uzunluğu hem de sızma derinliği yapısal kusurlardan ve safsızlıklardan önemli ölçüde etkilenmektedir [51].

Bazı CuO_2 perovskite'ler (örneğin YBCO ve LBCO) yalıtkan özellik gösterebilmektedir. Bu materyallerin süperiletken olmaları için yük taşıyıcıları ile katkılanmaları gerekir. Katkılama HT_c 'lerin süperiletkenlik özellikleri üzerine oldukça önemli bir etkiye sahiptir. HT_c süperiletkenlerin CuO_2 düzlemlerindeki yük taşıyıcılarının artması sonucu belirli bir değere kadar T_c 'yi artırır ve daha sonra süperiletkenlik azalır veya kaybolur [25,26].

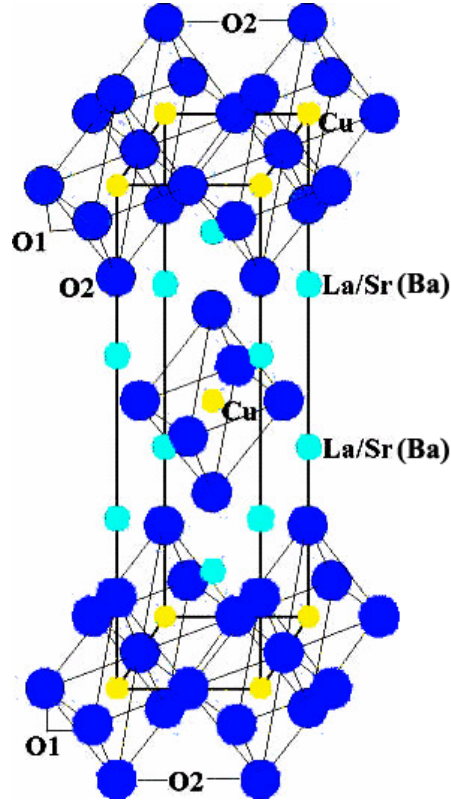
HT_c 'lerde süperiletkenlik CuO_2 düzlemlerinde oluşur. Bu yüzden CuO_2 düzlemlerinde yapısal değişiklikler kritik sıcaklığı etkiler. CuO_2 tabakalarının yapısı temelde tetragonalıdır. Sabit katkılama seviyesinde, en yüksek T_c düzgün ve kare CuO_2 düzlemlerine sahip cuprate'lerde gözlenir. Cuprate'lerdeki CuO_2 düzlemleri bu düzlemlere yük taşıyıcı sağlayan Bi, O, Y, Ba, La gibi diğer tabakalarla ayrılır. Bu tabakalar genelde yük rezervuarı olarak isimlendirilir [59].

Geleneksel süperiletkenlerde kritik sıcaklık yük taşıyıcıların artmasıyla yaklaşık lineer olarak artarken, HT_c süperiletkenlerde bu değişim lineer artış şeklinde değildir. Çoğu hole katkılanmış süperiletkende katkılama miktarı süperiletkenlik geçiş sıcaklığını değiştirmektedir. Katkılanan hole konsantrasyonu çok düşük olduğunda CuO_2 düzlemleri antiferromanyetik özellik gösterir. Belirli bir kritik değere kadar hole konsantrasyonu arttırılırsa malzeme süperiletken özellik sergilemeye başlar ve hole konsantrasyonunun arttırılması ile bir maksimuma ulaşır. Belirli bir üst limitten sonra ise malzeme normal metal özellik göstermeye başlar. Bu durum için deneysel yaklaşım aşağıda verildiği şekildedir [60];

$$T_c(p) \approx T_{c,\max} (1 - 82.6(p - 0.16)^2) \quad 2.9$$

Burada $T_{c,\max}$ belirli bir kompozisyon için maksimum kritik sıcaklıktır. Farklı HT_c süperiletken sistemler için değişmekle birlikte süperiletkenlik genel olarak $0.05 \leq p \leq 0.27$ olduğunda ortaya çıkar. Süperiletken fazın farklı katkılama seviyesi underdoped, optimally doped ve over doped olarak isimlendirilir. Yalıtkan faz $p < 0.05$ olduğunda ortaya çıkar ve underdoped olarak isimlendirilir. $p = 0.27$ 'nin üzerinde ise HT_c sistemler metalik özellik göstermektedir ve overdoped olarak isimlendirilir. p 'nin 0.05 ve 0.27 arasındaki aldığı değerler ise optimally doped olarak adlandırılır [61].

$\text{La}_2\text{BaCuO}_4$ (LBCO) sisteminde T_c 'nin maksimum değeri 38 K'dir. LBCO'nun tetragonal birim hücresi Şekil 2.8'da gösterilmektedir. Örgü sabitleri $a \approx 5.35 \text{ Å}$, $b \approx 5.40 \text{ Å}$ ve $c \approx 13.15 \text{ Å}$ şeklindedir. Bu bileşik 214 yapısı olarak adlandırılır çünkü iki La(Ba), bir Cu ve dört O atomuna sahiptir [7,25].

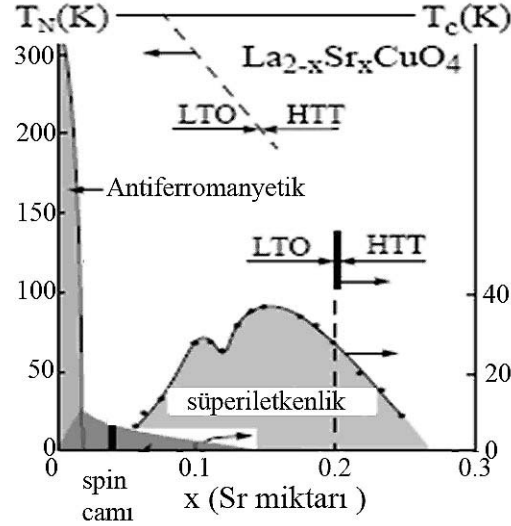


Şekil 2.8. *LBCO süperiletkeninin kristal yapısı [56].*

LBCO’da iletken CuO_2 düzlemleri yük rezervuarı olarak davranan LaO düzleminden 6.6 Å uzaklıktadır. Kristallerde oksijen O^{2-} valans durumundadır. Lantan 3 elektron kaybeder ve La^{+3} durumuna geçerek kararlı kapalı kabuğa sahip bir atomik düzenlenmeye ulaşır. Yük nötrallığını korumak için bakır atomları Cu^{+2} düzenlenmesinde 4s veya d elektronlarından birini kaybeder. Bu durum d kabuğunda bir hole oluşturur ve bu yüzden Cu^{+2} kristalde $\frac{1}{2}$ net spinine sahip olur. c-ekseni boyunca iletkenlik düzlemindeki her bakır atomu altında ve üstünde oksijen atomları vardır. Bu oksijen atomları “apical O” olarak isimlendirilir. Bu yüzden LBCO’da bakır iyonları oksijen oktahedrasıyla çevrilmiştir. Cu atomu ve apical O arasındaki mesafe yaklaşık 2.4 Å’dur ve Cu düzlemleri arasındaki mesafeden daha büyüktür [56,57,10]. Çoğu H_{T_c} süperiletken sistemleri yaklaşık 2.4 Å mesafe ile iletkenlik düzlemlerinden ayrılan “apical oksijen’lere” sahiptir [7,8,25,44].

LSCO süperiletkenin faz diyagramı Şekil 2.9’de gösterilmektedir. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ sisteminde yüksek Sr katkılanmasında ($0.02 \leq x \leq 0.08$) ferromanyetik düzen yoktur. Yalıtkan-metal geçişi (IMT) yaklaşık $x=0.04-0.05$ ’de oluşur. x’in yaklaşık 0.05 ve 0.27

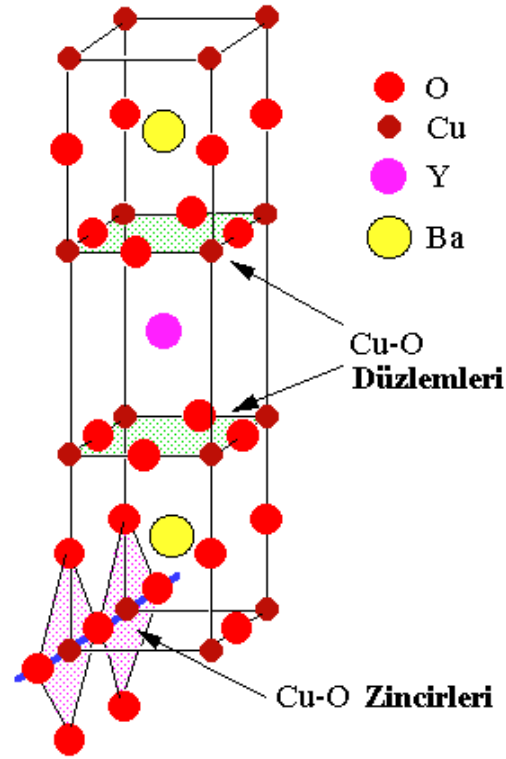
arasında olduğu Sr katkılması için düşük sıcaklıklarda süperiletken faz elde edilir. Maksimum T_c x'in yaklaşık 0.16 olduğu değerde ortaya çıkmıştır. Şekil 2.9'den görülebileceği gibi LSCO'da La ile Sr' un yer değiştirmesi ortorombik-tetragonal yapı dönüşüme neden olmaktadır [62].



Şekil 2.9. *LS(B)CO için faz diyagramı, burada LTO: düşük sıcaklık Ortorombik yapıyı ve HTT: yüksek sıcaklık Tetragonal yapıyı göstermektedir[7].*

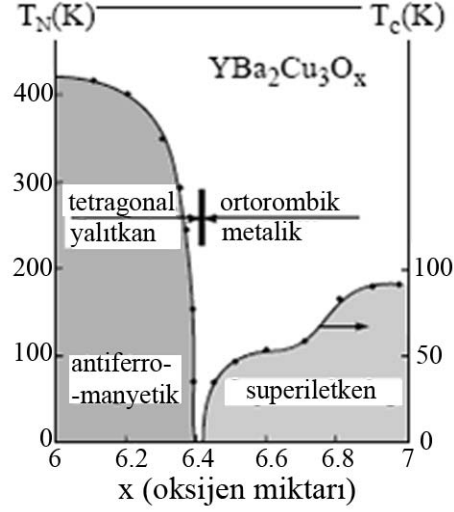
Şekil 2.9'de $T_c(x)$ bağımlılığı yaklaşık çan eğrisi şeklindedir. $x=1/8$ katkılmasında eğri minimuma ulaşılmaktadır. Bu dip 1/8 anomali olarak adlandırılır ve LSCO'ya özgüdür [7].

YBCO 77 K'den yüksek T_c gösteren ilk süperiletken sistemdir. $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ nominal kompozisyonundan dolayı genelde Y-123 şeklinde de ifade edilmektedir. YBCO'nun ortorombik birim hücresi Şekil 2.10'da verilmiştir. Ortorombik simetri gösteren Y-123 HT_c süperiletken sisteminin birim hücre örgü sabitleri $a \approx 3.82 \text{ Å}$, $b \approx 3.89 \text{ Å}$ ve $c \approx 11.7 \text{ Å}$ 'dur. İki CuO_2 tabakası bir ytriyum atomu ile ayrılmaktadır. YBCO süperiletkeni diğer HT_c süperiletkenlerden farklı olarak hem CuO_2 tabakalarına hem de CuO zincir yapısına sahiptir. Süperiletken faz geçişinde ytriyumun rolü azdır. Görevi sadece iki CuO_2 tabakasını birbirinden ayırmaktır. Kristalde Y^{+3} değerliğe sahiptir. CuO_2 -Y- CuO_2 sandviçinin dışında BaO ve CuO düzlemleri Şekil 2.10'daki gibi oluşmaktadır. Kristalde Ba^{+2} değerliğe sahiptir ve zincirdeki Cu-O mesafesi 1.9 Å 'dur. CuO_2 düzleminde bakır iyonları beş oksijenle bir piramit oluşturmaktadır [26,65,66].



Şekil 2.10. YBCO süperiletkeninin ortorombik kristal yapısı [43].

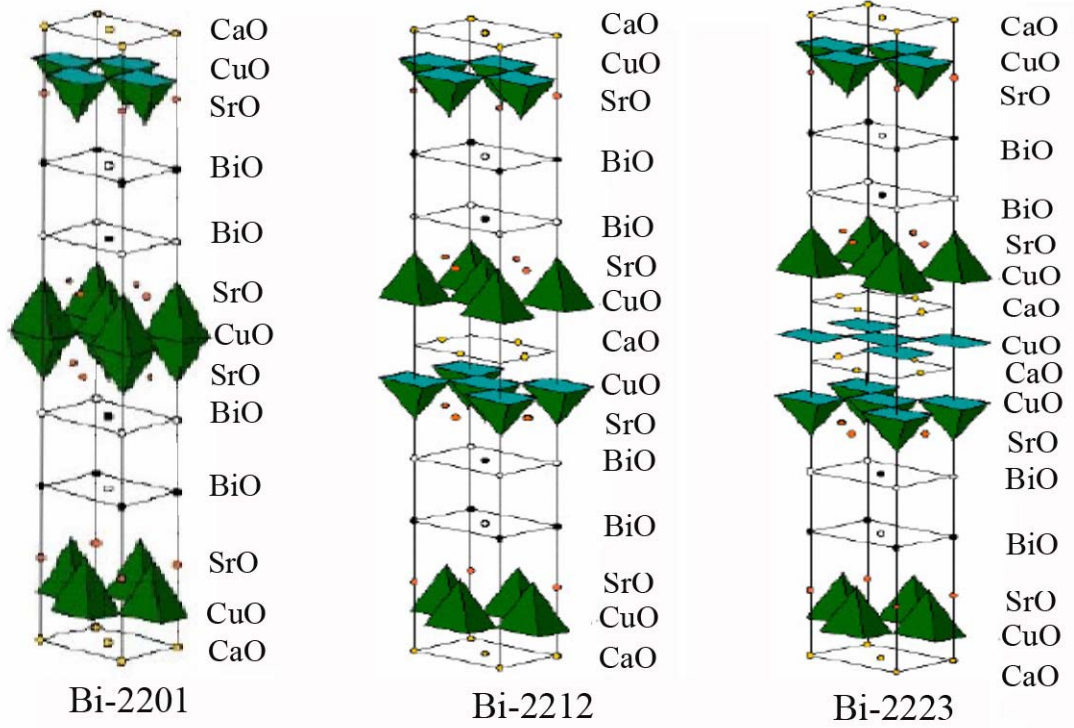
YBCO bir boyutlu zincire sahip tek bileşiktir. YBCO₆'da ise CuO zinciri yoktur ve bileşik Şekil 2.11'da verildiği gibi antiferromanyetik yalıtkandır ve kristal simetrisi de tetragonal formdadır. Sistem oksijen ile katılanmaya başladığında önce metalik iletken ve daha sonra düşük sıcaklıkta süperiletken faz elde edilir. Dolayısıyla oksijen içeriği *b*-ekseni boyunca ilerleyen paralel CuO zincirlerine oksijen eklenmesi ile 6'dan 7'ye değişmektedir. Bu yüzden CuO zincirleri yük rezervuarı rolü oynamaktadır. Oksijen miktarı 6 olduğunda örgü parametresi $a \neq b$ 'dır ve birim hücre ortorombiktir. Oksijen içeriği 6.4 olduğunda antiferromanyetik uzun düzen kaybolur ve süperiletken faz ortaya çıkar. T_c 'nin maksimum değeri toplam oksijen miktarının 6.95 olduğu durum için gözlenmiştir. YBCO sisteminde baskın yük taşıyıcıların holler olduğu bulunmuştur [26, 49].



Şekil 2.11. YBCO için faz diyagramı [7].

1987’de BSCCO süperiletken ailesi Mitchell ve arkadaşları tarafından Bi-Sr-Cu-O [5] olarak keşfedilmiştir ve daha sonra yapıya Maeda ve arkadaşları tarafından 1988 yılında Ca eklenmiştir [61,62]. BSCCO yapısının keşfinden kısa bir süre sonra genel formülü $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ olarak elde edilmiştir. Daha sonraki araştırmalar yapıdaki bakır atomunun miktarının (n) kritik sıcaklık değerini direkt olarak etkileyen bir parametre olduğunu göstermiştir. Bu yapıda $n=1, 2$ ve 3 olmak üzere üç farklı faz vardır. Bu sisteme ait kristal yapıların birbirlerine çok benzediği, tek farkın yapıdaki $\text{CuO}_2 - \text{Ca} - \text{CuO}_2$ tabaka sayısına bağlı olduğu bilimektedir. Genel olarak yapının ortorombik ya da tetragonal simetride olduğu görülmüştür. Bi bazlı süperiletken grubunda süperiletken durum için yük taşıyıcıları hollerdir [27, 59].

BSCCO ailesinin düşük sıcaklık fazı Bi-2201 fazıdır. Geçiş sıcaklığı 20 K civarındadır ve bu faz Ca ihtiva etmez. Burada iki BiO tabakası arasına sıkıştırılmış SrO ve CuO tabakaları mevcuttur. Bakır atomları 6 oksijenle çevrilmiştir. Stronsiyuma komşu dokuz oksijen atomu vardır, Şekil 2.12. BiO düzleminde Bi-Bi arası uzaklık [010] yönünde periyodik olarak 2,6 Å’dur. İki BiO düzlemi arası mesafe 3.1 Å’dur. BiO-SrO tabakası arası uzaklık 2,9 Å’dur. SrO-CuO arası mesafe 1.7 Å’dur. Bu faz genelde tetragonal yapıya sahiptir. Fakat ortorombik simetri de gösterebilmektedir [4,59].

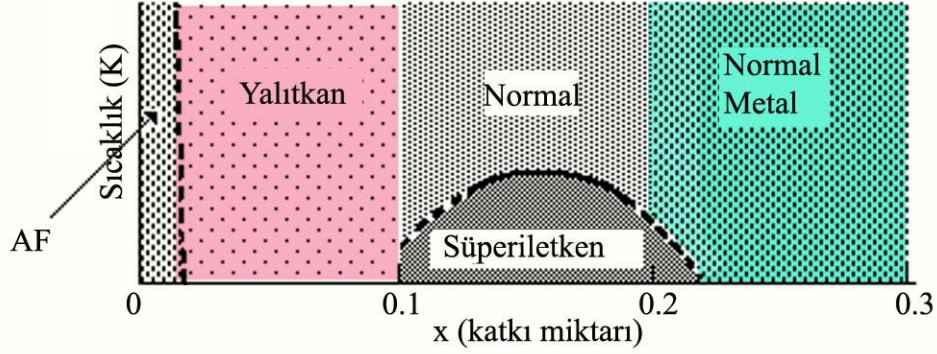


Şekil 2.12. BSCCO fazlarının kristal yapısı [4].

Birim hücre parametreleri tetragonal yapı için $a=b= 5.4 \text{ \AA}$, $c=24.4 \text{ \AA}$, ortorombik faz için $a=b=3.9 \text{ \AA}$, $c=24.4 \text{ \AA}$ 'dur [63]. $n=2$ fazının geçiş sıcaklığı $80\text{-}95 \text{ K}$ arasındadır. Bu fazın kristal yapısı $n=1$ fazına çok benzemektedir. Bunlar arasındaki en önemli fark Sr/Cu/Sr sıralanmasında ortaya çıkar. İki CuO düzlemi arasına Ca atomu yerleşmiştir ve yapı BiO/SrO/CuO/Ca/CuO/SrO/BiO şeklinde bir istiflenmeye sahiptir, Şekil 2.12. Düzlemdeki bakır atomu kare piramidin köşelerine yerleşmiş beş oksijen atomuyla çevrilidir. Birim hücrede iki tane CuO düzlemi vardır. Bu faz için birim hücre ortorombik ve tetragonal olmak üzere iki tür simetri gösterebilmektedir. Ortorombik yapıda birim hücre parametreleri $a=5.39 \text{ \AA}$, $b=5.41 \text{ \AA}$, $c=30.8 \text{ \AA}$ 'dır. Tetragonal yapıda ise $a=b=5.39 \text{ \AA}$, ve $c=30.6 \text{ \AA}$ 'dır [4]. Bi-2212 fazı için uyum uzunluğu değeri $\xi_{ab} = 4 \text{ \AA}$, $\xi_c = 0,2 \text{ \AA}$ ve sızma derinliği değerleri $\lambda_{ab}=250 \text{ \AA}$, $\lambda_c=5000 \text{ \AA}$ 'dur [43].

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{10+y}$ fazın geçiş sıcaklığı 110 K civarındadır ve BSCCO ailesi içerisinde en yüksek geçiş sıcaklığı olanıdır. $n=3$ fazında c -ekseni boyunca BiO tabakaları arasına üç tane CuO ve iki tane CaO yerleşmektedir. Dış taraftaki bakır atomları kare piramit şeklinde dört oksijen atomuyla, CaO tabakası arasında bulunan bakır atomu ise düz

kare şeklinde düzenlenmiş oksijen atomları ile çevrilidir. BiO/SrO/CuO₂/CaO/CuO₂/CaO/CuO₂/SrO/BiO şeklinde *c*-ekseni boyunca düzlemsel bir istiflenme söz konusudur, Şekil 2.12. Birim hücre tetragonal ve $a=b=5.4 \text{ Å}$ ve $c=37.1 \text{ Å}$ 'dır [39]. Bu faz için uyum uzunluğu değeri $\xi_{ab} = \sim 13 \text{ Å}$, $\xi_c = \sim 2 \text{ Å}$ ve sızma derinliği değerleri $\lambda_{ab}=2000 \text{ Å}$, $\lambda_c=10000 \text{ Å}$ 'dur [59, 65].



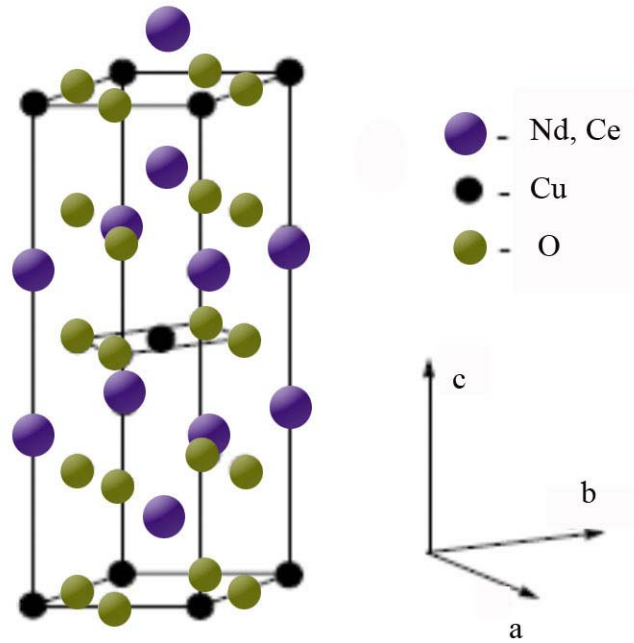
Şekil 2.13. BSCCO sistemi için faz diyagramı (AF:antiferromanyetik) [41].

BSCCO sisteminde de diğer oksit bazlı sistemler gibi katkılama miktarına bağlı olarak süperiletken geçiş sıcaklığında değişiklikler gözlemlenmiştir, Şekil 2.13. Bu sistemde baskın yük taşıyıcıları holler olduğu için katkılamaların hole konsantrasyonu temel alınarak yapılması gerekir. Maksimum T_c değeri $x= 0.16$ için elde edilmiştir (optimally doped). Bununla birlikte $x<0.1$ için underdoped ve $x>0.2$ için over doped özellik göstermektedir.

1989 yılında Y. Tokura ve arkadaşları Nd₂CeCuO_x sisteminin 24 K civarında süperiletken özellik gösterdiğini bulmuşlardır. Elektron katkılanmış NCCO (Nd₂CeCuO_x) sisteminin kristal yapısı Şekil 2.14'de verilen LBCO benzeri hacim merkezli tetragonal şeklindedir. İki sistem arasındaki temel fark oksijen atomlarının yük rezervuarları arasında olmasıdır. NCCO'nun birim hücre sabitleri $a \approx b \approx 5.5 \text{ Å}$ ve $c \approx 12.1 \text{ Å}$ şeklindedir. Kristalde Nd ve Ce sırasıyla +3 ve +4 değerlidir. [7,30].

NCCO sisteminde süperiletkenlik Ce içeriği 0.14 ve 0.18 arasında değiştiğinde gözlenmektedir. Şekil 2.15'de NCCO'nun faz diyagramı hole katkılanmış LSCO ile karşılaştırılmaktadır. Her iki sistemde de antiferromanyetik faz diyagramı benzerdir. Süperiletken faz antiferromanyetik faza oldukça yakındır ve x arttıkça süperiletken fazdan antiferromanyetik yalıtkan faza dönüşüm olmaktadır [30].

Ağır fermiyon sistemi olarak adlandırılan süperiletkenleri metallerin s, p, d yörünge elektronlarını veya periyodik tabloda $4f$ ve $5f$ elektronlarını içeren bileşikler oluşturmaktadır. Belirli bir uyum sıcaklığının altında bu bileşiklerin yük taşıyıcılarının etkin kütlesi serbest elektronlarınkinden birkaç yüz kere daha büyüktür. Bu türde ilk süperiletken olan CeCu_2Si_2 , Steglich vd. tarafından keşfedilmiştir. Ağır fermiyonlar yüksek basınç altında süperiletken olurlar. Ağır fermiyon süperiletkenlerin T_c değeri oldukça düşüktür. Bu gruba giren intermetalik bileşik ailesi yüksek korelasyona sahip yoğun madde sistemlerinin en iyi örnekleridir [20-22].

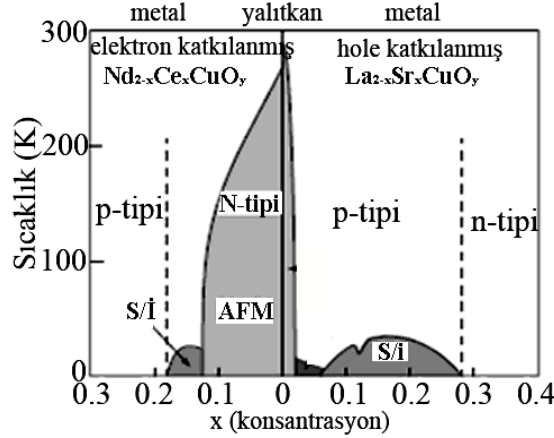


Şekil 2.14. *NCCO kristal yapısı [45].*

Ağır fermiyon sistemlerinin önemli değerleri Tablo 2.3’de verilmiştir. Kristal yapıları genel bir stokiyometri göstermez ve her malzemeye göre değişmektedir. Örnek olarak CeCu_2Si , UBe_{13} , UPt_3 sırasıyla tetragonal, kübik ve hekzagonal yapıdadırlar [45].

Bu sistemler süperiletkenlik ve normal durum özellikleri açısından çok farklı davranışlar sergilemektedirler. Normal durumdaki özellikleri açısından iletkenlik elektronları s, p, d elektronlarıdır. Sıcaklık düşürüldüğünde f elektronları iletkenlik elektronları ile çiftlenmeye başlar ve bu durum hibridleşmiş taşıyıcılar için çok büyük etkin kütle olmasına sebep olur. Elektronik ısı kapasitesi hesaplanan değerinden deneysel olarak

100-1000 kez daha büyüktür ve düşük sıcaklıktaki manyetik alınganlığı da 100 kez daha büyük bulunmuştur. Bu türden normal olmayan davranışlar yük taşıyıcıların etkin kütlelerinin çok büyük olmasından kaynaklanır. Örnek olarak UBe_3 , UPt_3 ve URu_2Si_2 'nin etkin kütleleri m elektron kütleleri olmak üzere sırasıyla $m^*/m \approx 300$, 180 ve 25'tir [7].



Şekil 2.15. NCCO ve LSCO'nun faz diyagramları [41].

Ağır fermiyonların direnç sıcaklık bağımlılığı Şekil 2.16'da gösterilmektedir. Direncin sıcaklıkla lineer olarak azaldığı sıradan metallerin tersine ağır fermiyonlarda ilk başta direnç artar, bir maksimuma ulaşır, daha sonra düşmeye başlar ve T_c 'de sıfıra düşer [7].

Ağır fermiyonların en önemli özelliklerinden biri de özelliği süperiletkenlik ve manyetizma arasında karşılıklı etkileşimdir. Manyetik iyonlar ağır fermiyonların manyetik özelliklerinden sorumludur. Ağır fermiyon sistemlerde ilk olarak antiferromanyetik düzen ve daha sonra süperiletkenlik ortaya çıkar. Bu malzemelerde T_N Neel sıcaklığı olmak üzere $T_N=10 T_c$ 'dir [74].

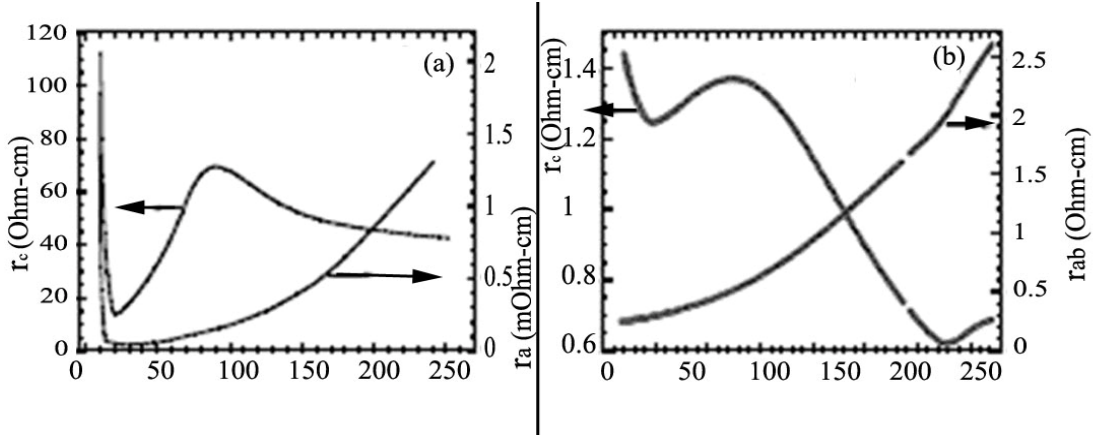
Ni borokarbitlerde süperiletkenlik Eisaki vd. tarafından 1994'de keşfedilmiştir [67]. Süperiletkenlerin nikel borokarbidler sınıfı R; manyetik (Tm, Er, Ho ve Dy) ya da manyetik olmayan Lu, Y gibi nadir toprak elementi olmak üzere RNi_2B_2C genel formülüne sahiptir. RNi_2B_2C sisteminde (R=Pr, Nd, Sm, Gd yada Tb) düşük sıcaklıkta süperiletken değil antiferromanyetikdir. Manyetik toprak elementleri ile Ni borokarbitlerde süperiletkenlik uzun düzen antiferromanyetiklikle birlikte düşük sıcaklıklarda oluşur. Ağır fermiyon süperiletken sistemlerde genelde $T_N \approx 10 T_c$ şeklindedir fakat Ni bazlı sistemlerde

ise bu durum tam tersi olabilmektedir. Süperiletken olan Ni borokarbitte T_c 10 K iken süperiletken olmayan Ni (R=Pr, Nd, Sm, Gd, yada Tb) borokarbitlerde ise T_N 15 K civarındadır. Bu durum süperiletkenlik ve manyetizma arasında önemli bir bağlantının olduğunu gösterir [8, 41, 67].

Tablo 2.3. Ağır fermiyonların bazı özellikleri [7].

Süperiletken	$T_c(K)$	$\lambda(0)(\text{\AA})$	$\xi(0)(\text{\AA})$	$H_c(T)$
Nb	9.2	450	380	0.2
NbTi	9.5	1600	50	14
NbN	16	2000	50	16
Nb ₃ Sn	18.4	800	35	24
Nb ₃ Ge	23	-	35	38
Ba _{0.6} K _{0.4} BiO ₃	31	2200	35	32
MgB ₂	39	850	37	39
UPt ₃	0.5	7800	200	2.8
UBe ₁₃	0.9	3600	170	8
URu ₂ Si ₂	1.2	-	130	8
CeIrIn ₅	0.4	5300	250	1.0
CeCoIn ₅	2.3	-	80	11.9
TmNi ₂ B ₂ C	11	800	150	10
LuNi ₂ B ₂ C	16	760	70	7
K ₃ C ₆₀	19.5	4800	35	30
Rb ₃ C ₆₀	30	4200	30	55
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	93	1450	13	150
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	135	1770	13	190

Bu alaşım sisteminin süperiletkenlik geçiş sıcaklığı en yüksek 17 K olarak bulunmuştur. Kristal yapıları tabakalı tetragonal biçimdedir. Süperiletkenlik mekanizmasında fonon-elektron etkileşmesinin önemli olduğu varsayılmaktadır. Normal durum elektriksel direncinin değişimi T^2 bağımlılığı göstermektedir [41].



Şekil 2.16. Ağır fermiyon içeren sistemlere ait direnç-sıcaklık değişimi a) $(TMTSF)_2PF_6$ ve b) $TmB_2Cu_3O_{0.37}$ sistemlerini göstermektedir [8].

Yaklaşık 40 yıl önce $SrRuO_3$ in Curie sıcaklığı 160 K olan ferromanyetik bir malzeme olduğu tespit edilmiştir. 1994’de Maeno tarafından Sr_2RuO_4 1.5 K’ de süperiletken geçiş gösterdiği keşfedilmiştir. Sr_2RuO_4 ’ün kristal yapısı tabakalı perovskite’dir ve La_2CuO_4 ile eş yapıya sahiptir. 50 K’nin altında hem RuO_2 düzleminde hem de RuO_2 düzlemine dik ölçülen öz direnç bir T^2 bağımlılığı göstermektedir. Bu durum sistemde elektron-elektron etkileşmesinin önemli olduğunun delilidir [33].

Sr_2RuO_4 ’ün süperiletkenlik özellikleri oldukça anizotropiktir yani $\xi_{ab}=660 \text{ Å}$ ve $\xi_c=33 \text{ Å}$ ’dır. Bu sistemde süperiletkenliğin oluşumuna spin dalgalanmalarının aracılık ettiği düşünülmektedir. Esasında bu dalgalanmaların ferromanyetik mi yoksa antiferromanyetik mi olduğu hakkında genel bir kanıta henüz oluşmamıştır [7].

Ru bazlı süperiletkenlerin HT_c sistemler ile benzer özelliklere sahip olmasının yanında birçok farklı özellikleri de vardır. Temel olarak, düşük sıcaklıkta iki tane ruthenocuprate süperiletken vardır. 1997’de keşfedilen bu süperiletkenlerin genel formülleri $RuSr_2RCu_2O_8$ ve $RuSr_2R_2Cu_2O_{10}$ ($R=Gd, Eu$ ve Y) şeklindedir.. $RuSr_2RCu_2O_8$ sisteminin kristal yapısı CuO yerine RuO_2 tabakası olan YBCO’ya oldukça benzemektedir. RuO_2 tabakası CuO_2 gibi yük rezervuarı olarak bilinmektedir. $RuSr_2RCu_2O_8$ için 130-150 K arasında manyetik düzenlenme oluşmakta ve $T_c=30-50 \text{ K}$ ’ de elde edilmektedir. $RuSr_2R_2Cu_2O_{10}$ için ise $T_m= 90-180 \text{ K}$ ve $T_c=30-50 \text{ K}$ ’dir. Manyetik düzen RuO_2 tabakalarında bulunan Ru iyonlarından kaynaklanır CuO_2 tabakalarında ise iletim sağlanır

[45]. Bu malzemelerde HT_c 'ler gibi yüksek anizotropiye sahiptir. Uyum uzunlukları $\xi_{ab}=60-75$ Å ve $\xi_c=10$ Å'dır. [34, 7,41].

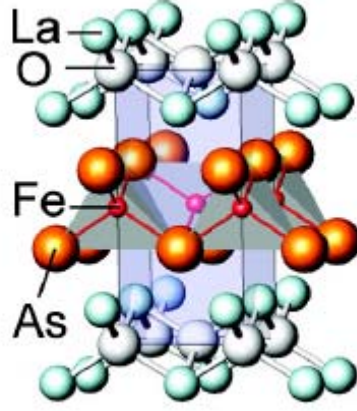
MgCNi₃'deki süperiletkenlik MgB₂'den birkaç ay sonra 2001 yılında Cava vd. tarafından keşfedilmiştir [36]. MgCNi₃'ün kristal yapısı kübik perovskite yapıdadır. Bu yapı bakır içermediği için özel bir süperiletken sistem olarak düşünülebilir. Ni ferromanyetik olduğu için bu yapıdaki süperiletkenliğin keşfi çok şaşırtıcı bir durumdur. Kritik sıcaklık 8 K civarındadır. Yük taşıyıcılar Ni'den gelen elektronlardır. Uyum uzunluğu ve H_{c2} değerleri sırasıyla 46 Å ve 15 T'dir [68].

Cd₂Re₂O₇ (Re: Rhenyum) 1965'den beri bilinmesine rağmen 2001'de süperiletken olduğu keşfedilen bir komposittir. Kritik süperiletkenlik geçiş sıcaklığı $T_c=1-1.5$ K arasındadır [88]. Florokloro oksitler arasında ilk süperiletken malzemedir. Bu sistemin genel formülü A₂B₂O₇ yapısında olup A nadir toprak ya da geç geçiş metalidir. B ise geçiş metalidir. X-ışınları çalışmaları bu sistemde yapısal bir bozulmanın olduğu durumda süperiletkenliğin oluştuğunu göstermiştir [69,70].

Bunlarla birlikte organik malzemelerin süperiletken özellikte olup olmadıkları üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Genel olarak organik malzemeler yalıtkan özellik sergilemektedirler. İlk organik süperiletken malzeme olan (TMTSF)₂PF₆ (TMTSF: tetramethyltetraselenafül-valene) 1979 yılında Bechgaard ve Jerome tarafından keşfedilerek T_c değeri 12 ton basınç altında 0.9 K olarak bulunmuştur. Diğer bir organik malzeme olan C₆₀ 1985 yılında R. Curl ve diğerleri tarafından keşfedilmiştir 1991 yılında ise A. F. Hebard ve diğerleri RbCs₂C₆₀ sisteminin 40 K civarında süperiletken özellik gösterdiğini bulmuştur ve bugüne kadar en yüksek geçiş sıcaklığına sahip organik malzemedir [71-73].

Son yıllarda Demir bazlı malzemelerin süperiletken özelliğe sahip olup olmadıkları üzerine yoğun çalışmalar da yapılmaktadır. 1995 yılında Y. Kamihara'nın grubu ve T. Watanabe'nin grubu LaOFeP 4K'de ve LaONiP 3 K'de süperiletken özellik sergiledikleri bulunmuşlardır. 2008 yılında ise yine Y. Kamihara ve arkadaşları P yerine As katkılادığında T_c 'nin 26 K'e kadar çıktığını keşfetmişlerdir. Bu bileşik şu ana kadar bulunmuş en son süperiletken malzemedir. Kristal yapısı tetragonal simetri göstermekte olup $a=b=4.035$ Å ve $c=8.741$ Å olarak belirlenmiştir. Şekil 2.17'den görüldüğü gibi Fe-As ve La-O tabakaları mevcuttur. Fe ve O atomları As ve La tetrahedrasının ara bölgelerine yerleşmiştir. ab-düzlemi boyunca $\xi=81$ Å olarak belirlenmiştir [37-39]. Bu sistem

bulunduktan sonra bilim adamları bu konuda yoğun çabalar harcamaya başlamıştır. Sisteme ReFeAsOF (La, Nd, Ce, Sm, Pr, Gd gibi) farklı katkılar yapılarak T_c üzerinde değişmelerin meydana geldiği bulunmuştur. Hafif toprak alkali (La, Nd, Ce, Sm, Pr, Gd gibi) katkılarında en yüksek T_c değeri 55 K (Sm katkısı ile) olarak bulunmuştur [39].



Şekil 2.17. *LaOFeAs*'nin kristal yapısı [38].

2.3. Süperiletken Whiskerler ve Büyüme Mekanizması Modelleri

BSCCO süperiletken whiskerler ilk olarak Maeda'nın BSCCO sistemini keşfinden sonra 1989 yılında gözlenmiştir [27]. Günümüzde farklı kompozisyonlu sistemlerde daha uzun ve farklı fiziksel özelliklerde whiskerler üretmek için farklı üretme koşulları da araştırılmaktadır. Bununla birlikte, hacimsel, kablo/şerit ve ince film HT_c 'lerle karşılaştırıldığında whiskerler hakkında çok daha az bir bilginin literatürde bulunduğu görülmektedir [9].

Whiskerlerin oluşum mekanizması için henüz tam olarak tatmin edici ve tüm araştırmacılar tarafından kabul edilen bir mekanizma ortaya konamamıştır. Literatürde bu konuda bir karmaşa mevcut olup özellikle büyüme yönü hakkında farklı görüşler bulunmaktadır.

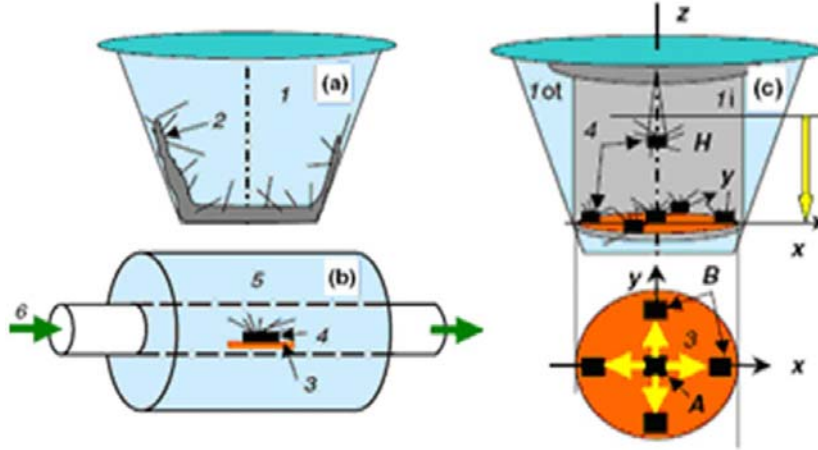
Süperiletken BSCCO whiskerler seramik malzemeler olduğu için üretimleri sırasında gelişmiş tekniklerin yanında geleneksel seramik üretme yöntemleri de kullanılmaktadır. Bunların içinde en yaygın olarak kullanılanları katıhal reaksiyon ve cam-seramik yöntemleridir. Ancak bu iki temel yöntemde farklı modifikasyonlar yapılarak “seeding-route”, “eriyikten direk büyüme”, “air-tight” ve “self-seeding” gibi farklı metotlar da geliştirilmiştir [74].

Whiskerler sıkıştırılmış toz tablettten, amorf cam parçacıklardan ve direk olarak eriyik ya da tozlardan elde edilebilir. Toz tablet metodunda belli nominal kompozisyona sahip Bi,Sr,Ca,Cu oksit tozları ve bir katalitik safsızlık (genelde Al_2O_3 ya da çekirdeklenmeyi hızlandırıcı başka bir katkı malzemesi) karıştırılır. Ham ya da kısmi reaksiyona girmiş karışım ısı işleme tabi tutularak whisker oluşumu sağlanır.

Amorf tablet metodunda ise Bi,Sr,Ca,Cu oksit tozları karıştırılır, 1000^0 - 1200^0 C arasında eritilir ve daha önceden soğutulmuş bakır veya ısıyı iyi absorblayan bloklar arasına dökülerek ani soğuma sonucu amorf cam plakalar elde edilir. Cam plakalara eritme sırasında krozelerden Al_2O_3 geçişi olur ki bu malzeme whisker oluşumunda katalitik safsızlık rolü oynar. Daha sonra amorf cam plakalara uygulanan ısı işlemler sonucu whisker büyümesi sağlanır.

Amorf tablet ve toz tablet metodunun daha kısıtlı bir şekli “Seeded Route” olarak isimlendirilir [75]. Başlangıçta cam pelet metodu kullanılır ve yukarıda anlatıldığı gibi eritme ve ani soğutma işlemi yapılır. Fakat ya ani soğutmada kullanılan metal blokların üzerine ya da direk amorf tabletler üzerine Al_2O_3 tozları homojen bir şekilde yayılır. Daha sonra da uygun ısı işlemler yapılarak Al_2O_3 etrafında çekirdeklenme sağlanır

whiskerler elde edilir. Yakıncı vd. yaptığı bir çalışmada Al_2O_3 'ün üretilen BSCCO camın yüzeyine nano boyutta homojen dağılımı sağlanarak whisker oluşumundaki etkisi araştırmışlar ve eklenen Al_2O_3 'ün oluşum süresini kısaltan bir etki göstererek katalizör görevi yaptığını bulmuşlardır [76]. Tange ve arkadaşları Self-seeding yöntemi ile whisker büyümesini araştırmışlardır. Sonuçta katalitik safsızlıklar ve kullanılan potanın etkisinin whisker büyümesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür [77].



Şekil 2.18. a) Eriyikten direk büyüme, b) Tüp-fırın ve c) Kroze metodunu göstermektedir [74].

Eriyikten direk büyüme mekanizmasında hazırlanan eriyiğin soğutulması sırasında eritme kabının kenarlarında da whiskerler oluşmaktadır. Eriyik yerine ince tabaka halinde BSCCO toz ısıtma potasının kenarlarına püskürtülerek de whisker oluşumu sağlanmıştır. Bu oluşum tozlardan direk oluşum olarak isimlendirilir, Şekil 2.18.a [74].

Whiskerlerin büyütülmesi sırasında uygulanan atmosfer ve bu atmosferin statik ya da dinamik olması önemlidir. Whisker büyütmede O_2 , Ar, N ve hava gibi farklı gaz ortamları kullanılmış ancak Ar ve N gibi asal gaz atmosferinde whisker büyümesinin gerçekleşmediği belirlenmiştir. Bununla birlikte, oksijen atmosferi hakkında çelişkili bir durum söz konusudur. Matsubara [78] whisker oluşumu için oksijenin %100 gerekli olduğunu söylerken Mizutani ve arkadaşları [79] oksijenin gerekli olmadığını söylemektedir.

Dinamik açıdan atmosfer etkisini araştırmak için oksijen veya diğer bir gazın fırın içerisinden akışı sağlanır. Eğer gaz akışı tüp fırın içerisinde yapılıyorsa bu “tube-furnace” (tüp fırın) yöntemi olarak isimlendirilir, Şekil 2.18.b. Ancak statik açıdan

oksijen ya da hava gibi bir gaz ortamı genellikle köşeli tip fırın içinde sağlanır. Bu tür büyütme de “crucible” (kroze) metodu olarak isimlendirilir. Yaygın olarak kullanılan “tube-furnace” (tüp-fırın) yönteminin önemli bir dezavantajı vardır. Çünkü gaz akışı sırasında bir termal gradyent oluşur ve bu durum kolaylıkla yok edilemez. Bu problemi aşmak için “air-tight” metodu geliştirilmiştir, Şekil 2.18.c [80]. Bu metotta whisker üretimi için iki tane pota iç içe konarak gaz akışından dolayı oluşacak thermal gradyent engellenmiş ancak katyon buhar basıncı etkisi de sağlanmış olmaktadır.

Whisker büyütme metotları katalitik safsızlıkların bir fonksiyonu olarak da sınıflandırılabilirler. Yapılan safsızlık katkılarında bazı kimyasalların whisker oluşumunu engellediği, bazılarının whisker oluşumunu hızlandıran katalitik görev gördüğü ve bazılarının ise yapıya direkt girerek whisker büyümesine katkıda bulunduğu belirlenmiştir [80,81]. Katalitik safsızlıklar 3 grupta değerlendirilebilir.

- Li, Pb, Ag ve K gibi katkılar BSCCO sistemi içinde ikincil fazın kararlı bir formda oluşumunu desteklemektedirler,
- Al, Te basit ikincil faz formlarının oluşturduğu safsızlıklar
- Bi ve Cu gibi kendiliğinden-katalitik safsızlıklar,

Yapılan katkılarının whisker oluşumu üzerine etkisi ikincil fazın oluşup oluşmamasına göre de sınıflandırma yapmak mümkündür. Bunlar;

- Whiskerlerin yapısına girmeyen safsızlıklar; Al, Ag, Te, Ga,
- Whiskerlerin yapısına giren safsızlıklar Li, La, Pb,

2.3.1. Genel Olarak Whisker Büyüme Mekanizmalarının Sınıflandırılması

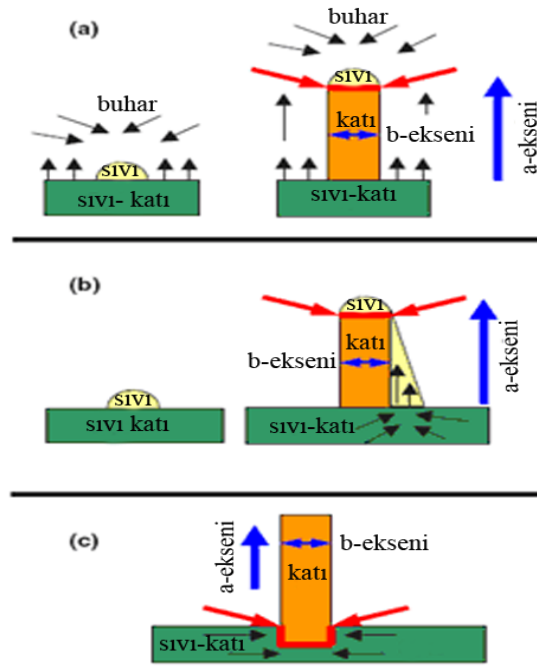
1990’ların ortalarından günümüze kadar nano/mikro-tel/whiskerlerin potansiyel uygulamaları ve kuantum boyut etkisi gibi farklı özelliklere sahip olmaları bilim dünyasını bu malzemeler üzerine çalışmalar yapmaya yönlendirmiştir. Farklı metotlar kullanılarak 100 nm’den daha küçük çapta nano whisker (tel) sentezlemek için birçok çalışma yapılmaktadır. Süperiletken whiskerlerin keşfedilmesinden günümüze kadar ortaya atılan büyüme mekanizması ile ilgili modeller Tablo 4.1’de özetlenmiştir. Ortaya atılan büyüme modelleri 3 farklı sınıfa toplayabiliriz. Bu sınıflandırma whisker oluşumu için ilk oluşacak çekirdeğin yüzeyde olması, yüzeyin hemen altında olması ve eklenen safsızlık durumu ile ilgilidir.

Tablo 2.4. Whisker büyütmede literatürde yapılan modelleme çalışmaları [74].

Temel Büyüme Mekanizması		İçerik	Deneyisel bulgular	Sonuçlar ve tartışma
Uçtan büyüme Mekanizması	1- (VLS) buhar-sıvı-katı mekanizması	Uçta oluşan bir sıvı damla malzemede ve kristal büyümesi oluşan buhar atmosferinden dolayı aşırı doymuş olur whiskerin uç bölgesinde katı-sıvı ara yüzeyinde çökmesiyle oluşur. Bu mekanizma Si whiskerlerin eldesi için kullanılmıştır.	Cam malzemede whisker oluşumu olmadan önce oksijen gaz akışı sağlanır. Büyüme oranının arhenius davranışının 1/T ye karşı grafiği lineerdir.	Whiskerler uçta büyür. Bu durum in-situ durumuyla zıtlık içerir çünkü whiskerler bottom-end de büyümektedir. Oluşan whiskerler VLS mekanizmasıyla oluşan Si whiskerlerden çok farklıdır. Manyetik alan altında oluşum bottom-end mekanizması ile Süperiletken olmayan BSCCO whiskerler bottom-end şeklinde büyümüştür. Sr ve Ca buharının miktarı az olduğu için bu mekanizmayı desteklememektedir.
	2-Vida dislokasyonu sonucunda buhar kaplaması yapıl.	Eritilen camda oluşan vida dislokasyonu ısıtılma işlemi ile birlikte bir buhar faz ile kaplanarak whiskerler büyür	Genel kabul görmemiştir. Bu durumu destekleyen sonuçlar bulunamamıştır	Whiskerler kusur olmadan büyümüştür ve bu sonuç TEM ile desteklenmiştir.
	3- sıcaklık gradyenti altında sıvı transferi (MTTG)	Whisker oluşan yere hızlı malzeme taşınması ve bir uçta artışı şeklinde oluşum sağlanır. Oluşan bu sıvı damla kristalleşerek whisker oluşturur. Sürücü kuvvet termal gradyenttir.	Sıcaklık gradyenti whisker büyümesinde etkilidir. Fakat tek bir sonuca bağlı büyüme açıklanamaz	Termal gradyentle birlikte katyon atmosferi ve oksijen miktarı gibi diğer parametrelerinde göz önüne alınması gerekir. Bu model düzensiz şekildedeki damlanın oluşumunu açıklayamaz. Termal gradyentin VLS mekanizmasında gerekli olduğu bulunmuştur. Bu model de transfer 1-2 mm civarında olmalıdır fakat bu durum gerçekte çok çok azdır.
Tabanın hemen altından büyüme mekanizması	4- “microcrucible” mekanizması	Matsubara tarafından geliştirilmiştir. whiskerler katı bir iskelet içinde alt tarafta mekanik olarak büyürler. İskeletin etrafı Bi’ce zengin sıvı fazdan oluşur. İskelet ve sıvı faz kroze formundadır. whiskerler Bi-2212 fazının sıvı içinde sürekli olarak çökmesi ile oluşur. Bu geliştirilerek sürücü kuvvetin dönüşüm kuvveti olduğu söylenir.	En olası büyüme mekanizması olarak kabul görür. Bu metot geliştirilerek süperiletken ve süperiletken olmayan whiskerler ve safsızlıkların etkisi de araştırılmıştır.	Bu konuda dinamik atmosfer kullanıldığı için katyon buharı etkisi düşünülmemiştir. Sürücü kuvvet tam olarak açıklanamamıştır. Whiskerlerin yüzeye yakın bölgede oluştuğu söylenmiştir fakat içerdede büyüdüğü söylenmektedir. Bizim bu konuda yaptığımız çalışmalar whiskerlerin yüzeye yakın bölgelerde oluştuğunu desteklemektedir.
	5- “katı-hal” büyümesi	Çalışanlar herhangi bir sıvı faz olmadığı konusunda ısrarlılar ve yüzeyin içinde olduğu söylüyorlar.	Herhangi sıvı bir damla varlığı gözlenmemiştir.	Yapılan çalışmalarda çoğunda sıvı fazın olduğu görülmüştür.
	6-“iç streten” dolayı büyüme	Sürücü kuvvet eriyiğin ani soğutulması sırasında elde edilen iç stretenir. Oluşum sırasında sıvı faz iç streten dolayı yüzeye itilerek oluşum sağlanır.	Eritme sırasında 180 MPa basınçta ani soğutma yapılırsa daha uzun ve çok whisker üretilir.	Yüzey yakınlarında oluşumu destekler ve sıvı kolayca yüzeye çıkabilir. Whiskerler cam malzeme kristalleşmeye başladıktan sonra oluşmaya başlar bu yüzden stres oluşum başlamadan önce serbest kalabilir.
Diğer mekanizmalar	7- “self-flux” büyüme	Fazla eklenen Bi, Al, Cu,Ca ve La flux rolü oynar ve whisker oluşumu sağlar.	Bu katkılar whisker büyümesinde katalizör görevine sahiptir	Farklı bir model değildir. microcrucible modeliyle aynıdır.
	8-tohumlamalı büyüme	Ani soğutma sırasında metal bloklar üzerine serpilmiş Al ₂ O ₃ ile soğutulur bu ise direk whisker oluşumunu sağlar. Aynı zamanda Bi ₂ O ₃ ve TiO ₂ ile de bu şekilde üretim sağlanmıştır.	Al ₂ O ₃ parçacıklarının ya da çekirdeklenme tohumlanmasının önemini göstermektedir. Genişlik dağılım oluşum için önemlidir.	Farklı bir model değildir. microcrucible modeliyle aynıdır.
	9-katalitik safsızlığa bağlı modeller	Safsızlıklar whisker oluşumunu sağlamaktadır. Al, Pb(Al), Pb(Mg), Sb(Al), In (Al), Ga(Al), Ge(Al), K(Al), K(Mg), Li(Al), Li(Mg), Te(Al), Ag(Mg), Ag(Al), Mg(Al), Al+Cr, La(Bi)+Al, Si(Al), Ti(Al), Na(Al), Gd(Al), Ni(Al), Co(Al), Fe(Al) ve Zn(Al) Y ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ ve ZrO ₂ MoO ₃ ve V ₂ O ₅	Her safsızlık için kendine özgü özellikleri ortaya çıkmıştır. Al ve Te whisker oluşumunda en genel ve uzun malzeme üretimini sağlayan safsızlıklardır.	VLS ya da Microcrucible metotunun bir alt dalı şeklindedir.

2.3.1.1. Uçtan Büyüme “Tip-like growth” Mekanizması

Aslında bir bütün şeklinde tek bir model olmayıp birkaç farklı alt gruptan oluşmaktadır. Model Şekil 2.19.’de verildiği gibi bir uç noktadan büyümeyi tanımlar. Genel olarak bunlar buhar-sıvı-katı (VLS), termal gradyent altında madde taşınması (MTTG) ve “microcrucible” mekanizmalarıdır.

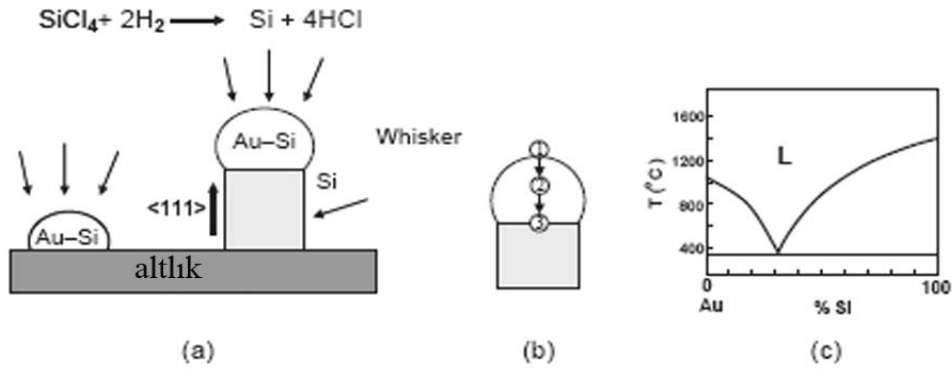


Şekil 2.19. Literatürde mevcut büyüme mekanizmaları, **a)** VLS mekanizması, **b)** MTTG mekanizması ve **c)** Microcrucible mekanizmasıdır [74].

2.3.1.1.1. Buhar-Sıvı-Katı (VLS) Mekanizması

1964’de Wagner ve Ellis ilk olarak buhar kaplamasından Si whiskerlerin dolaylı olarak büyümesi kavramını ortaya atmıştır [82]. Bu modele göre whiskerlerin büyüme mekanizması Şekil 2.20a’de şematik olarak gösterilmiştir. Silisyum altlığın üzerine kaplanan Au parçacıkları belirli bir sıcaklıkta Au-Si alaşım damlalar formunda Si ile reaksiyona girer, Şekil 2.20.a. Katı çözeltideki Au-Si faz diyagramı Şekil 2.20c’de verilmiştir. Faz diyagramında ötektik noktada alaşımın erime noktası 360°C ’dir. Buhar kaynağı için SiCl_4 ve H_2 karışımı ancak 800°C ’nin üstünde reaksiyona girmektedir. Bu sıcaklık değerinin altında Si’un altlık yüzeyin üzerinde kaplanması mümkün değildir. Fakat 363°C ’nin üstünde ötektik limitte Au parçacıkları altlık yüzeyinde Si-Au şeklinde sıvı damlalar formunda oluşmaktadır. Au-Si damlalarının buhar fazdan Si’u

absorblamalarından dolayı aşırı doymuş alaşım damlalar oluşur. Si'nin erime noktası yüksek olduğu için (1414⁰C) damlalardaki Si atomları çökelerek sıvı damlalar katı Si ara yüzeyine bağlanır. Bu durum Şekil 2.20.b'de 1→2→3 ile gösterildiği gibi tek yönlü büyüme ile sonuçlanır. Bu şekilde olan tek yönlü büyüme aynı zamanda sıvı-katı ara-yüzey enerjisinin anizotropisinin bir sonucudur. Bu büyütme yöntemi buhar-sıvı-katı (VLS) mekanizması olarak adlandırılır. Bu ismin verilmesinin sebebi whisker büyümesi için buhar, sıvı ve katı fazın her üçünün de var olmasının gerektiğinin düşünülmesidir. VLS mekanizmasının temel özelliği normal buhar-katı yöntemiyle karşılaştırıldığında düşük aktivasyon enerjisine sahip olmasıdır. Düşük aktivasyon enerjisi ile whiskerler Au-Si alaşımı ile çekirdeklenen bölgelerde büyürler. Whisker genişliği damla genişliğine bağlıdır [83, 84].



Şekil 2.20. a) Au-Si katalitik sıvı damladan whisker büyümesinin şematik gösterimi, b) whiskerin ucu ve c) Au-Si alaşımının faz diyagramı [84].

VLS mekanizmasının kinetikleri üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. Si whiskerler için deneysel sonuçlar whisker çapının büyüme oranı ile orantılı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Sürücü kuvvete bağlı olarak (kimyasal potansiyel farkı) küçük çapa sahip whiskerler (0.1 μm 'den küçük) çok yavaş büyümektedir. Whisker büyümesini tamamen durduran kritik bir yarıçap vardır. Whisker çapının kimyasal potansiyele bağlı değişimi Gibbs-Thomson tarafından açıklanmıştır [84]:

$$\frac{\Delta\mu}{kT} = \frac{\Delta\mu_0}{kT} = -\frac{4\alpha\Omega}{kT} \frac{1}{d} \quad 2.9$$

ya da

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 - \frac{4\alpha\Omega}{d} \quad 2.10$$

burada $\Delta\mu$ whisker ve buhar fazın kimyasal potansiyelleri arasındaki fark, d ise whisker genişliğidir. $\Delta\mu_0$ ise d 'nin sonsuz olma durumundaki kimyasal potansiyel farkına eşittir. Ω atomik hacimdir. α whisker serbest yüzey enerjisidir. $\Delta\mu = 0$ değerinde whisker büyümesi için kritik bir çap değeri vardır. Kritik çaptan daha küçük boyuttaki whiskerler büyümeyecektir. Kalın whiskerler ince olana göre daha kolay büyürler. Termodinamik denge durumunda, sıvı damlaların kararlılığı aşırı doymunluk durumuna bağlıdır. Sürücü kuvvetin fonksiyonu olarak whiskerlerin büyüme oranı (aşırı doymunluk $=\Delta\mu/kT$) deneysel olarak belirlenebilir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda Denklem 2.9'in BSCCO whisker büyümesi için de kullanılabileceği deneysel olarak da gözlenmiştir [85, 86].

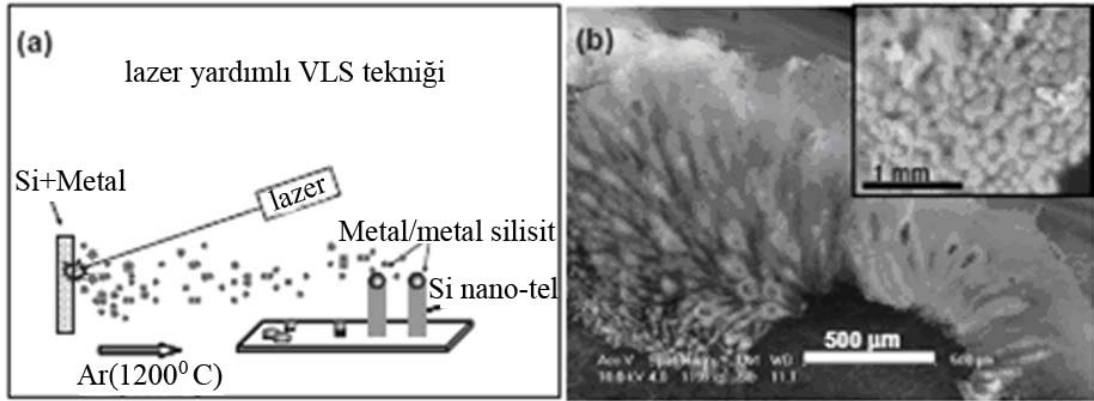
2.3.1.1.1. Lazer Yardımlı Katalitik VLS (Vapour-Liquid-Solid) Büyüme Mekanizması

Metal içeren bir hedeften lazerle koparma yöntemi özel bir öneme sahiptir. Klasik VLS ile karşılaştırıldığında lazer kullanarak koparma ile metallerin nano parçacıklarını elde etmek yüksek sıcaklık yönteminden daha kolaydır. Lazer ile koparmanın yardımıyla elde edilen nano-parçacıklar, nano-tellerin büyümesi ve çekirdeklenmesi için kritik kataliz olarak davranır [87-89].

Şekil 2.21.a'da lazerle koparma teknolojisinin şematik gösterimi verilmiştir. Deneyler sırasında yüksek güçte excimer lazer (248 nm, 10 Hz, 400 mJ/pulse) kullanılmaktadır. Sistem önce vakuma alınır ve daha sonra Ar gazı ile doldurulur ve oluşturulan bir termal gradyent ile kuartz tüpte whiskerler üretilmektedir. Hedef etrafındaki yaklaşık sıcaklık 1200⁰C civarındadır. Kullanılan yüksek saflıktaki hedef malzeme belirli bir miktar manyetik Fe, Ni ve Co ile karıştırılmaktadır. Kuartz tüpe 900⁰-1000⁰C lik sıcaklık uygulanmasından sonra nano whiskerler oluştuğu gözlenmiştir, Şekil 2.21b [84, 90].

Lazer ile koparma yönteminde kullanılan metallerin kataliz olarak görev yaptığı gözlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığında bu metaller sıvı formda bulunmaktadır. Reaksiyon süresince tercihli yönelime sahip 1-boyutlu büyüme gerçekleşmektedir. Dolayısıyla bu yöntemle nano whiskerler/teller bir hedeften koparılıp bir sıvı fazda çökeltilerek elde edilmiş olur. Lazer ile koparma yöntemiyle elde edilen nano-whiskerlerin ortalama çapları 20-50 nm civarındadır. Büyüyen her nano-whiskerin ucunda metal kataliz varlığı gözlenmiştir. Üretilen whiskerlerin HRTEM analizlerinde istiflenme kusurlarına sahip

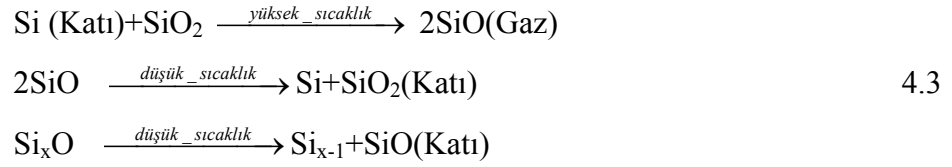
oldukları bulunmuştur. Dolayısıyla bu teknik kullanılarak elde edilen whisker mükemmel tek kristal özellik sergilememektedir [90].



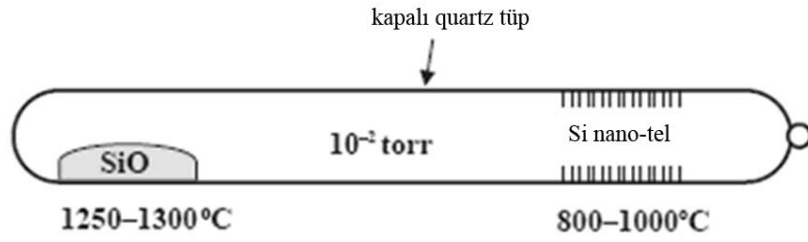
Şekil 2.21. a) Lazerle toplamayla üretilen nano-tellerin deney sistemi b) bu yöntemle üretilen Si nano-telin yüzey oluşumu [84].

2.3.1.1.1.2. Oksit Yardımlı VLS Büyüme Mekanizması

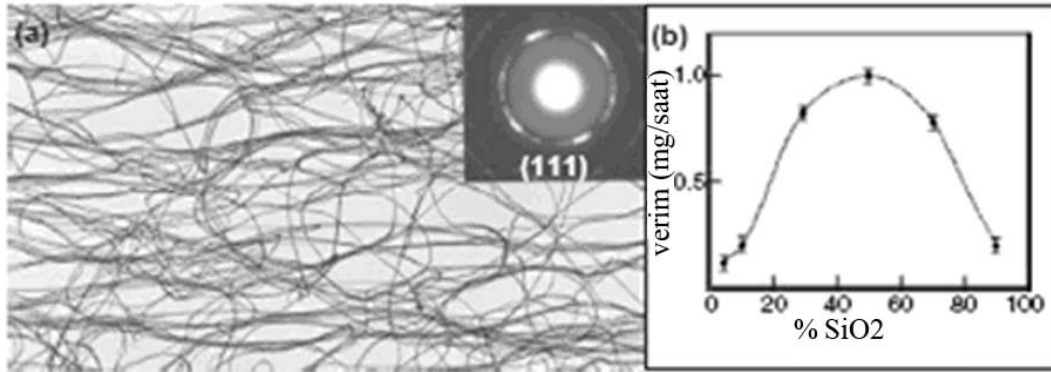
1998’de Wang lazer koparma ile nano-tel/whiskerlerin oluşumu boyunca metal katalizin gereksiz olduğunu önermiştir [84]. Bunun yerine oksit bazlı bileşiklerin nano-whiskerlerin büyümesini artıran etkin bir kataliz olduğu öne sürmüştür. Oksitler yardımıyla büyüyen nano-whiskerlerin oldukça saf olduğu görülmüştür. HRTEM analizlerinde nano-whiskerlerin ucundaki oksit tabakanın ve kusurların telin oluşumunda önemli bir role sahip olduğu bulunmuştur. Oksit kompozit yardımı ile büyüyen nano tellerin $\langle 112 \rangle$ yönelimine sahip olduğu tespit edilmiştir. Oksit yardımlı büyüme için deneysel düzenek lazerle koparma yöntemine oldukça benzemektedir. Hedef malzeme; whiskerin büyüdüğü element ve onun oksit bileşimini içermektedir. Oksit yardımlı büyüme Şekil 2.22’deki düzenek kurularak kolayca gerçekleştirilebilir. Kuartz tüpün bir ucuna SiO konulur ve yüksek vakum altında 1250-1300°C sıcaklığa ısıtılır. Diğer ucu da 800-1000°C sıcaklığa ayarlanır. Burada hiçbir katalize ya da özel gaz ortamına ihtiyaç duyulmamaktadır. 20-30 dakika sonra termal gradyentten dolayı diğer uçta (sağ taraf) nano-tel / whisker oluştuğu gözlenir, Şekil 2.22 [84,90]. Si whisker için oksit yardımlı büyümede reaksiyon mekanizması aşağıda verildiği gibidir [84]:



Bu reaksiyona göre oluşan buhar fazları nano-tel ya da whisker oluşumu için gerekli olan çekirdeklenme ve büyüme için anahtar role sahiptir. Şekil 2.23’da bu yöntemle üretilen whisker/tellerin görünümü verilmiştir. Bu whisker/tellerin yaklaşık 20 mm kadar oldukları bilinmektedir.



Şekil 2.22. Oksit yardımcı Si nano tel üretimi [84].

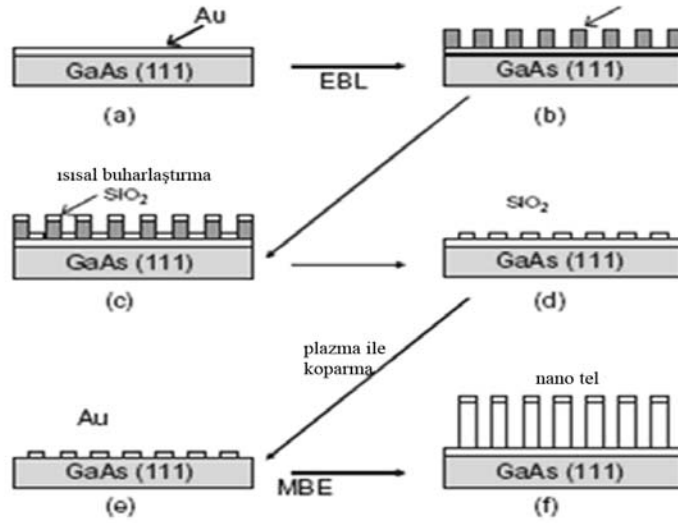


Şekil 2.23. a) Oksit yardımcı büyümeyle üretilen Si nanoteller b) SiO2 miktarına bağlı olarak Si nano-tel verimi [84].

2.3.1.1.3. Metal Katalizlenmiş Molecular Beam (MBE) ya da Chemical Beam Epitaxy (CBE) ile VLS modeli

Nano yapıdaki malzemelerin üretilmesinde en dikkat çekici konulardan biri büyüyen nano-yapıların morfolojisinin kontrolü ve üretimin nasıl olduğudur. VLS metodu bir boyutta nano yapıların büyümesinde geniş bir şekilde kullanılmıştır. Çünkü bir boyutta nano yapıların boyutları ve çekirdeklenme yerleri daha önceden üretilen metal katalizlerle kontrol edilebilir. MBE ve CBE teknikleri farklı kimyasal

kompozisyona sahip nano-tel ve whisker üretiminde kullanılabilir ve bu nano tellerin yapısı ve morfolojisi atomik boyutta iyi bir şekilde kontrol edilebilir.



Şekil 2.24. MBE ile nanotel oluşumu [84].

EBL'nin (Electron Beam Litography) yardımı ile nano boyutlu Au kataliz örnekler kolayca bir altlık üzerinde hazırlanabilir. Şekil 2.24'de MBE ya da CBE ile nano-tel ya da whisker üretilmesi için EBL'nin akış şeması verilmiştir. Belirli büyüme koşulları altında nano teller çekirdeklenmiş bölgelerde altlığa dik olarak büyümektedir, Şekil 2.24 [91,95]. Bu metot genellikle yarıiletken teknolojisinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

2.3.1.1.4. BSCCO Sistemi İçin VLS Uyarlaması

Süperiletken BSCCO sisteminde whiskerlerin keşfinden sonra bilim adamları bu malzemelerin büyüme mekanizmasını anlamak için çalışmalar yapmaya başlamış ve önceden keşfedilen metal ve/veya oksit bazlı whiskerler için kabul gören VLS mekanizmasını süperiletken BSCCO whiskerlere uyarlamaya çalışmışlardır.

BSCCO süperiletken sisteminde VLS mekanizmasına göre büyüme olayı ısı işlem sıcaklığında ana matris yüzeyinde kısmi erimeden dolayı sıvı damlacıklar ortaya çıkmasıyla başlamaktadır. Bu damlacıklar etrafında yüzeye yakın bölgelerde bir katyon buhar atmosferi (Bi^{+3} , Sr^{+2} , Ca^{+2} , Cu^{+2} iyonları) oluşturmakta ve ısı işlem sırasında katyon buharı sıvı fazda aşırı doymuş hale gelerek katı fazda dibe çökelmektedir. Bu durum whisker büyümesini indüklemektedir. "VLS" modelinde sadece katyon buharı

düşünüldüğü için gaz atmosferi, katalizör etkisi, stres ve termal gradyent gibi etkiler göz önüne alınmamaktadır.

R. Javayel vd. whisker büyümesi için VLS mekanizmasını Bi-2212 süperiletkenlere uyarlamaya çalışmışlardır [126]. Fırının yüksek sıcaklık bölgesine Bi-2212 tablet, düşük sıcaklık bölgesine ise Bi-2212 cam malzeme konulmaktadır. Büyütme işlemi O_2 gaz akışı ile olmaktadır. Yüksek sıcaklık bölgesindeki Bi-2212 tablettten cama doğru gaz akışı ile katyon buharı taşınmaktadır. Cam tablet üzerinde Bi ve Ca zengin sıvı damlasının çökmesi sağlanarak whiskerlerin büyüdüğü tespit edilmiştir [96].

P. Badica vd. ise whisker büyütmek için bir başka teknik uygulamışlardır. Burada bir potanın dört köşesine ve ortasına havada asılı 5 adet cam malzeme yerleştirilmiştir. Bu kapların üzerine ikinci bir ısıtma işlemi kabı konulmuştur. Termal gradyent altında ısıtma işlemi yapılmıştır. Bu çalışmada whisker iki kap kullanılarak üretildiği için “A modified airtight two-crucible method” ismi verilmiştir. Yapılan çalışmada whisker büyümesi için termal gradyentin gerekli olduğu ve kapalı kap içinde iyonik kütle taşınması ile büyümenin gerçekleştiği düşünülmüştür. Aynı zamanda bu metoda göre Bi-2212 whiskerlerin yanında Bi-2223 whiskerlerinde kısmen oluştuğu iddia edilmektedir [97].

M. Yamada vd. Bi-2212 whisker oluşumuna Ag, Pb, Li ve K elementel katkılamalarının etkisini araştırmışlardır [98]. Bu çalışmada cam seramik yöntemi kullanılmış ve eritme işlemi MgO potalarda gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada en güzel whisker büyümesi K eklenmiş sistemde gözlenmiştir. Büyüme mekanizması olarak VLS sisteminin en uygun yaklaşım olduğu düşünülmüş ve buna bağlı olarak büyüme oranının Arrhenius tipi davranış göstermesini, whiskerlerin bir katyon atmosferi yardımıyla büyüdüğünü belirtmişlerdir.

Bazı durumlarda whiskerlerde uç ve orta bölgelerde damla şeklinde safsızlıklar gözlenmektedir. Bu durum R. Jayavel vd. tarafından süperiletken whiskerlerin VLS yöntemiyle büyüdüklerine delil olarak gösterilmiştir. Yapılan çalışmada whiskerin ucunun diğer bölgelere göre daha çok Bi ve Cu içerdiği bulunmuştur [99].

Bununla birlikte, whiskerlerin büyümesinin kataliz damlacık aracılığı ile olduğunu destekleyen başka bulguya literatürde rastlanamamaktadır. Ayrıca sıvı damlalarının çatlak ve kusurlu bölgelerde tutunamamaları ve bu noktalardan aşağı doğru kaymaları gerekmektedir. VLS mekanizmasında sıvı damlalarının ile whiskerlerin oluştuğu düşünüldüğünde, çatlak ve kusurlu bölgelerde whiskerlerin

oluşmaması gerekmektedir. Ancak, SEM çalışmaları bunun böyle olmadığını ortaya koymuş ve whiskerlerin çatlak ve kusurlu noktalardan da güzel bir şekilde büyüdüğünü göstermiştir. Bu durum whiskerlerin oluşumunun VLS ile açıklanmasında eksiklikler olduğunu vurgulamaktadır.

Yapılan çalışmalarda yüksek oksijen gazı akışının whisker büyümesini durdurduğu belirlenmiştir [80]. Çünkü ısıtılma sıcaklığı ile oluşan buhar fazın yüksek gaz akış hızı ile sürüklenerek numune üzerinden uzaklaşması ile büyümenin durduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla bu durum direk olarak whisker büyümesinin VLS ile olduğunu göstermemektedir.

2.3.1.1.2. Vida (Screw) Dislokasyonuna Bağlı Büyüme Modeli

Diğer bir büyüme modeli ise vida dislokasyonu sonucunda buhar kaplamasıyla whisker oluşumu mekanizmasıdır. Ani soğuma sonucu elde edilen cam malzemelerin yüzeyinde soğutma hızı tam ayarlanamadığında vida tipi dislokasyon oluşabilmektedir. Dislokasyon bölgelerinin kristal büyümesinin başlaması için en ideal bölgeler olduğu düşünülmektedir. Çünkü serbest enerjileri daha yüksektir. Bu kusur bölgelerinde ısıtılma sırasında buhar kaplaması (çökeltme) meydana gelmekte ve bu bölgelerden de whiskerlerin büyüdüğü kabul edilmektedir. Ancak, bu dislokasyon bölgelerinden olacak kristal büyümesi sadece whisker şeklinde değil değişik tiplerde de olabileceğinden kabul görmüş bir modelleme değildir [100].

2.3.1.1.3. Termal gradyent Altında madde taşınması modeli (Material Transport Under Thermal Gradient-MTTG)

Uçtan büyümeyle alakalı bir diğer model sıcaklık gradyenti altında madde transferi (Material Transport under Thermal Gradient-MTTG) ile whisker oluşum modelidir [80, 101]. Bu mekanizmada kısmi erime sıcaklığı civarında ana matrisde izotermal olmayan bölgeler olduğu ve bölgeler arasındaki sıcaklık farkından dolayı daha kolay madde taşınması sağlanarak whiskerlerin büyüdüğü düşünülmektedir. Bu model de sadece termal gradyent baz alındığı için bir çok noktada yetersiz kalmaktadır. Aynı zamanda sıvı fazdaki büyük kütle taşınması sonucu whiskerlerin büyüdüğü düşüncesi whiskerlerin belli yerlerde büyüyüp diğer yerlerde büyümemesi durumunu ortaya çıkarır ki ana matrisin yüzeyinde ve iç bölgelerinde bunu destekleyecek bir oluşumun olmadığı görülmektedir. Sadece termal gradyent ile difüzyon hızını belirli bir

yönde arttırarak whisker büyümesinin sağlanamayacağı açıktır. Dolayısıyla bu metot da mekanizmayı açıklamakta yetersiz kalmaktadır.

2.3.1.2. Tabanın Hemen Altından Büyüme “Bottom-end growth “ Modeli

İlk büyümenin yüzeyin hemen altından başladığı düşüncesini temel alan yöntemlere “Bottom-end” mekanizmaları denir. Bu mekanizmayı baz alan ilk model Matsubara tarafından ortaya atılan “microcrucible” modelidir [102]. Buna göre, ısıtılışla birlikte çekirdeklenme bir sıvı damlasıyla başlar ve çevresindeki katı faz mekanik olarak whisker oluşumunu destekler. Ana matris içerisindeki whisker çekirdeği etrafında oluşan sıvı faz ise bir pota (crucible) gibi davranarak whisker oluşumuna gerekli atomları sağlar. Burada whisker çevresinin Bi atomları açısından zengin olduğu ve bu atomların erimeyi desteklediği düşünülmektedir. Eğer sıvı fazdaki safsızlık konsantrasyonu yüksek olursa, çözünübilirlik limitinin üstünde safsızlık-bazlı bir faz kristalleşebilmekte ve bu faz Bi-2212 whisker büyümesini engellemektedir. Bu yeni durum süperiletken olmayan whiskerlerin oluşumuna neden olmaktadır.

N. Hoshi vd. katıhal reaksiyon mekanizmasına göre BSCCO fazına Al ve Ag ekleyerek whisker üretmişlerdir. Ürettikleri whisker için yaptıkları modellemeye göre, Al ve Ag eklenmesiyle ana matrisin yüzeyindeki kısmi erimiş bölgelerin daha düşük sıcaklıklarda oluştuğunu öne sürmüşlerdir. Yapıdaki katı fazın bir iskelet gibi davrandığı etrafındaki sıvı fazın ise whisker büyümesi için gerekli iyon/atomu taşıdığı dolayısıyla gerekli enerjiyi sağladığı düşünülmüştür. Bu model “microcrucible” mekanizması olarak isimlendirilmektedir [103].

“Microcrucible” mekanizması günümüzde en çok kabul gören mekanizmadır. Bununla birlikte, whisker oluşum noktalarında sadece sıvı fazın oluştuğu düşüncesinden hareketle whisker büyüdüktan sonra ana matrisin yüzeyinde, whiskerin büyümeye başladığı noktada, difüzyondan dolayı içeri çökmüş bir bölgenin olması gerekmektedir. Ancak, böyle bir durum gözlenememiştir. Aynı zamanda ısıtılış sırasında dinamik atmosfer kullanıldığı için katyon buharı etkisinin yanı sıra termal gradyent gibi koşullarda dikkate alınmamıştır. Bu konuda yapılan diğer çalışmalarda whiskerlerin yüzeyin hemen altında değil de tam olarak yüzeyde büyüdüğünü gösteren sonuçlar vardır [80].

İkinci mekanizma ise “katı-hal büyüme” mekanizmasıdır. Whiskerler tamamen katı fazdan ve ana matrisin iç bölgelerinden büyümeye başlar. Bu modele göre herhangi bir

sıvı ya da buhar fazın olmadığı öne sürülmektedir. Ancak, literatürde var olan çalışmaların çoğunda sıvı fazın varlığı kesin olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda ana matrisin iç bölgelerinde bulunan bir boşluk içerisinde whisker oluşumunun gözlenmesi buhar fazın varlığını da ortaya koymaktadır [104].

Yüzeyin hemen altından büyüme “Bottom-end” mekanizması için bir başka modelleme ise iç streten dolayı büyümedir. Eritilen malzemenin ani soğutulması ile elde edilen cam (amorf) malzemede yüksek seviyede iç stres meydana gelmektedir. Isıl işlem sırasında oluşan sıvı damlası streten dolayı yüzeye kolaylıkla çıkarak whisker oluşumunu sağlamaktadır. Farklı basınçlarda ani soğutma yapılarak whiskerlerin oluşumu incelendiğinde 180 MPA gibi yüksek basınçta elde edilen cam malzemelerde whiskerlerin daha uzun büyüdüğü bulunmuştur [96]. Yapılan çalışmalarda iç stresin whisker oluşumunu desteklediği görülmüştür. Ancak, ilk oluşumun ısıl işlem sırasında yüzeye çıkan bir sıvı damlası formatında olmadığı belirlenmiş ve bu büyüme mekanizması bilim çevrelerinde kabul görmemiştir [105].

Y. Q. Zhou vd. farklı bir büyüme mekanizması geliştirmiştir. Bu maksatla aynı kompozisyona sahip iki farklı numune hazırlanmış ve her iki numune de 1200⁰C’de eritilmiştir [106]. İlk numune ani soğutulmuş cam formunda elde edilmiş ve diğeri numune ise 1200⁰C’den oda sıcaklığına yavaşça soğutulmuştur. Daha sonra üretilen her iki numune de 830-850⁰C’de ısıl işleme tabi tutulmuştur. 120 saat ısıl işlemten sonra cam tabletlerde whisker büyürken diğeri hazırlanan numunede whisker büyümediği belirlenmiştir. Bu deneysel çalışma sonucu whisker büyümesi için cam parçacıklarda oluşan yüksek iç stresin whisker büyütmede anahtar role sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

Matsubara vd. cam formunda hazırladıkları malzemelerde Bi açısından zengin bölgelerde whiskerlerin büyüdüğünü bulmuşlardır [107]. Whiskerlerin büyüdüğü noktaların hemen alt kısımları araştırılmış ve bu bölgelerin Bi açısından zengin bir faza sahip olduğu bulunmuştur. Yapılan incelemelerde strese bağlı büyüme mekanizmasının mümkün olmayacağı, camın kristalleşmesi süresince bu stresin kaybolacağı öne sürülmüştür. Bi açısından zengin bölgelerde ısıl işlemin bir sıvı fazın oluşmasının neden olduğu ve bu sıvı fazın whisker büyümesini desteklediği düşünülmüştür.

I Matsubara vd. cam seramik yöntemine göre Bi-2212’ye ekstra Cu ve Ca ekleyerek Bi-2223 whisker üretmişlerdir [108]. Yapılan çalışmada whisker üretmek için 3 önemli faktörün önemli olduğu belirtilmiştir. Bunlardan birincisi cam fazın bir ara durum (intermediate) olmasıdır. Cam malzeme toz haline getirildiğinde bile whisker büyüdüğü görülmüştür. Aynı zamanda katıhal reaksiyon yöntemine göre hazırladıkları tozlarda da

whisker büyümüşür ancak boyutlarının cam seramik ile elde edilenlerden çok küçük olduğu görülmüştür. Camın öğütülmesi ile iç stresin yok olması ve katıhal reaksiyon mekanizmasına göre hazırlanan malzemeden de whisker büyümesinin gerçekleşmesi strese bağlı büyüme mekanizmalarının geçerliliğini yitirmesine sebep olmuştur.

İkinci önemli faktör ise Al etkisidir. Eritme ya da ısıtma işlem potasının alümina olması ya da düşük oranda Al katkılanması yapı içerisinde kısmi erime noktasını aşağı çekerek ana faz içinde erimiş bölgelerin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu da whisker büyümesini etkilemektedir. Üçüncü faktör ise oksijen gaz akışıdır. Matsubara whisker büyümesi için oksijen gaz akışının gerekli olduğunu vurgulamaktadır [108].

P.Badica vd. whisker üretmek için yüksek sıcaklıkta 0-10 Tesla’lık bir alan altında manyetik alanın whisker büyümesine etkisini araştırmışlardır ve yeni bir büyüme mekanizması önermişlerdir [109]. Whisker büyürken fırın içinde ayrıca bir termal gradyent oluşturulmuş ve bu durumun whisker büyümesini hızlandırdığını belirlenmiştir. Yapılan çalışmada belli bir miktarın üstündeki Al_2O_3 konsantrasyonun whisker büyümesini azalttığı ancak hiç eklenmediği durumda ise büyüme olmadığı gözlenmiştir.

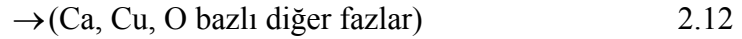
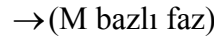
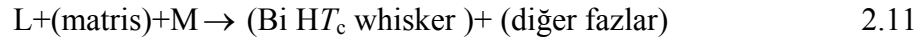
Termal analiz sonuçlarına göre whisker büyüme sıcaklığında buharlaşmanın bir sonucu olarak malzemenin kütle kaybetmeye başladığı bulunmuştur. Bu durum ısıtma işlem sıcaklığında katyon buharının varlığını ispatlamaktadır. Termal analiz sonuçlarından whisker büyümesi için gerekli sıcaklığın malzemenin erimeye başladığı sıcaklık olduğu açıkça görülmüştür. Aynı zamanda whisker büyürken 10 Tesla’ya kadar uygulanan alanın whisker büyüme morfolojisinde herhangi bir değişime neden olmadığı gözlenmiştir. Ancak, manyetik alanın uygulanmaya başlaması ile whisker sayısının arttığını iddia edilmiştir.

Whiskerlerin yapı kusurları üzerine yapılan araştırmalarda, whiskerlerin orta bölgelerinde damlasal formatta yapılaşmaların olduğu bulunmuştur. Yapılan incelemelerde whisker büyümesinin en çok “micro-crucible” büyüme mekanizmasına uyduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, katyon buharı gibi bazı eksiklikler gözlemlenmiş bunları gidermek için yeni model geliştirilmeye çalışılmıştır. SEM analizlerinde whisker büyümesinin klasik VLS mekanizmasına uymadığını gözlenmiştir. Bu iki büyüme modelini birleştirerek “modified VLS-MC” mekanizmasını ortaya atılmıştır. Bu modele göre whisker hemen yüzeyin altına katı bir iskelet etrafında sıvı faz varlığında ve katyon buharı atmosferinde büyüdüğü kabul edilmektedir. Bu modele göre ilk yoğun

damlanın oluşumunun cam tabletin ilk oluşumu sırasında olduğu öne sürülmüştür [140]. Ancak bu model de ciddi bir kabul görmemiştir.

2.3.1.3. Katalitik Safsızlığa Bağlı Büyüme Modeli

Bu modellemeye göre whiskerlerin oluşumu için katalitik bir safsızlığın gerekli olduğu düşüncesi temeldir. Yapıdaki safsızlıklar ısı işlem sırasında daha önce anlatılan modellemelere destek olarak sıvı fazın oluşmasına neden olurlar ve whiskerlerin boyunun daha uzun olmasında katalitik olarak görev yaparlar. Genel olarak oluşumun mekanizması aşağıda verildiği gibidir:



Burada W; whisker, M; katalitik safsızlık, L; sıvı durum, Bi-HTS Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223 fazları, S; katı faz ve matris ise katı fazı tanımlamaktadır. Süperiletken olmayan whiskerlerin $\text{Sr}_{2,24}\text{Ca}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_x$, $(\text{Ca}_{0,5-0,85}\text{Sr}_{0,15-0,1})_2\text{CuO}_3$, CuO, CaO ve Cu bakımından zengin küp benzeri yapıda oluşan $\text{Bi}_{2,44}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1,3-2}\text{Cu}_{6,9-9,95}\text{Al}_{0,35-0,46}\text{O}_x$ ya da $\text{Bi}_{1,7}\text{Sr}_{8,6}\text{Ca}_{2,6}\text{Cu}_{62,7}\text{Al}_{11,1}\text{O}_z$ fazlarında olduğu bulunmuştur [110-115].

Büyüme sıcaklığında safsızlıklar bulundukları bölgelerde erimeyi kolaylaştırmaktadırlar. Yine yukarıda verildiği gibi ana matrisin sıvı ve katı bölgelerden oluştuğu düşünülmektedir. Belirli bir konsantrasyonda katılan safsızlıklar whisker oluşumunda kristalleşme ya da çekirdeklenme için uygun koşulları yaratmada etkili olabilmektedir. Aynı zamanda, safsızlık bölgesi çevresindeki katı faz mekanik olarak whisker oluşumunu destekleyecek ve sıvı faza gerekli atomları sağlayacaktır. Bi-2212 whisker oluşumunda en etkili safsızlıklar Al_2O_3 ve TeO_2 olarak belirlenmiştir [80].

Katalitik safsızlığa bağlı büyüme modeli içinde yer alan en önemli yapılanma “self-flux” modelidir. Flux oksitleri olarak bilinen Bi, Al, Cu, Ca ve La bazlı oksit grupları whisker oluşumunu desteklemektedir. Bu düşüncüyü ispatlamak için lokal olarak BiO_2 tozları ana matris yüzeyine yayılmış ve whisker oluşumu incelenerek pozitif bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur [80].

S. Kishida vd. Bi:Sr:Ca:Cu:Al=1:1:1:2:0.75 başlangıç kompozisyonunda whisker büyümesini araştırmışlardır. Hazırlanan başlangıç tozları alümina potada 1100°C 'de 30

dakika boyunca eritilmiştir. Soğutulmuş demir tabakaların üzerine Al_2O_3 serpiştirilmiş ve eriyiğin bu demir tabakalar üzerine dökülmesi suretiyle cam materyaller elde edilmiştir [116]. Daha sonra cam materyaller $860^{\circ}C$ 'de ısıtılarak whisker üretilmiştir. Bu yöntem ASGOP olarak adlandırılmıştır. Aynı zamanda yapılan çalışmada oksijen akış atmosferi etkisi incelenerek hava ile %100 O_2 atmosferi arasında hiçbir fark olmadığı bulunmuştur.

H. Uemoto vd. ASGOP metoduna göre whisker üreterek büyüme bölgelerinin Al_2O_3 üzerinden çekirdeklenme yoluyla olduğunu öne sürmüşlerdir [117]. Bunun yanı sıra, Ca ve Cu bakımından zengin kompozisyonlar hazırladıklarında ASGOP metodunda elde edilenden daha uzun fakat süperiletken olmayan whiskerler elde etmişlerdir.

Diğer bir whisker büyüme modeli ise “seeding/seeded” (tohumlama) modelidir. Yine ani soğutma sırasında metal levhalar üzerine serpilen safsızlıklar yardımıyla büyümenin olduğu düşünülmektedir. Bu konuda en çok kullanılan kimyasal Al_2O_3 'dür. Seeded modeline göre olan büyümede whisker oluşumu için bir çekirdeklenmenin olması şarttır. Bu konuda Al_2O_3 yanı sıra BiO_2 ve TiO_2 tozlarıyla da çekirdeklenme yapılarak whisker büyütülmüştür. Genelde eritme işlemi ve whisker büyümesi için gerekli ısıtma işlemleri Al_2O_3 potalarda yapıldığı için tohumlama yapılmadan da whisker büyümesi gerçekleşebilmektedir. Burada platin potalarda aynı kompozisyonlar karıştırılarak whisker oluşumu araştırıldığında büyümenin olmadığı görülmüştür.

Matsubara bu yöntemlere ek olarak whisker oluşumu için peritektik durumdan eutektik duruma geçişin gerekli olduğunu söylemiştir [118]. Bazı safsızlıklar (LiO_2 , Bi_2O_3 , CaO, PbO) BSCCO sisteminde eutektik limite sahiptir [119]. Peritektik-eutektik geçiş safsızlık eklenmesiyle mümkün olursa, süperiletken fazın oluşumu da teknolojik açıdan önemli bir hal alacaktır. Çünkü whiskerlerin bu şekilde eldesi ile daha kaliteli bir oluşumun kontrolü mümkün olmaktadır. [120-122].

Diğer bir kabullenme ise Y.Q. Zhou vd tarafından ortaya konan ve başlangıçta eklenen ya da eritme ve ısıtma işlemi kabından bulaşan Al iyonlarından dolayı ısıtma işlemi sırasında yapı içerisinde kısmi erimiş bölgelerin oluşmasına dayanmaktadır. Bu bölgelerde Bi-Sr-Ca-Al-Cu-O fazı katı iskelet gibi davranır. Isıtma işlemi birlikte sıvı damlalar stresle ana matrisin dışına itilir ve bu damlalar oksijen ile reaksiyona girerek katılaşır. Bu katı çekirdekler whiskerler için çekirdek görevi görürler ve bu şekilde whiskerler büyütülmüş olur. [123].

M. Tange vd. whisker büyümesi için Bi-2212 kompozisyonunu hazırlayarak katı hal reaksiyon yöntemine göre whisker büyütmek için model geliştirmişlerdir. Bu yöntemle göre daha önceden hazırlanan Bi-2212 süperiletken fazı üzerine bu malzemenin kısmi erime sıcaklığını düşüren bir kataliz eklenmesinin whisker büyümesini sağladığı ve hızlandığı ileri sürülmüştür. Yapılan çalışmada Bi-2212 fazına sahip tablet üzerine lokal olarak Bi_2O_3 eklenmiş ve whisker büyütülmesi sağlanmıştır. Bu modele göre yine whisker büyümesi için malzeme içinde kısmi erimiş bölgelerin var olması gerekmektedir [124].

R. Javayel vd. nin hızlı whisker büyütmek için yaptıkları çalışmada normal ısı işlem sıcaklığının 20°C kadar üstüne çıkılmış ve dakikada 0.02°C ile optimum ısı işlem sıcaklığına düşülerek 1 cm uzunluğunda whisker üretmişlerdir. Yaptıkları çalışmada ısı işlem süresinin artmasıyla birlikte termal kararsızlıklardan dolayı whiskerlerde kusurlu yapılaşma gözlemlenmiştir [125].

A Karapf vd. Bi-2212 kompozisyonunda hazırladıkları malzemeyi 950°C 'de 100 saat süreyle erittikten sonra 0.3 K/saat hızla 830°C 'ye soğutmuşlar ve 830°C 'de whiskerlerin büyümeye başladığını bulmuşlardır. Büyütme metodunu "Flux Growth" olarak adlandırmışlardır. Bu şekilde büyüttükleri whiskerlerde bazı kusurların varlığını da tespit etmişlerdir [126].

T. Ishigaki vd. Bi-1112 kompozisyonunu hazırlayarak cam seramik yöntemiyle whisker üretmişlerdir [127]. Ürettikleri cam tabakaların üzerine rf sputtering ile belirli bölgelere 0.5-20 mm arası kalınlıklarda Al kaplanmışlardır. Isıl işlem ile whiskerlerin sadece bu bölgeler ve çevrelerinde oluştuklarını gözlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada Al ya da Al_2O_3 'ün katalitik bir role sahip olduğunu ve whisker büyümesinde anahtar rol oynadığını söylemişlerdir. Ürettikleri whiskerlerin boylarının ASGOP metodu ile üretilene göre çok kısa ($\sim 2\text{mm}$) olduğunu gözlemişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

$\text{Bi}_2(\text{X})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($\text{X}=\text{Bi}$, Ga ve Sb) kompozisyonlarını hazırlamak için %99.9 saflıktaki Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , Sb_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 ve CuO kimyasal bileşikleri daha önceden belirlenen stokiyometride tartılarak, mermer (Agat) havanda oda sıcaklığında 1-2 saat homojen bir karışım oluşuncaya kadar karıştırılmıştır. Daha sonra $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alümina) potalara yerleştirilen ham toz karışım SiC ısıtma elemanına sahip programlanabilir yüksek sıcaklık eritme fırınında eritilmiştir.

Eritme işlemi, 1100-1250 °C sıcaklık aralığında sabit 10 C/dk ısıtma hızı ve 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Eritme süresi ve sıcaklığı hazırlanan karışımın tamamen sıvı faza geçmesi durumuna göre belirlenmiştir ve bu işlem sonucunda hazırlanan karışım akkor eriyik halinde elde edilmiştir. Bi katkılı malzeme için 1200°C, Ga katkılı malzeme için 1150°C ve Sb katkılı malzeme için 1250°C eritme sıcaklıkları en uygun değerler olarak tespit edilmiştir. Elde edilen eriyik daha önceden soğutulmuş ve yüzeyi temizlenmiş 1 cm kalınlığında bakır plaka üzerine aniden dökülerek aynı özelliklerde diğer bir bakır plaka ile bastırılıp (preslenerek) ani soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonunda 1- 2 mm kalınlığında, farklı boyutlarda siyah ve parlak amorf plakalar elde edilmiştir.

Elde edilen numunelerin DTA, TGA, XRD, SEM, EDX, manyetik alan altında R-T ve I-V analizleri yapılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Isıl İşlemler

HT_c süperiletkenler içinde cam formda üretilebilen tek kompozisyon olan BSCCO sistemi ve whisker üretimi uygulanan ısıl işlem süresine ve sıcaklığına oldukça duyarlıdır. Whisker üretilmesinde kullanılan atmosfer ve gaz akış hızı, fırın ısıtma ve soğutma rampaları da büyümeyi etkileyen diğer etkenlerdir. Bi, Ga ve Sb katkılı kompozisyonların ısıl işlem sıcaklıkları Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Thermo Gravimetrik Analiz (TGA) sonuçları kullanılarak belirlenmiştir. Üretilen amorf plakaların ısıl işlemleri alümina botlar içinde PID kontrollü ve 3 bölgeden ısıtmalı

$\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ kontrol hatasına sahip mikro işlemcili Protherm marka 5 cm çaplı ve 80 cm uzunluğunda tüp fırınlarda hava ortamında gerçekleştirilmiştir.

Whiskerlerin üretimi için 10-200 saat ve $785-900^{\circ}\text{C}$ arasında (kompozisyona göre değişmektedir) ısıtım işlem döngüleri kullanılmış ve optimum değerler belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda uygulanan ısıtım işlem sıcaklıklarının ve sürelerinin whisker büyümesine etkisinin büyük olduğu bulunmuştur. Isıtım işlem sıcaklığının $\pm 2^{\circ}\text{C}$ değişimi, whisker oluşumunu etkilediği ve ısıtım işlem süresinin ise whisker boyutlarını değiştirdiği gözlemlenmiştir.

3.2.2. Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)

Bir malzemede meydana gelen kimyasal reaksiyonlar veya yapısal değişimler dışarıya enerji yayılması veya absorblanması şeklinde ortaya çıkar. Bu değişimler sonucunda malzemede meydana gelen iç enerji artışı ya da azalışı ısı değişimi meydana getirir. Sıcaklık artışı ile amorf malzemelerde kristalleşme olayı incelendiğinde, kristal örgünün serbest enerjisi sıvı fazdan daha az olduğu için kristalleşme ile birlikte ekzotermik bir etki ortaya çıkar. Benzer yaklaşım ile kristal bir malzemenin erimesi olayı ise endotermik bir etkiye sebep olur. Sıcaklık artışıyla meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda da ekzotermik veya endotermik etkiler oluşabilir. DTA analizi ile üretilen numunelerde endotermik ya da ekzotermik olayların sıcaklığa bağlı değişimleri incelenebilir. Diğer bir deyişle DTA, yapı içerisindeki endotermik ve ekzotermik gelişmeleri ortaya çıkararak faz dönüşümlerini belirleyebilen deneysel yöntemdir.

DTA sisteminde referans malzeme ile örnek aynı anda ısıtılır. Referans ve incelenen malzeme arasında ısı değişimi farklı olacaktır. Bu iki madde arasındaki net ısısal fark bir potansiyel fark (emk) ortaya çıkarır. Endotermik faz dönüşümleri DTA analizi sonucunda elde edilen grafikte çukurlar, ekzotermik olaylarda ise pikler olarak karşımıza çıkar. Çukur veya pik oluşumunda, ΔH (entalpi) pozitif ise örnek ısı alır (genel olarak endotermik çukurlar), negatif ise örnek ısı verir (ekzotermik pikler elde edilir).

Yaptığımız çalışmalar boyunca amorf halde üretilen örnekler agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Tüm ölçümler hava ortamında, 25 mgr örnek kullanılarak ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ referans maddesi ile yapılmıştır. Ölçümlerimiz bilgisayar kontrollü Shimadzu Network (Sistem 60) ile alınmış ve analizleri de aynı sistemde

yapılmıştır. Hazırlanan kompozisyon için 4 farklı ısıtma/soğutma rampaları (5, 10, 15 ve 20 C/dk) kullanılmış ve kristalleşme aktivasyon enerjileri bu sonuçlar yardımıyla hesaplanmıştır.

3.2.3. Termogravimetrik Analizler (TGA)

Numunelerde sıcaklık artışıyla kütle değişiminin incelenmesi Termogravimetrik analiz, TGA, ölçüm sistemi ile olur. TGA analizlerinde örnekteki sıcaklık artışına karşılık örneğin kütledeki değişim ölçülür. TGA'dan elde edilen grafikte, sıcaklık artışı ile kütle değişimi eksenine sıcaklık eksenine yaklaşıyorsa bir kütle kaybı oluşur. Benzer şekilde, eğer sıcaklık artışıyla kütle değişiminin gösteren y-ekseni sıcaklık ekseninden uzaklaşıyorsa bir kütle artışının olduğu kabul edilir. TGA ölçümleri için toz haline getirilen ürettiğimiz cam malzemelerden 25 mgr tartılarak analizler yapılmıştır. Deneyler hava ortamında Schimatzu TGA-50 cihazı ile yapılmıştır. TGA analizi sonuçları ile üretilen malzemelerin kütle kazançları ve kütle kazancının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları belirlenmiştir.

3.2.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Üretilen malzemelerin amorf veya kristal formda olduğunu ve kristal formda olanlarında kristal yapılarını (fazları) veya kristal yapı parametrelerini tespit etmek için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılır (XRD). Bu yöntemin temeli Bragg yasasına ($2d\sin\theta=n\lambda$) dayanır. Temelde gönderilen x-ışını numune üzerinden yansır (kırılır) ve bir detektör yardımıyla algılanan ışın software aktarılarak yansıma şiddetine karşılık 2θ değerinde grafiğe geçirilir. Çalışmalarımız boyunca x-ışınları analizleri Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile CuK_α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak alınmıştır. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işleme tabi tutulmuş malzemeler ve üretilen whiskerler, difraktometrenin örnek tutucusuna sabitlenerek ölçümler alınmıştır. Ölçümler boyunca $2\theta=2-60^\circ$ arası $2^\circ/\text{dk}$ sabit tarama hızı kullanılmıştır. Üretilen numunelerden elde edilen kırınım desenleri *Jade 6.0* kristal yapı analiz programı yardımıyla “Pattern Indexing File” (PDF) kartları karşılaştırılarak oluşan fazlar belirlenmiş ve bu fazların kristal parametreleri yine *Jade 6.0* ile *Rietveld* metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)

Elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların malzeme yüzeyine çarptırılıp yansıması prensibine dayanır. Bu yansıyan elektronlar kullanılarak yüzeyin topografisi elde edilir. İncelenecek numunenin iletken yada yalıtkan olmasına göre yüzey Au-Pd yada karbon kaplamaları yapılarak örnek ile elektron demeti arasında iletim sağlanıp net görüntü elde edilebilir.

Numunelerin mikroyapısal özelliklerinin analizleri için yüksek çözünürlüğe sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Özellikle whisker oluşum noktalarının incelenmesi, farklı ısı işlem sıcaklığı ve sürelerinin whisker oluşumuna etkileri, whiskerler üzerindeki dislokasyonların varlığı ve oluşan fazlar elektron mikroskobu analizleriyle belirlenmiştir.

Elektron mikroskobu görüntüleri doğrudan örneklerin dış yüzeylerinden alınmıştır. SEM analizlerimiz için Leo Evo-40xVP model elektron mikroskobu kullanılmıştır. Maksimum hızlandırıcı voltaj ise 20 kV olarak alınmış ve değişik büyütme aralıkları (1000-6000) kullanılmıştır.

3.2.6 EDAX Analizleri

Elektron mikroskobundan gönderilen elektron demetinin örnek yüzeyindeki atomlar ile etkileşmesi sonucunda farklı dalga boyunda x-ışınları oluşur. X-ışınları her element üzerinden farklı dalga boyunda saçılırlar. Yansıyan x-ışınları bir detektör yardımı ile algılanır ve bilgisayara aktarılarak softwareler yardımıyla kantitatif ve kalitatif analizler yapılır. Yapı içerisinde oluşan fazların belirlenmesi, nokta analizi, mapping ve % atomik dağılımlarının belirlenmesi Leo Evo-40xVP sistemi ile kombine çalışan $1\mu\text{m}^2$ çözünürlüğe sahip Röntech Xflash Dedector kullanılarak yapılmıştır.

3.2.7. Manyetik ve Elektriksel Ölçümler ($R-T$, $I-V$, $M-H$)

Hazırlanan örneklerin Manyetizasyon-Alan ($M-H$), manyetik alan altında Direnç-Sıcaklık ($R-T$) ve manyetik alan altında akım-gerilim ($I-V$) değişimleri Cryogenic Q-3398 Vibrating sample magnetometer (VSM) ve Quantum Design Fiziksel ölçüm sistemi (PPMS-7) ile 0-5 Tesla manyetik alan aralığı kullanılarak ölçülmüştür. Elektriksel ölçümler whiskerler üzerine iletken gümüş boya ile 4 nokta kontak yapılarak gerçekleştirilmiştir. $I-V$ ölçümleri yüksek alandan örneklerin etkilenmesini önlemek için

0-300 Oe arasında düşük manyetik alanlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra I - V ölçümleri kullanılarak manyetik alana bağlı taşıma kritik akım yoğunluğu, $J_{c,trans}$, hesaplanmıştır.

M - H ölçümlerinde whisker boyutları belirlenerek hacimleri hesaplanmış ve emu/cm^3 cinsinden manyetizasyonun uygulanan alan ile değişimleri elde edilmiştir. Malzemenin manyetizasyonun değişimi uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak elde edilmiştir. M - H ölçümleri -5 ile 5 T alan değeri arasında 10 , 20 ve 30 K sabit sıcaklık değerlerinde yapılmıştır. Ölçümler “zero field cooling” yöntemi ile önce 4.2 K’ne soğutulup daha sonra şartlar istenilen düzeyde değiştirilerek yapılmıştır.

Manyetik alan altında elde edilen R - T ölçümlerinde ise örnekler 0 - 4 T alan altında ± 10 μA akım uygulanarak 10 - 300 K sıcaklık aralığında alınmıştır.

Düşük manyetik alanlar altında I - V ölçümleri 4.2 K’de 0 - 300 Oe aralığında gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. DTA Analiz Sonuçları

Cam-seramik malzemelerin kristalleşme kinetiklerinin incelenmesinde termal analiz yöntemleri büyük bir öneme sahiptir. Yapıda meydana gelen değişiklikler ve yeni fazların oluşması sırasında ortaya çıkan termodinamik değişimler hakkında DTA ile bilgi sahibi olunabilir. Cam geçişi, kristalleşme, faz dönüşümü ve kısmi erime sıcaklığı gibi ısısal değişime neden olan durumlar DTA analizleri ile kolayca ortaya çıkarılabilir.

Üretilen farklı kompozisyonlardaki cam malzemeler oda sıcaklığı ile 900°C arasında DTA analizleri yapılarak kristalleşme aktivasyon enerjileri ve camların kristalleşmesi sırasında oluşan ısısal değişimleri kullanılarak da malzemelerin Avrami parametreleri hesaplanmıştır. Aynı zamanda DTA analizleri ile sıcaklığa bağlı olarak numunelerde meydana gelen faz dönüşümlerinin başlangıç kompozisyonuna bağlı olarak değişimleri de belirlenmiştir.

4.1.1 Bi₂(Bi)₁Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}, Kompozisyonuna Ait DTA Analizi Sonuçları

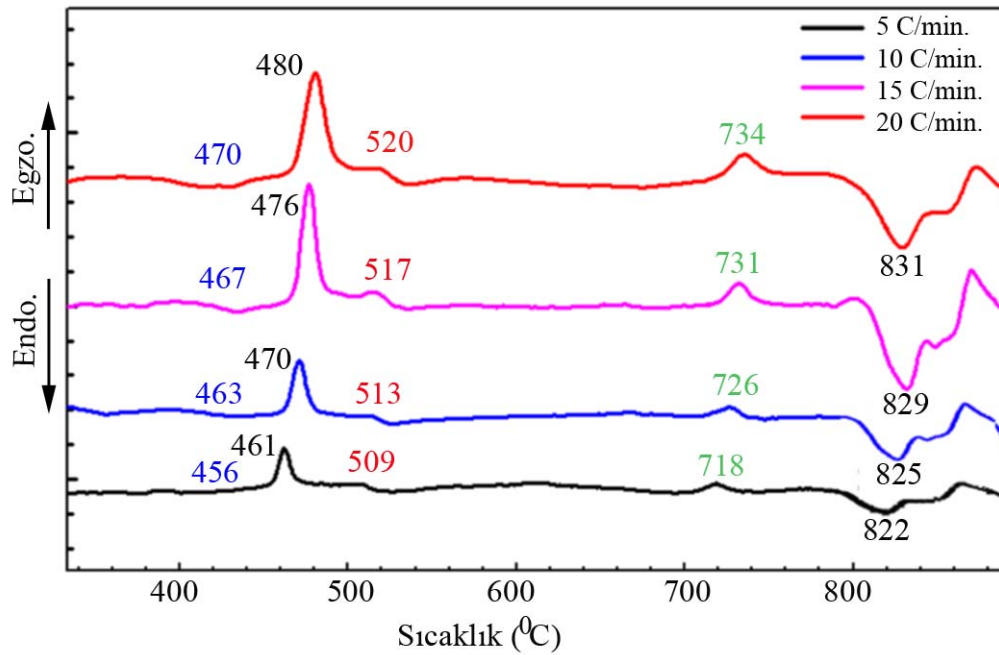
Bi katkılı (Bi₂(Bi)₁Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}) üretilen cam numunelerden alınan DTA analiz sonucu Şekil 4.1’de verilmiştir. Bi katkılı cam numunelerin cam geçiş sıcaklıklarının ısıtma hızına bağlı olarak 456-470°C arasında olduğu bulunmuştur. İlk kristalleşme sıcaklıklarının ise 461°C ile 480°C arasında değiştiği bulunmuştur, Tablo 4.1. $\Delta T (T_{x1}-T_g)$ değeri ısıtma hızının artmasıyla birlikte artmıştır. Bu durum ısıtma hızının artmasıyla numunenin verdiği tepkinin gecikmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca DTA grafiklerinde gözlenen ilk dip ani soğutma sonucunda elde ettiğimiz malzemenin cam formunda olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın arttırılması ile 509-520 °C arasında yeni bir pik gözlenmiştir. Bu pikin safsızlık fazlarının veya kısmi olarak Bi-2201 fazının oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.1.’de görülen ve ısıtma hızına bağlı olarak 718 ile 734°C arasında gözlenen pik ise Bi-2212 fazının oluşmaya başladığı sıcaklık bölgesi olarak kabul edilmektedir. Bu durum 820°C’ye kadar devam etmektedir.

Bi katkılı üretilen numunelerin kısmi erime sıcaklıklarının 822 ile 831° C arasında olduğu bulunmuştur. Kısmi erime sıcaklıklarının whisker üretimi için önemi büyüktür. Çünkü literatürden elde edilen ve tez kapsamında ortaya konan çalışmalar boyunca whisker büyüme sıcaklıkları incelendiğinde bu sıcaklıkların DTA analizlerinde

kısmi erime sıcaklık bölgesinde olduğu açıkça gözlenmiştir. 870°C civarında gözlenen ekzotermik aktivite ise kısmi erime sonrası ortaya çıkan safsızlık fazlarına ve Bi-2212 fazına ait olduğu düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlarımızın bu konu ile ilgili literatürle uyum içerisinde olduğu görülmüştür [128, 129].

Tablo 4.1. Bi-katkılı ($\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$) kompozisyonuna ait farklı ısıtma hızlarındaki kristalleşme ve kısmi erime sıcaklıkları.

Isıtma Hızı (°C/min.)	T_g (°C)	T_{x1} (°C)	$\Delta T (T_{x1}-T_g)$ (°C)	T_{x2} (°C)	T_{x3} (°C)	T_{pm} (°C)	E_a kJ/mol
5	456	461	5	509	718	822	424
10	463	470	7	513	726	825	
15	467	476	9	517	731	829	
20	470	480	10	520	734	831	



Şekil 4.1. Bi- Katkılı ($\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$) kompozisyonuna ait DTA grafiği.

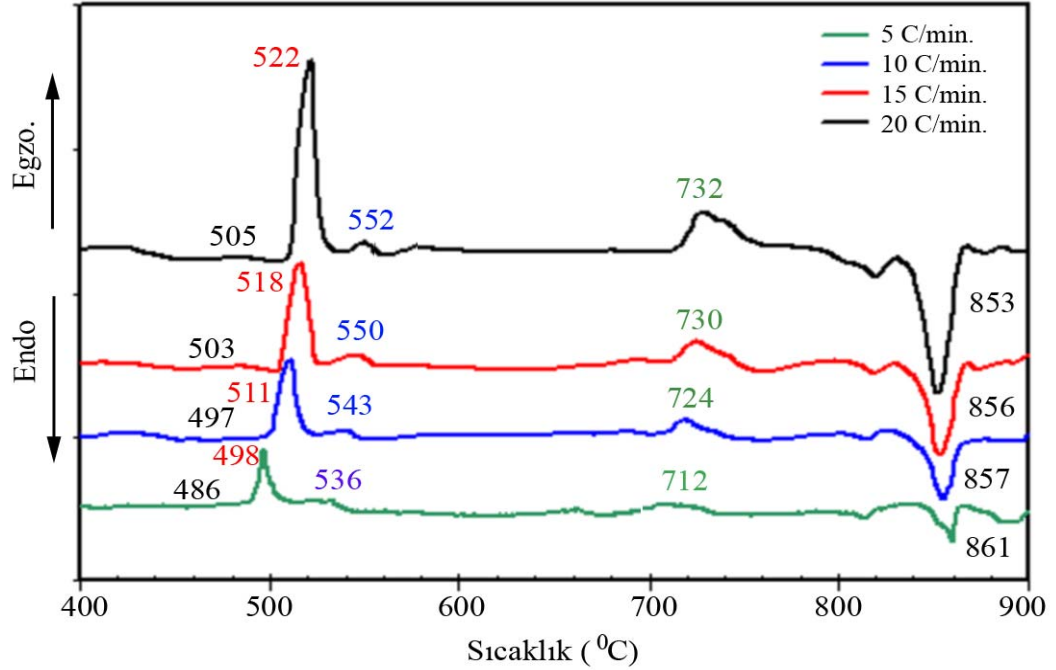
4.1.2. $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, Kompozisyonuna Ait DTA Analizi Sonuçları

Ga katkılanmış numuneye ait DTA grafikleri Şekil 4.2’de ve sayısal değerler Tablo 4.2’de verilmektedir. Ga katkılanmış numunede cam geçiş sıcaklıkları, ısıtma

hızına bağlı olarak 486-505 $^{\circ}\text{C}$ arasında değişirken ilk kristalleşme sıcaklıkları 498-522 $^{\circ}\text{C}$ aralığında ortaya çıkmaktadır. $\Delta T (T_{x1}-T_g)$ değeri ısıtma hızının artmasıyla birlikte artmıştır. İlk kristalleşmeden sonra 536-552 $^{\circ}\text{C}$ arasında ve 712-732 $^{\circ}\text{C}$ arasında ekzotermik aktiviteler olduğu gözlenmektedir. Bu aktivitelerin safsızlık fazları ile aynı anda Bi-2201 ve Bi-2212 fazlarının oluşmaya başlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kısmi erime sıcaklıkları 853-861 $^{\circ}\text{C}$ aralığında değişmektedir. Bu durum aynı zamanda whisker oluşum sıcaklığını da etkilemektedir. Çünkü Bi katkılı numune ile karşılaştırıldığında Ga katkılanması kısmi erime sıcaklığını arttırmıştır.

Tablo 4.2. Ga-katkılı ($\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$) kompozisyonuna ait farklı ısıtma hızlarındaki kristalleşme ve kısmi erime sıcaklıkları.

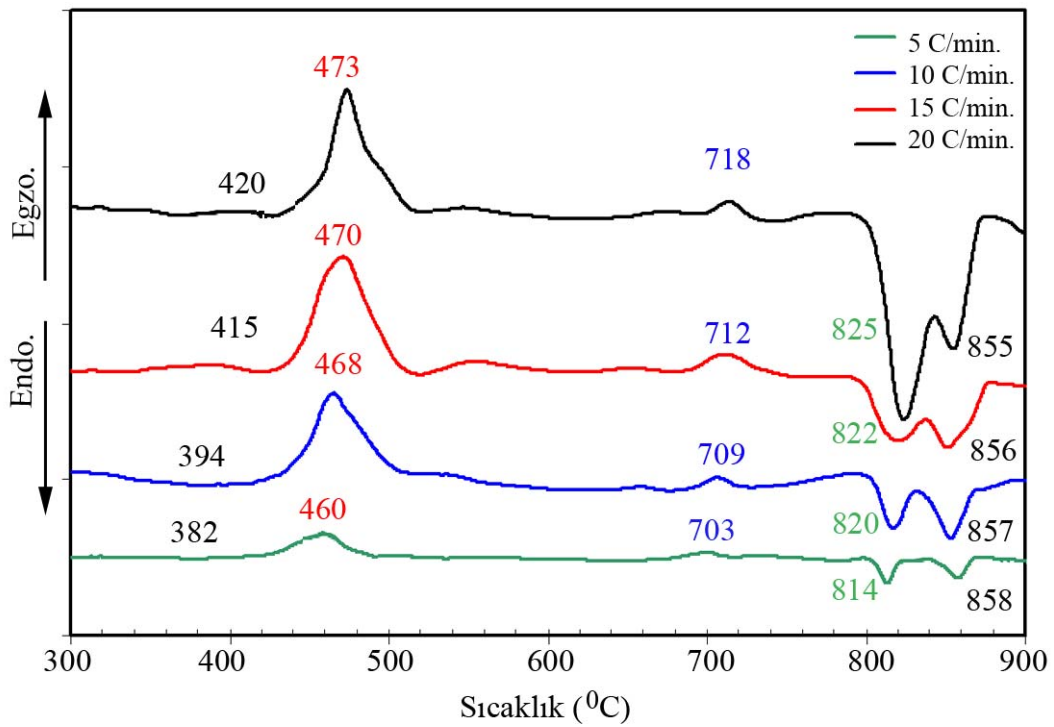
Isıtma Hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_{x1} ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta T (T_{x1}-T_g)$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_{x2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{x3} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pm} ($^{\circ}\text{C}$)	Ea kJ/mol
5	486	498	12	536	712	861	362
10	497	511	14	543	724	857	
15	503	518	15	550	730	856	
20	505	522	17	552	732	853	



Şekil 4.2. Ga- Katkılı ($\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$) kompozisyonuna ait DTA grafiği.

4.1.3. $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, Kompozisyonuna Ait DTA Analizi Sonuçları

Sb katkılı numuneye ait DTA grafiği Şekil 4.3’de ve sayısal sonuçlarda Tablo 4.3’de verilmiştir. Sb katkılanması sonucunda cam geçiş sıcaklıklarının 382-420 °C arasında değiştiği ve ilk kristalleşme sıcaklıklarının ise 460-473 °C aralığında olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlara göre Sb katkılı numunede $\Delta T (T_{x1}-T_g)$ değişimi 53-78 °C arasındadır ve diğer örnekler ile karşılaştırıldığında çok geniştir. Bu genişlik kristalleşmenin başlamasıyla birlikte oluşan çekirdeklenme ve büyüyen kristallerin gelişmesi için gerekli enerjinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. İlk kristalleşmenin geniş bir sıcaklık aralığı oluşmasından sonra diğer kompozisyonlarda 540 °C civarında ortaya çıkan pik bu katkılama gözlenmemiştir. Ancak bu pikin 460-473°C arasındaki geniş pikin altında kaldığı düşünülmektedir. Diğer bir ekzotermik değişim 703-718°C arasında oluşmuştur. Bunun safsızlık fazları ile birlikte Bi-2212 fazının oluşumunu temsil ettiği düşünülmektedir. Sb katkılanmasıyla birlikte numunede iki farklı kısmi erime meydana gelmiştir bunlardan ilki 814-825 °C arasındadır ve Bi-2212 kısmi erimesini temsil ettiği düşünülmektedir. İkincisi ise 858-855 °C arasındadır ve yapıda kalan safsızlık fazlarının kısmi erime noktası olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.3. Sb- Katkılı $(\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta})$ kompozisyonuna ait DTA grafiği.

Tablo 4.3. *Sb-katkılı (Bi₂(Sb)₁Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}) kompozisyonuna ait farklı ısıtma hızlarındaki kristalleşme ve kısmi erime sıcaklıkları.*

Isıtma Hızı (⁰ C/min.)	T _g (⁰ C)	T _{x1} (⁰ C)	ΔT (T _{x1} -T _g) (⁰ C)	T _{x2} (⁰ C)	T _{pm1} (⁰ C)	T _{pm2} (⁰ C)	E _a kJ/mol
5	382	460	78	703	814	858	609
10	394	468	74	709	820	857	
15	415	470	55	712	822	856	
20	420	473	53	718	825	855	

4.1.4. Kristalleşme Aktivasyon Enerjileri

DTA analizleri kullanılarak üretilen malzemelerin kristalleşme aktivasyon enerjilerini hesaplamak için Kissinger, Augus-Bennet ve Ozawa gibi farklı metotlar ortaya atılmıştır [130-132]. Literatürde en çok kabul görmüş metotlardan biri olan Kissinger metoduna göre;

$$\frac{d \ln(\alpha / T_x)}{d(1/T_x)} = -\frac{E_a}{R} + sbt \quad 4.1$$

şeklinde dir. Burada T_x Kristalleşme sıcaklığı, α Isıtma hızı, R ideal gaz sabiti, E_a aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisi hesaplamalarında T_x sıcaklığı malzemeden malzemeye değişen ve cam formdan sonra oluşan ilk kristalleşmenin başladığı sıcaklık pik değeridir. Farklı ısıtma hızlarında alınan DTA sonuçları kullanılarak ln(α / T_x)'nin 1/T_x 'ye karşı grafiği çizilir ve bu eğimden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Şekil 4.4'de Bi, Ga ve Sb katkılı numunelerine ait DTA sonuçları kullanılarak hesaplanan Kisinger eğrileri verilmiştir. Katkılanmaya bağlı olarak elde edilen grafiklerin eğimleri hesaplanmış ve bu değerler kullanılarak aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Elde edilen değerler Tablo 4.1, 2 ve 3'de verilmiştir. Bi yerine Ga katkılı olduğunda kristalizasyon aktivasyon enerjisinde çok fazla bir değişim gözlenmezken Sb katıldığında ise kristalizasyon geçiş aktivasyon enerjisinde gözle görülür bir artış olduğu görülmüştür. Bu durum Sb'nin Bi sistemi camlaşması üzerinde etkili olduğundan kaynaklanmaktadır.

4.1.5. Avrami Parametresinin Hesaplanması

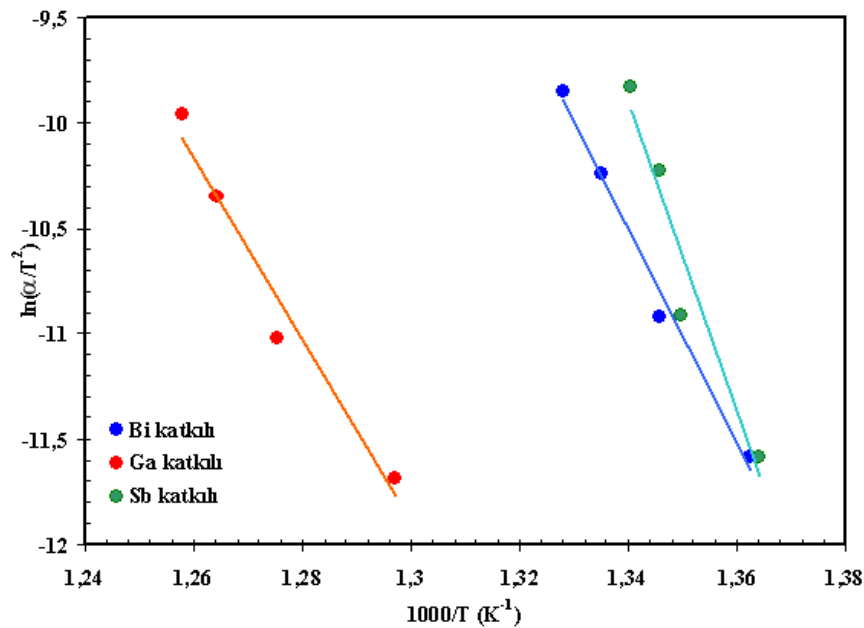
Kristal oluşumu hakkında daha detaylı bilgi sahibi olabilmek için DTA analizleri sonuçlarından yola çıkarak Avrami parametresi hesaplanabilir[133];

$$n = \frac{2.5}{\Delta T_{FWHM}} \frac{T_x^2}{E_a / R} \quad 4.2$$

burada ΔT_{FWHM} ilk kristalleşme pik yarı genişliği (FWHM), T_x ilk kristalleşme sıcaklığı, R ideal gaz sabiti ve E_a kristalleşme aktivasyon enerjisidir. Hesaplanan Avrami parametresi değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir. Bi katkılanmasında yaklaşık $n=3$ iken, Ga katkılanması ile artarak yaklaşık 4’e çıkmış ve Sb katkılanmasıyla yaklaşık 2’ ye düşmüştür.

Tablo 4.4. Katkılamaya bağlı olarak Avrami Parametreleri.

Katkılama, X	E_a (kJ/mol)	T_x (K)	$\Delta T(FWHM)$ (K)	n
Bi	424	470	8	3,006902
Ga	362	511	9	3,921309
Sb	609	468	13,08	2,119305



Şekil 4.4. $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$, $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ve $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait Kissinger grafiği.

Avrami parametresinin değerlerinin fiziksel anlamları Tablo 4.5’de verilmiştir. $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonunda n ’nin 3 olarak bulunması cam-kristal dönüşümü başlaması ile çekirdeklenmenin ve kristal büyümesinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ga katkılı $(\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta})$ örnekler için hesaplanan değer ~ 4 ’dür. Bu durumda çekirdeklenmenin ısıtma işlemle beraber devam ettiği ve sürekli arttığını kabul edilmektedir. Sb katkılı örneklerde ise $n \sim 2$ bulunmuştur ve çekirdeklenmenin başlayıp taneciklerin (grain) köşelerinde yavaş ilerleyerek devam ettiğini göstermektedir. Bu durum ise DTA piklerinde genişleme olarak karşımıza çıkmaktadır

Tablo 4.5. *Avrami Parametrelerinin farklı durumlardaki fiziksel anlamları [133].*

Avrami parametresi, n	Açıklama
5	Sabit oranda çekirdeklenme
4	Artan oranda çekirdeklenme
3	Yalnızca dönüşümün başlanmasında çekirdeklenme
2.5	Sabit oranda çekirdeklenen parçacıkların büyümesinin başlaması
2	Çekirdeklenme başlar ve grain köşelerinde devam eder
1	İzole edilmiş tabakaların yada sınırlı sayıda iğnelerin büyümesi
0.5	Köşelerdeki tabakaların kalınlaşması

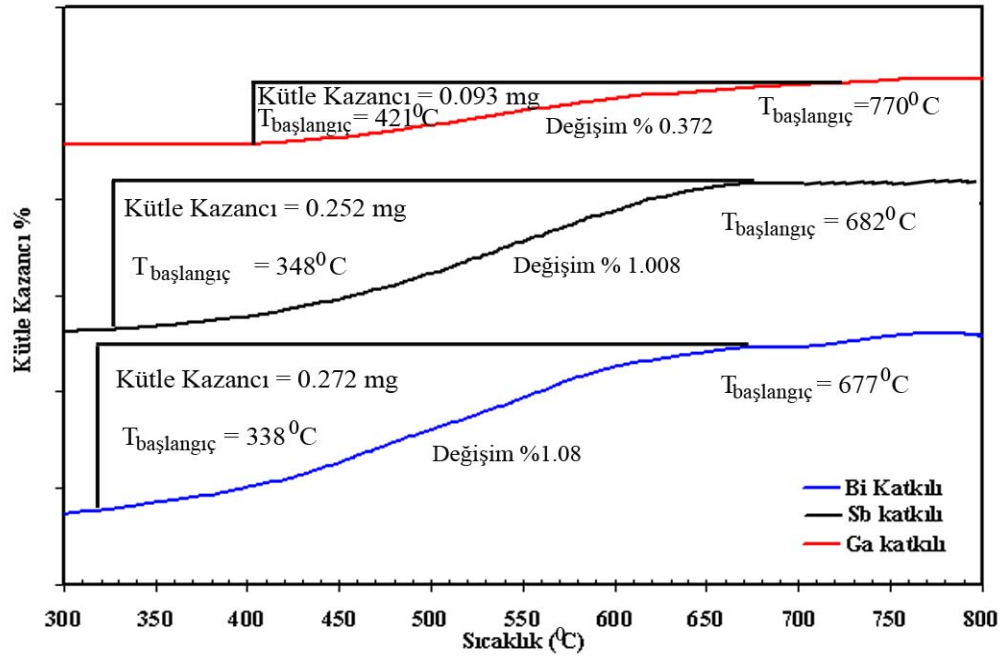
4.2. $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ve $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonlarına Ait TGA Sonuçları

Bi, Ga ve Sb katkılanarak üretilen cam numunelerden belirli bir miktar alınarak agat havanda öğütülmüştür. Daha sonra elde edilen tozların kütle değişimlerini belirlemek için TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. TGA analizleri oda sıcaklığı ile 900°C aralığında $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında alınmıştır. Bi, Ga ve Sb katkılı numunelerin TGA analiz sonuçları Şekil 4.5’de verilmiştir. Bi katkılı numunede kütle kazancı $338-677^\circ\text{C}$ arasında gerçekleşmiştir ve kütle kazanç miktarı 0.272 mg ($\%1.08$)’dır. Ga katkılanmasıyla birlikte numunenin kütle kazancı başlangıç sıcaklığı 421°C ’ye yükselmiş ve 770°C ’de sona ermiştir. Bu aralık boyunca numunedeki kütle değişimi 0.093 ($\%0.372$) mg ’dir. Sb katkılanması ile $348-682^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında numune toplam 0.252 mg ($\%1.008$) kütle kazanmıştır. Görüldüğü gibi Ga katkılanması

numunenin oksijen absorblamasını geciktirmiş ve engellemiştir. Bi ve Sb ile karşılaştırıldığında Ga katkılanmış numunede hem başlangıç sıcaklığı yüksek hem de toplam kütle değişimi düşüktür.

Tablo 4.6. Bi, Ga ve Sb katkılı numunelerine ait TGA'dan elde edilen değerler.

Katkı (X)	Δm (mg)	$T_{\text{başlangıç}}$ (°C)	$T_{\text{bitiş}}$ (°C)	ΔT (°C)
Bi	0.272	338	677	339
Ga	0.093	421	770	349
Sb	0.252	348	682	334



Şekil 4.5. Bi₂(Bi)₁Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}, Bi₂(Ga)₁Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} ve Bi₂(Sb)₁Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} numunelerine ait TGA analiz sonuçları.

6.3. XRD Sonuçları

4.3.1. Bi₂(Bi)₁Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} Numunesine Ait XRD Sonuçları

Bi₂(Bi)₁Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} kompozisyonu 1200°C'de 2 saat eritildikten sonra önceden soğutulmuş bakır plakalar arasında ani soğutularak cam formda elde edilmiştir. Üretilen camlar 400-850 °C sıcaklık aralığında 40 saat (gerekli faz oluşumları için yeterli olduğu çalışmalarımız süresince tespit edilmiştir) ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Ani soğuma ile elde edilen cam malzemenin XRD grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir.

Görüldüğü gibi 30⁰ civarında kırınım geniş bir spektrum oluşturmıştır. Bu oluşum klasik cam malzemelerin genel karakteristiğidir. Bu durum cam yapıda uzun mesafelerde 3 boyutta atomlar arası periyodik düzenlenmenin olmadığını ve ancak birkaç atomik mesafede düzenlenimin olduğunu bir göstergesidir.

400⁰C’de 40 saat ısıtıl işlem görmüş cam numuneye ait XRD kırınımı Şekil 4.6’da verilmiştir. Isıl işlem ile birlikte ilk çekirdeklenmenin ve kısmi kristalleşmenin başladığı görülmektedir. Ana fazın Sr₃Bi₂Cu₂O₈ ve safsızlık fazının ise (Ca,Sr)₁₂Cu₂₄AlO_x ve Ca₂Bi₂O₅ şeklinde olduğu bulunmuştur. Isıl işlem uygulanmasına rağmen 30⁰ civarında elde edilen basık tepemsi yapılanma, yapıda hala cam fazın bulunduğunu göstermektedir. Bu durum uygulanan ısıtıl işlem sıcaklığı ve süresinin tam kristalleşmenin oluşması için yeterli olmadığını net bir göstergesidir. Ana faz olarak belirlenen Sr₃Bi₂Cu₂O₈ monoklinik yapıdadır ve kristal parametreleri Tablo 4.7’de verilmiştir.

Isıl işlem sıcaklığı 500⁰C’ye yükseltildiğinde daha önce oluşan Ca₂Bi₂O₅ fazı tamamen yok olmuş ve tetragonal Bi-2201 fazı oluşmaya başlamıştır. Ancak düşük pik şiddetine sahip Sr₃Bi₂Cu₂O₈ fazının varlığı da gözlenmiştir. Ana faz olan Bi-2201 fazına ait kristal parametreleri Tablo 4.7’de verilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı 600⁰C’ye çıkartıldığında Bi-2201 fazı kaybolarak yerine Bi₂Ca_{0.5}Sr_{2.5}Cu₃O_x fazı oluşmuştur. Bu faza ait kristal simetrisi monoklinik yapıdadır ve kristal parametreleri Tablo 4.7’de verildiği gibidir. Bu sıcaklıklarda da (Ca,Sr)₁₂Cu₂₄AlO_x varlığını sürdürmüştür.

700⁰C’de 40 saat ısıtıl işlem gören numunenin kırınım desenleri incelendiğinde Bi₂Ca_{0.5}Sr_{2.5}Cu₃O_x fazına ait piklerin şiddetlendiği görülmüştür ve yapı içerisinde (Ca,Sr)₁₂Cu₂₄AlO_x safsızlık fazı da bulunmaktadır, Şekil 4.6. Kırınımındaki piklerin geniş olması, yapının büyük taneciklerden (grain) oluşmuş ve taneciklerin rasgele yönelmiş olduklarını göstermektedir. Isıl işlem sıcaklığının 800⁰C’ye çıkartılması ile birlikte Bi-2212 ve daha önce var olan Bi₂Ca_{0.5}Sr_{2.5}Cu₃O_x ve (Ca,Sr)₁₂Cu₂₄AlO_x fazları birlikte gözlenmiştir. Bi₂(Bi)₁Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} kompozisyonu için 800⁰C’den sonra ortaya çıkmaya başlayan whiskerlerin oluşumu için optimum süre ve sıcaklık belirlenmeye çalışılmış ve bunun 850⁰C ve 120 saat olduğu bulunmuştur.

Optimum şartlarda üretilen whiskere ait kırınım deseni Şekil 4.6’da verilmiştir. Whiskerlerin 001 yönünde kırınım deseni vererek c-ekseni boyunca yönlendiği görülmektedir. Oluşan yapıda herhangi bir safsızlık fazı görülmemiş olup pikler şiddetli ve keskindir. Bu durum oluşan whiskerlerin çok düzenli ve periyodik bir yapıda c-ekseni

boyunca yönlenmiş olduğunu göstermektedir. Whiskerlerin kristal simetrisi ve parametreleri Tablo 4.7’de verilmiştir.

4.3.2. $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Numunesine Ait XRD Sonuçları

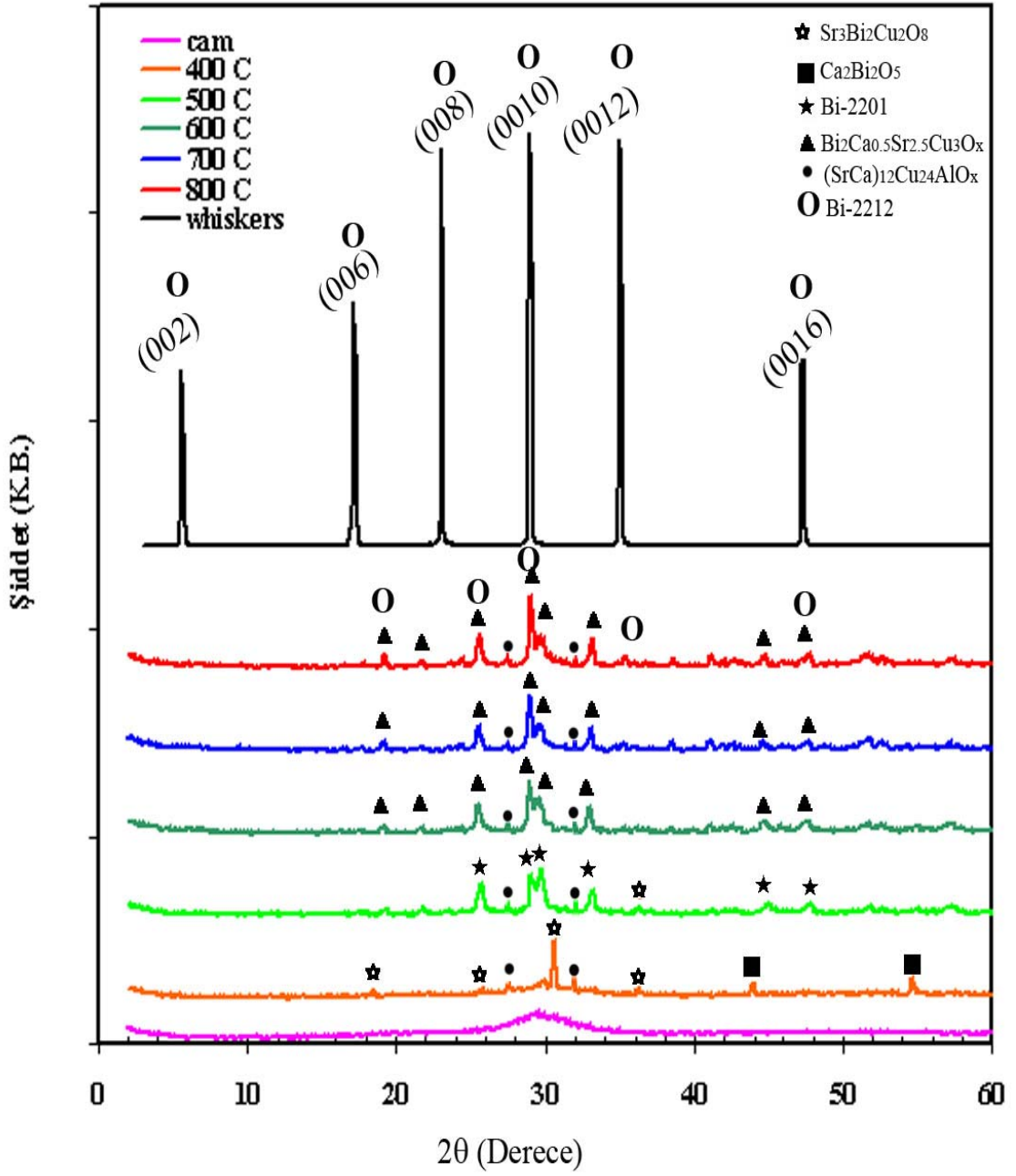
Ga katkılı üretilen malzemeye ait XRD deseni Şekil 4.7’de verilmiştir. Ga eklenmesi ile elde edilen numunelerde $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ malzemesinde olduğu gibi 30° civarında yayvan bir pik vermiştir. Bu durum Ga katkılanmasının camlaşmayı engellemediği hatta bunun tersine yapı üzerinde viskoziteyi azaltarak eritme sırasında oluşan eriyiğin çok daha akıcı olmasını sağlamıştır. Bu bulgular literatürde Ga katkılı olarak hazırlanan BSCCO sistemler için bulunan sonuçlarla tam olarak uyum içerisinde [9,64,65].

Ancak üretilen cam numunelere 400°C ’de ısıtıl işlem uygulanması ile $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ malzemesinden farklı olarak yapıda $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ fazının oluşmaya başladığı görülmektedir, Şekil 4.7. Fakat oluşan pikler geniş ve yayvan olmakla birlikte yapıda kalan cam fazdan kaynaklanan 30° civarındaki geniş pik de gözlenmektedir. Oluşan fazın kristal parametreleri ve simetrisi Tablo 4.7’de verilmiştir.

Isıl işlem sıcaklığı 500°C ’ye çıkartıldığında daha önce oluşan $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ ve $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$ fazları ile birlikte $\text{Bi}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{3.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ fazı da oluşmaya başlamıştır. $400\text{-}500^\circ\text{C}$ sıcaklık geçişinde $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ fazının yansıma düzlemlerinin değiştiği ve pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum ısıtıl işlemle birlikte büyüyen kristallerin eksensel yönelimindeki farklılaşmadan kaynaklanmaktadır. Oluşan fazların kristal parametreleri Tablo 4.7’de verilmiştir.

Isıl işlem sıcaklığının 600°C ’ye çıkarılması ile birlikte daha önce var olan fazların yanında $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ ve $\text{Bi}_3(\text{Ca}_{0.39}\text{Sr}_{0.56}\text{Bi}_{0.05})_3\text{Cu}_2\text{O}_x$ fazları da oluşmuştur. Isıl işlem sıcaklığı 700°C ’ye çıkarıldığında $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$, $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ ve $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ fazları ile birlikte $\text{Bi}_3(\text{Ca}_{0.39}\text{Sr}_{0.56}\text{Bi}_{0.05})_3\text{Cu}_2\text{O}_x$ fazıda oluşmuştur.

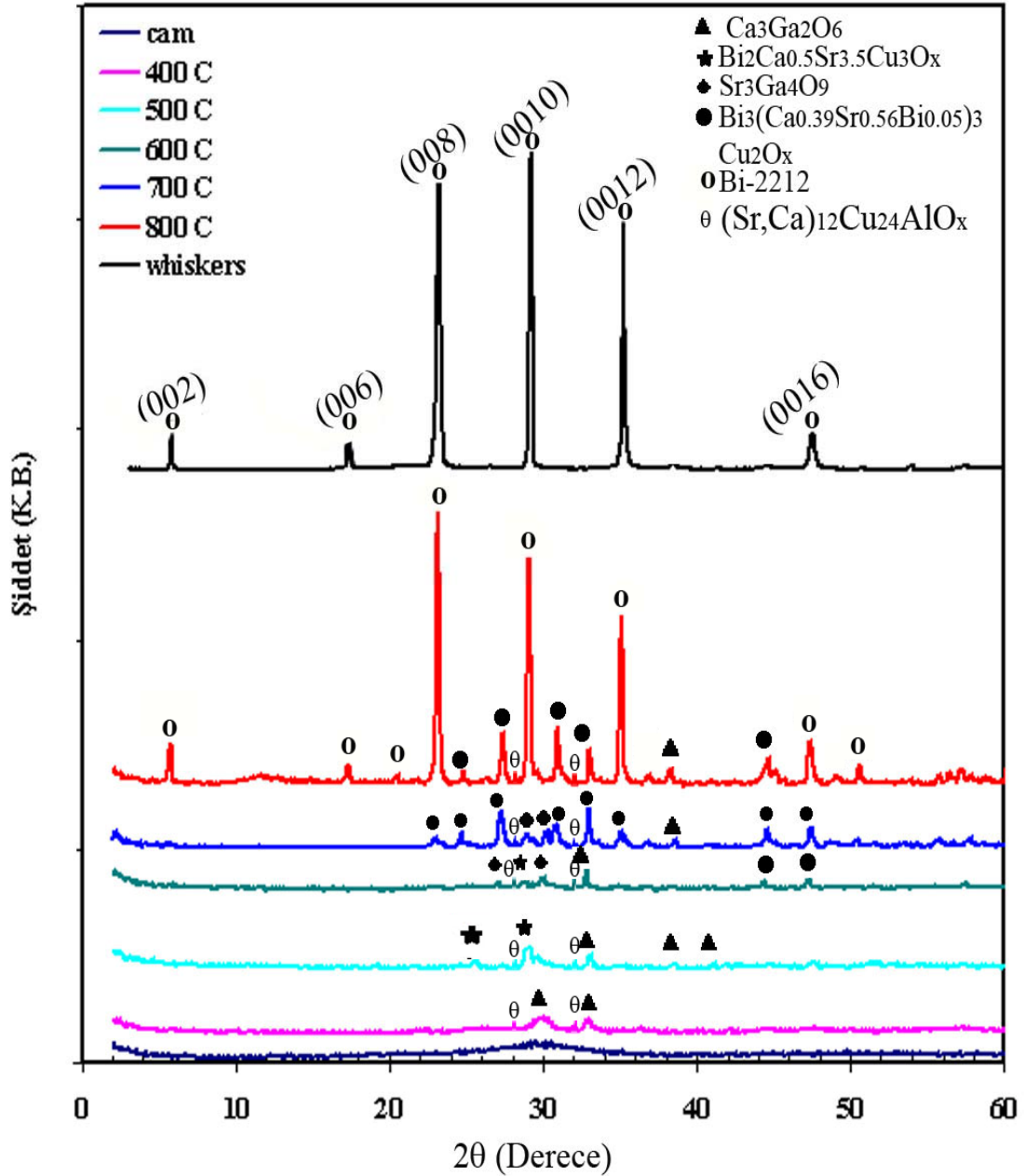
800°C ’de 40 saat ısıtıl işlemle birlikte Bi-2212 fazı oluşmaya başlamış ve $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$, $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ ve $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ fazlarının varlığı da devam etmiştir. Bu durum Bi katkılı numune ile karşılaştırıldığında Ga katkılanmasının Bi-2212 fazının oluşumunu hızlandırdığını göstermektedir.



Şekil 4.6. $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonunun cam, 400-800°C ve üretilen whiskerlerin XRD grafikleri.

Literatürde Ga ile ilgili yapılan çalışmalarda, Ga katkılanmasının Bi-2223 fazının oluşumunu hızlandırdığı şeklindedir. Ancak yaptığımız çalışmada katkılanmanın aynı zamanda Bi-2212 fazının da oluşumuna yardımcı olduğu bulunmuştur. Üretilen whiskerlerin XRD desenleri incelendiğinde ise ana matristen bağımsız olarak oluşan yapının $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ malzemesinden üretilen whiskerlerde olduğu gibi Bi-

2212 ($n=2$) yapısında ve c -ekseni boyunca yönlenmiş dar ve şiddetli piklerden oluştuğu bulunmuştur. Piklerin bu kadar düzgün ve simetrik olması, oluşan whiskerlerin tek kristal formda olduğunu göstermektedir. Whiskerlerde kristal simetrisi tetragonal olarak bulunmuştur ve kristal parametreleri Tablo 4.7’de verildiği gibi $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ malzemesinden üretilen whiskerlere kıyasla biraz daha büyük olduğu yönündedir.



Şekil 4.7. $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonunun cam, 400-800°C ısıtma işlemi görmüş numuneler ve üretilen whiskerlerin XRD grafikleri.

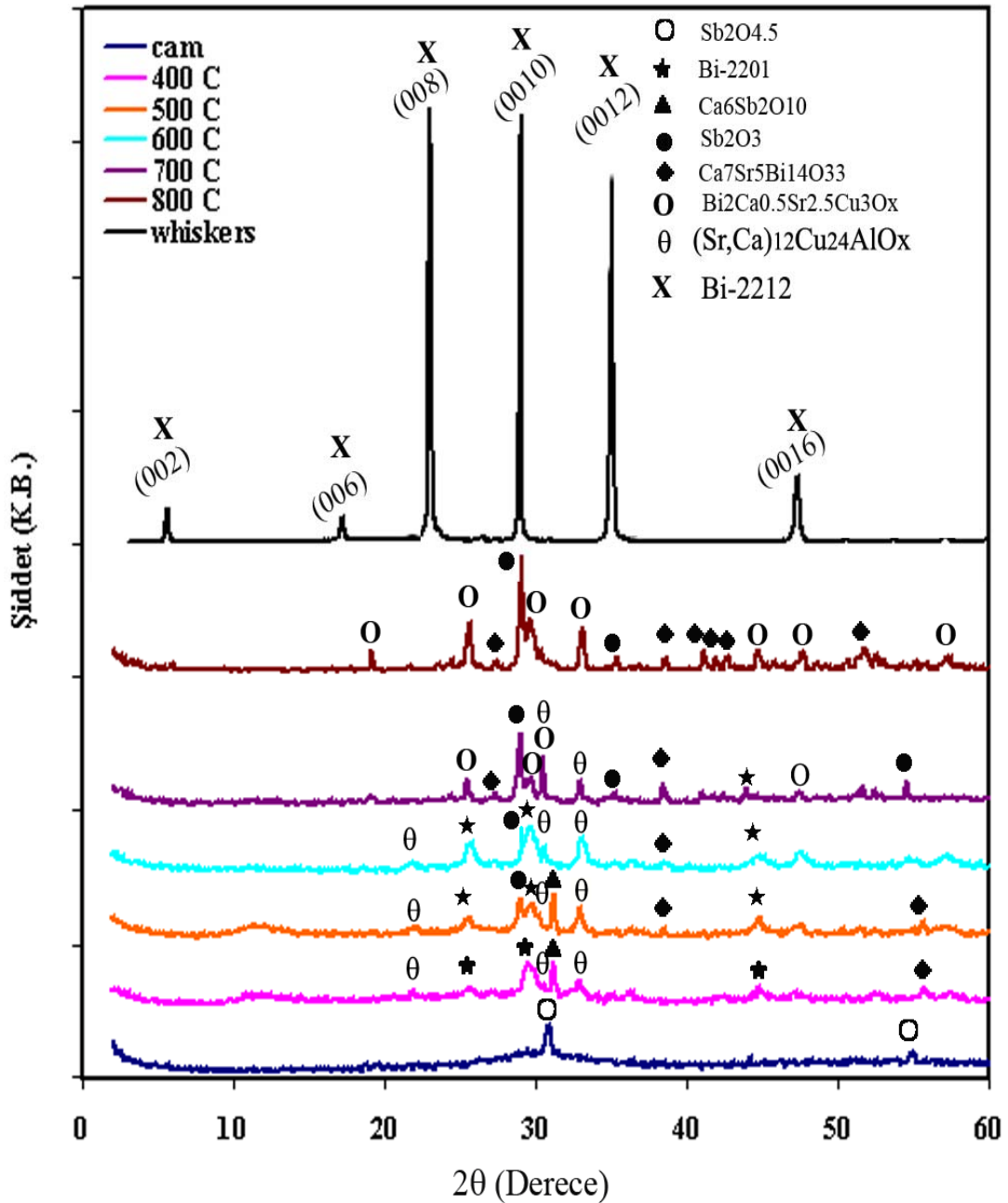
4.3.3. $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Numunesine Ait XRD Sonuçları

Sb katkılanması ile hazırlanan $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonu 1250°C 'de eritilmiş ve önceden soğutulmuş bakır plakalar arasında ani soğutulmuş cam formda üretilmiştir. Elde edilen numunelerin XRD desenleri incelendiğinde Sb'nin eritme sırasında ana faz içerisinde tam olarak çözünmediği görülmektedir. Oluşan safsızlık fazının $\text{Sb}_2\text{O}_{4.5}$ fazına ait olduğu ve bununla birlikte cam yapı 30° civarında geniş yayvan bir pikin varlığı ile tespit edilmiştir. 400°C 'de 40 saat ısıtma işlemi sonucunda üretilen numunenin XRD deseni Şekil 4.8'de verilmektedir. 400°C 'de Bi-2201 fazının oluşmaya başladığı ve bununla birlikte $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$, $\text{Ca}_6\text{Sb}_2\text{O}_{10}$ ve $\text{Ca}_7\text{Sr}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{33}$ safsızlık fazlarının bulunduğu tespit edilmiştir. Kristal parametreleri ve simetrisi Tablo 4.7'de verilmiştir.

Isıl işlem sıcaklığı 500°C 'ye çıkarıldığında Bi-2201 fazı ile birlikte $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$, $\text{Ca}_6\text{Sb}_2\text{O}_{10}$, Sb_2O_3 ve $\text{Ca}_7\text{Sr}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{33}$ fazlarının da varlığı görülmüştür. Isıl işlem sıcaklığı 600°C 'ye çıkarıldığında yapıda 500°C 'de elde edilen fazlarda herhangi bir değişim olmamıştır. 700 ve 800°C 'de 40 saat ısıtma işlemi uygulanması sonucunda üretilen numunenin XRD desenini incelediğimizde, Bi-2201 fazının kaybolarak Bi-2212 ve $\text{Bi}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$ fazlarının baskın olarak ortaya çıktığı, bununla birlikte yapıda Sb_2O_3 , $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_z$, $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$ ve $\text{Ca}_7\text{Sr}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{33}$ fazlarının da bulunduğu görülmüştür. Whisker üretimi için optimum ısıtma işlem şartı 830°C de 140 saat olarak belirlenmiştir. Elde edilen whiskerlerin XRD desenleri incelendiğinde daha önceki çalışmalarda olduğu gibi herhangi bir safsızlık fazı olmamakla birlikte keskin ve şiddetli $00l$ yönünde yönelmiş yapının olduğu gözlenmiştir. Sb katkılı sisteme uygulanan ısıtma işlem sonucu elde edilen whiskerlerin kristal simetrisi ve parametreleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Kristal simetrisinin daha önceki malzemeler ile aynı ancak birim hücre parametrelerinin çok az da olsa farklı olduğu görülmüştür. Bu durumun Sb'nin iyonik çapından ($\text{Sb}^{3+}=0.76 \text{ \AA}$) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Görüldüğü gibi Bi ve Ga katkılanması sonucu ana matris cam formda üretilirken yüksek eritme sıcaklıklarına çıkılmasına rağmen Sb katkılanması sonucunda camlaşma ile birlikte kristal faz da gözlenmiştir. Bu durum Sb'nin yüksek sıcaklıkta eriyik faz içerisinde çözünmediğini göstermektedir. Ancak uygun ısıtma işlem döngüsü kullanılarak kontrollü kristalleşme gerçekleştirilmiş ve whiskerlere ulaşılmıştır. Katkılmalara bağlı olarak üretilen whiskerlerin yapısında bir değişiklik

gözlenmiş ve saf Bi-2212 fazında oldukları bulunmuştur. Bu durum katkıların whiskerlerin yapısına girmeyerek ana matriste kaldıklarını göstermektedir. Bi ve Ga katkılı kompozisyonlarda daha uzun whiskerler elde edilirken Sb katkılanması whisker oluşumunu olumsuz etkilemiş ve oluşan whiskerlerin mikron boyutunda kaldıkları bulunmuştur.



Şekil 4.8. $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonunun cam, 400-800°C ve üretilen whiskerlerin XRD grafikleri.

Tablo 4.7. $\text{Bi}_2(\text{X})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($\text{X}=\text{Bi}$, Ga ve Sb) katkı farklı ısıt işlemler sonucu elde edilen numunelerin XRD deseninden elde edilen Simetri ve kristal parametreleri

Katkı (X)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Ana Faz	Diğer Fazlar	Ana Faz Simetri	Birim Hücre Parametreleri		
					a (Å)	b (Å)	c (Å)
Bi	-	CAM	-	-	-	-	-
	400	$\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	$\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	monoklinik	24.937	5.395	19.094
	500	Bi-2201	$(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	Tetragonal	5.407	5.407	24.421
	600	$\text{Bi}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$	$(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	Monoklinik	5.4498	5.6548	24.3902
	700	$\text{Bi}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$	$(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	Monoklinik	5.4489	5.6556	24.3625
	800	$\text{Bi}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$	$(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	Monoklinik	5.4480	5.6585	24.3725
	850	Bi-2212 whisker	-	Tetragonal	5.3906	5.3906	30.6113
Ga	-	CAM	-	-	-	-	-
	400	$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$	$(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	Ortorombik	11.7045	11.3185	10.4898
	500	$\text{Bi}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$	$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_9$, $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	Monoklinik	5.420	5.6556	24.3516
	600	$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_3(\text{Ca}_{0.39}\text{Sr}_{0.56}\text{Bi}_{0.05})_3\text{Cu}_2\text{O}_x$	$(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	-	-	-	-
	700	$\text{Bi}_3(\text{Ca}_{0.39}\text{Sr}_{0.56}\text{Bi}_{0.05})_3\text{Cu}_2\text{O}_x$	$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$, $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	Ortorombik	30.8690		
	800	Bi-2212	$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$, $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	Tetragonal	5.3946	5.3976	30.6213
	820	Bi-2212 whisker	-	Tetragonal	5.4106	5.4106	30.6234
Sb	-	CAM+	$\text{Sb}_2\text{O}_{4.5}$	-	-	-	-
	400	Bi-2201	$\text{Ca}_6\text{Sb}_2\text{O}_{10}$, $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	Tetragonal	5.423	5.423	24.402
	500	Bi-2201	$\text{Ca}_6\text{Sb}_2\text{O}_{10}$, Sb_2O_3 ve $\text{Ca}_7\text{Sr}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{33}$, $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	Tetragonal	5.418	5.418	24.402
	600	Bi-2201	Sb_2O_3 , $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$ $\text{Ca}_7\text{Sr}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{33}$	Tetragonal	5.421	5.421	24.433
	700	$\text{Bi}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$	Sb_2O_3 , $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_z$ $\text{Ca}_7\text{Sr}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{33}$, $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	Monoklinik	5.4567	5.6604	24.3678
	800	$\text{Bi}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Cu}_3\text{O}_x$	Sb_2O_3 , $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_z$ ve $\text{Ca}_7\text{Sr}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{33}$, $(\text{Ca},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_{24}\text{AlO}_x$	Monoklinik	5.4489	5.6548	24.3713
	830	Bi-2212 whisker	-	Tetragonal	5.4121	5.4121	30.6244

4.4. Hazırlanan Numunelerin SEM ve EDX Analiz Sonuçları

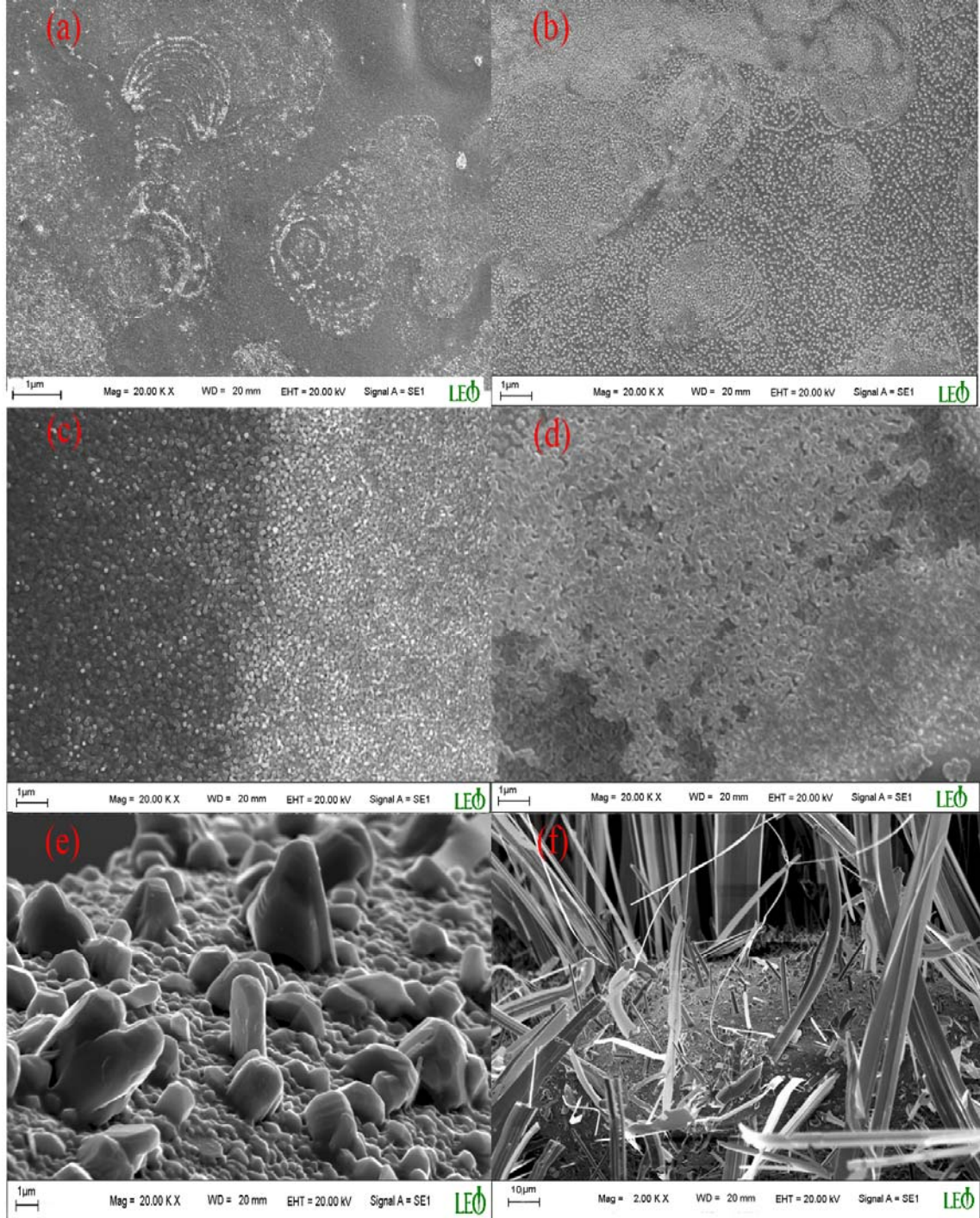
4.4.1. $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Materyali

Bi katkılı üretilen BSCCO cam malzeme 400-800 °C arasında 100 °C sıcaklık adımları ile 40 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 4.9.a'da 400°C'de 40 saat ısıtılma işleminden sonra numunenin SEM resmi verilmiştir. Yüzeyde ortalama 50-300 nm boyutlarında çekirdeklerin olduğu ve bunların homojen olmayan bir formatta cam yüzey üzerinde dağıldığı (ana matris) gözlenmektedir. 500°C'de ısıtılma işlemi görmüş numunenin yüzeyel oluşumu Şekil 4.9.b'de verilmiştir. 500°C'de yüzeyde oluşan çekirdeklerin sayısı artarak numunenin yüzeyine yayılmıştır. Fakat tabandaki cam bölgeler hala gözlenmektedir. Bu durum zaten XRD analizlerinde de açıkça görülmüştür. Ancak detay incelemelerimiz sırasında bazı çekirdeklerin büyümeye başladığı görülmüştür. 600°C'de ise tabandaki cam bölge neredeyse tamamen kaybolmuştur, Şekil 4.9.c.

Isıl işlem sıcaklığı 700°C'ye çıkarıldığında oluşan çekirdeklenmenin artık daha büyük formda taneciklenmeye başladığı ve taneciklerin yüzeyde genişleyerek yayıldığı tespit edilmiştir, Şekil 4.9.d. Oluşan taneciklerin yaklaşık çaplarının 500 nm kadar olduğu görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığı 800°C'ye çıkarıldığında yüzeyde bazı bölgelerde whisker oluşumu başlamıştır. Bu durumun klasik difüzyon mekanizması sonucunda yüzeyden dışarı doğru bir büyüme olduğu kabul edilmektedir. Yaptığımız çalışmalar boyunca whiskerlerin anamatriisin kenarlarında, kusurlu bölgelerde ve yapı içerisindeki çatlaklarda daha kolay büyüdüğü görülmüştür. Bu durum daha önce bahsedildiği gibi söz konusu bölgelerin diğer bölgelere göre daha fazla serbest enerjiye sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonu ile whisker üretimi için optimum ısıtılma şartı 850°C'de 120 saat olarak bulunmuştur. Bu şartlarda whiskerlerin yüzeyin her bölgesinde büyüdüğünü ve yaklaşık 2 cm uzunluğa kadar ulaştıkları görülmüştür.

Bi katkılı ($\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$) BSCCO cam malzemenin farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutulması sonucu, ilk kristalleşmeyi başlatan çekirdekler olmuş ve daha sonra taneciklerin (grain) büyümesi görülmüştür. 700°C'ye kadar oluşan tanecikler tamamen yüzeyel orijinli iken 700°C'den itibaren daha yüksek sıcaklıklarda ana matrisle taneciklerin reaksiyonu (difüzyonu) hızlanmış ve 800°C'den sonra da whiskerler büyümüştür. 800°C sıcaklıktan itibaren daha önceki sıcaklıklarda yüzeyde

oluşan taneciklerin ana matrise dik eksen boyunca büyümeye başladığı görülmüştür. Sonuç olarak whisker oluşum mekanizması açısından, sıcaklığa bağlı yüzeyel dönüşüm göz önüne alındığında whiskerlerin yüzeyden ve yüzeye dik olarak büyüdüğü görülmektedir.



Şekil 4.9. $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonunu a)400, b)500, c)600, d)700, e)800°C ve f) 850°C'de 120 saat işlem gören örneğin yüzeyinde whisker oluşumu.

Bu örneklere ait EDX sonuçlarının ise X-ışınları sonuçları ile uyuşum içinde oldukları bulunmuştur. Öyle ki düşük sıcaklıklardan itibaren 800⁰C'ye kadar olan ısıtma işlemlerimizde en çok dikkate değer olan (Ca,Sr)₁₂Cu₂₄AlO_x fazı olmaktadır. Bu faz cam yüzey üzerinde ana çekirdeklenme noktaları olarak bulunmuştur (Şekil 4.9 a-d, beyaz noktalar). Ancak düşük sıcaklıklarda (400-700⁰C arasındaki sıcaklıklar) bu çekirdeklenme noktalarının EDX detektörünün limitinin altındaki büyüklüklerde olduğu için (detektör limiti 1µm, çekirdekler ise nano boyutta) sonuçlar X-ışınları ile birlikte ele alınmak durumunda kalmıştır. Bu şartlarda Şekil 4.9.a-d'deki beyaz çekirdeklenme noktalarının XRD sonucunda elde edilen (Ca,Sr)₁₂Cu₂₄AlO_x fazına %95 oranında benzer olduğu bulunmuş ve sonuçlarımızda bu formatta değerlendirilmiştir.

Bununla birlikte elde edilen whiskerlerin tamamen Bi-2212 kompozisyonuna sahip olduğu ve herhangi bir safsızlığı barındırmadığı görülmüştür.

4.4.2. Bi₂(Ga)₁Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} Materyali

Ga katkılı numunelerin yüzey oluşumları da diğer kompozisyonlar ile bütünlük sağlaması açısından 400-800⁰C arası 40 saat ısıtma işlem uygulanarak incelenmiştir. Bu seri örnekler için optimum ısıtma işlem döngüsünün 820⁰C'de 100 saat olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.10.a'da 400⁰C'de 40 saat ısıtma işlem görmüş numuneye ait yüzey formasyonu verilmiştir. Numune yüzeyinde yaklaşık 200–600 nm boyutlarında çekirdekler oluşum aşamasındadır ve yüzeye rasgele dağılmışlardır. Bu çekirdeklenme ile birlikte cam fazın varlığı da açıkça görülmektedir. Isıtma işlem sıcaklığı 500⁰C'ye çıkarıldığında oluşan çekirdekler gerekli enerjiyi absorblayıp daha büyük boyutlara ulaşmışlardır ve yüzeye üzerinde daha geniş bir alana yayılmışlardır, Şekil 4.10.b. Zeminde cam fazın varlığı kısmen de olsa görülmektedir. Isıtma işlem sıcaklığını 100⁰C daha yükselttiğimizde (600⁰C) oluşan yeni kristal faz yüzeye tam olarak yayılmıştır, Şekil 4.10.c. EDX analizleri küçük çekirdeklenme merkezlerinin (Ca,Sr)₁₂Cu₂₄AlO_x olduğunu ortaya koymuştur. Ancak 600⁰C'den itibaren bu fazın diğer fazların ortaya çıkması sonucu (Ca₃Ga₂O₆, Sr₃Ga₄O₉ ve Bi₂Ca_{0.5}Sr_{2.5}Cu₃O_x) yavaş yavaş kaybolduğu gözlenmiştir. 700⁰C'de ise yüzeyde oluşan taneciklerin ana matris ve birbirleri ile reaksiyona girip birleştikleri görülmektedir, Şekil 4.10.d.

Bu durumda yüzeyde birbirlerine sıkı bağlanmış ve aralarında neredeyse boşluk olmayan bir morfoloji ortaya çıkmıştır. Bu yüzeye ait EDX sonuçlarının XRD spektrumlarından elde edilen fazlar ile %98'den fazla uyum içinde oldukları

bulunmuştur. 800⁰C’de ısıtıl işlem görmüş numunede ilk whiskerlerin yaklaşık 300 nm eninde ve 1-4 µm boyunda oluştuğu görülmüştür, Şekil 4.10.e. Bu formatta oluşan whiskerlerin EDX analizi sonucunda ne Ga ne de Al gibi herhangi bir safsızlık atomlarına raslanmadığı ve Bi-2212 kompozisyonunda olduğu tespit edilmiştir.

Genel olarak yüzeysel oluşum incelendiğinde whisker oluşumunun yüzeyden dışarı doğru olduğu açıkça görülmektedir. Ga katkılı numune için belirlenen optimum whisker oluşum sıcaklığı 820⁰C’ de 100 saattir. Ancak bu optimum değerlerin altında ve üstünde farklı sıcaklıklar ve zaman aralıklarında ısıtıl işlem yapılan örneklerde de whisker oluşumu olduğu fakat ya boyca kısa ya da yapısında kusurlar barındıran bir formatın oluştuğu görülmüştür. Bu numuneye ait yüzeysel oluşum Şekil 4.10.f’de verilmiştir. Genel olarak ana matrisin her tarafından whiskerlerin büyüdüğü gözlenmiştir. Fakat özellikle kenar bölgelerdeki büyüme diğer bölgelere göre daha fazladır. Bu durum numune kenarlarının diğer bölgelere göre daha yüksek iç enerjiye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Oluşan whiskerlerin boylarının 2-15 mm civarında değiştiği bulunmuştur. Bu kompozisyon için ortaya çıkan en önemli sonucun whisker oluşumu için optimum sıcaklığın Ga katkılanması ile birlikte yaklaşık 20⁰C düşmesi ve 20 saat daha az ısıtıl işlemin gerektiğidir. Ayrıca Ga iyonlarının yapıda whisker formasyonunu hızlandırdığı bulunmuştur.

4.4.3. Bi₂(Sb)₁Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} Materyali

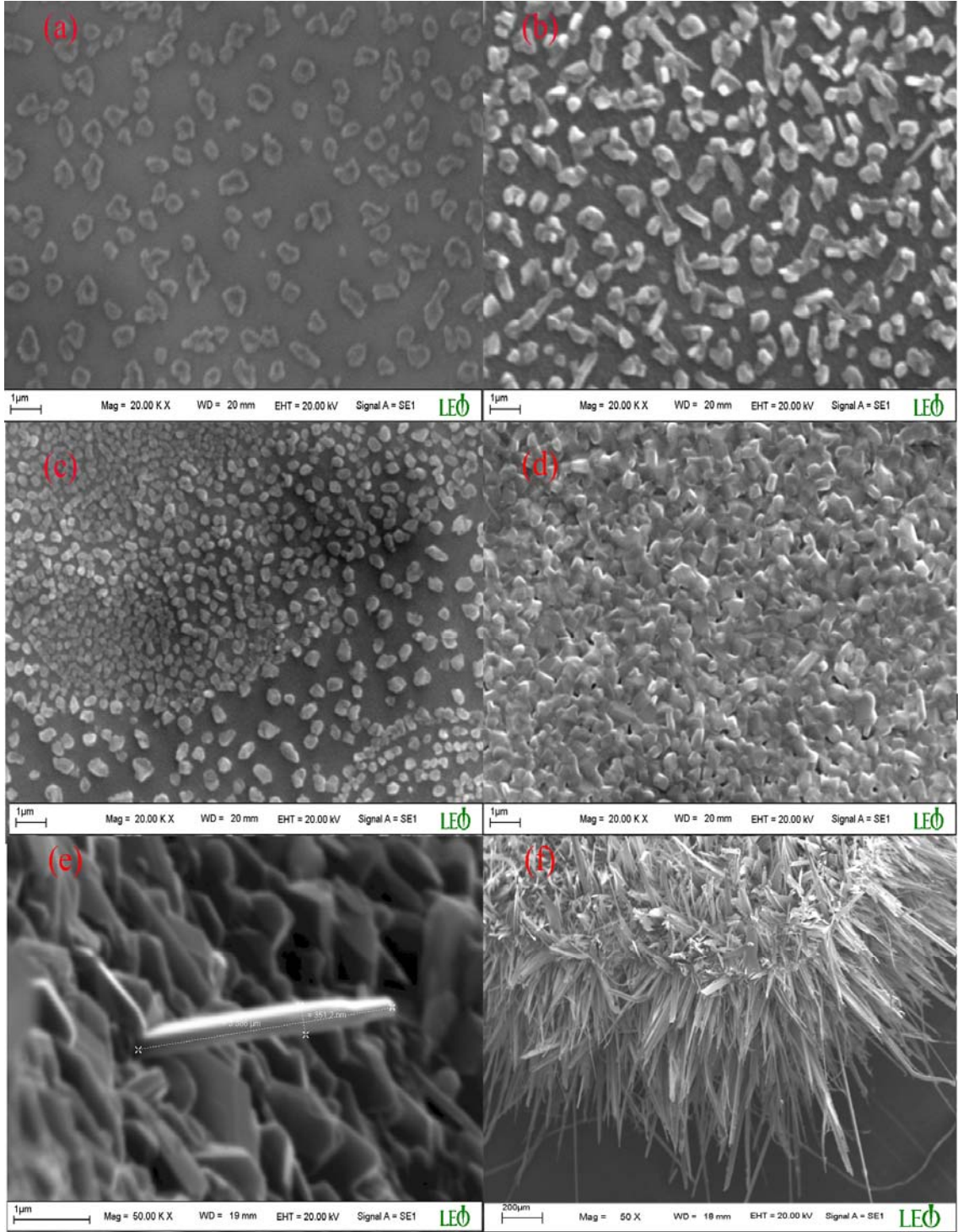
Sb katkılı numuneler 400-800⁰C arasında 40 saat ve whisker oluşumu içinde farklı sıcaklıklarda (810-860⁰C) ve farklı sürelerde ısıtıl işleme tabi tutulmuştur. Bu kompozisyonda whisker büyümesi için optimum sıcaklık 830⁰C ve 140 saat olarak bulunmuştur. Daha önceki bölümde verildiği gibi Sb katkılanması üretilen kompozisyonun camlaşmasını engelleyerek kısmi kristalleşmiş bir formda üretilmesine sebep olmuştur. 400⁰C’de 40 saat ısıtıl işlem görmüş numuneye ait yüzey oluşumu Şekil 4.11.a’da verilmiştir. Yüzeyde yer yer kristal taneciklerin varlığı açıkça görülmektedir. EDX sonuçları bu fazın ağırlıklı olarak SbO olduğunu ortaya koymaktadır. Oluşan taneciklerin yaklaşık 500 nm boyutlarında ve anamatrisin yüzeyini tamamen kapladığı görülmektedir. Kısmen de olsa cam fazın varlığı da tespit edilmiştir. ısıtıl işlem sıcaklığının 500⁰C’ye çıkarılması ile birlikte yüzeyde daha önceden oluşan taneciklerin cam yüzeyle ve diğer tanecikler ile reaksiyona girmesi sonucunda büyüdüğü gözlenmektedir, Şekil 4.11.b. 600⁰C’de ısıtıl işlem uygulanmasıyla birlikte taneler küp

şeklinde bir kristal formuna girdiği ve EDX sonuçlarına göre Sb katkılı $(Ca,Sr)_{12}Cu_{24}O_x$ fazını oluşturduğunu ortaya koymaktadır, Şekil 4.11.c. Isıl işlem sıcaklığının $700^{\circ}C$ 'ye çıkarılmasıyla birlikte difüzyonun hızlanmasıyla yüzeyde oluşan kristallerin ana matrisle ve diğer tanecikler ile birleştikleri görülmektedir, Şekil 4.11.d. Isıl işlem sıcaklığı $800^{\circ}C$ 'ye çıkartıldığında birbirlerine daha sıkı bir şekilde bağlanmış tanecikler gözlenmiş olup yüzeyde herhangi bir whisker oluşumuna rastlanmamıştır, Şekil 4.11.e. Ancak $800^{\circ}C$ 'den itibaren çok farklı ısıl işlem döngüleri uygulanmasına rağmen uzun boyutlu ve düzgün yapılı whiskerler üretilenmemiştir. Buna göre Sb katkılanmasının baz yapının termodinamiğini bozduğu, yapıyı daha kararlı hale getirdiği için whiskerlerin oluşumunu engellediği görülmüştür. Ancak ortalama 1.5 mm boya sahip whiskerlerin nadiren de olsa yüzeyde büyüdüğü tespit edilmiştir, Şekil 4.11.f.

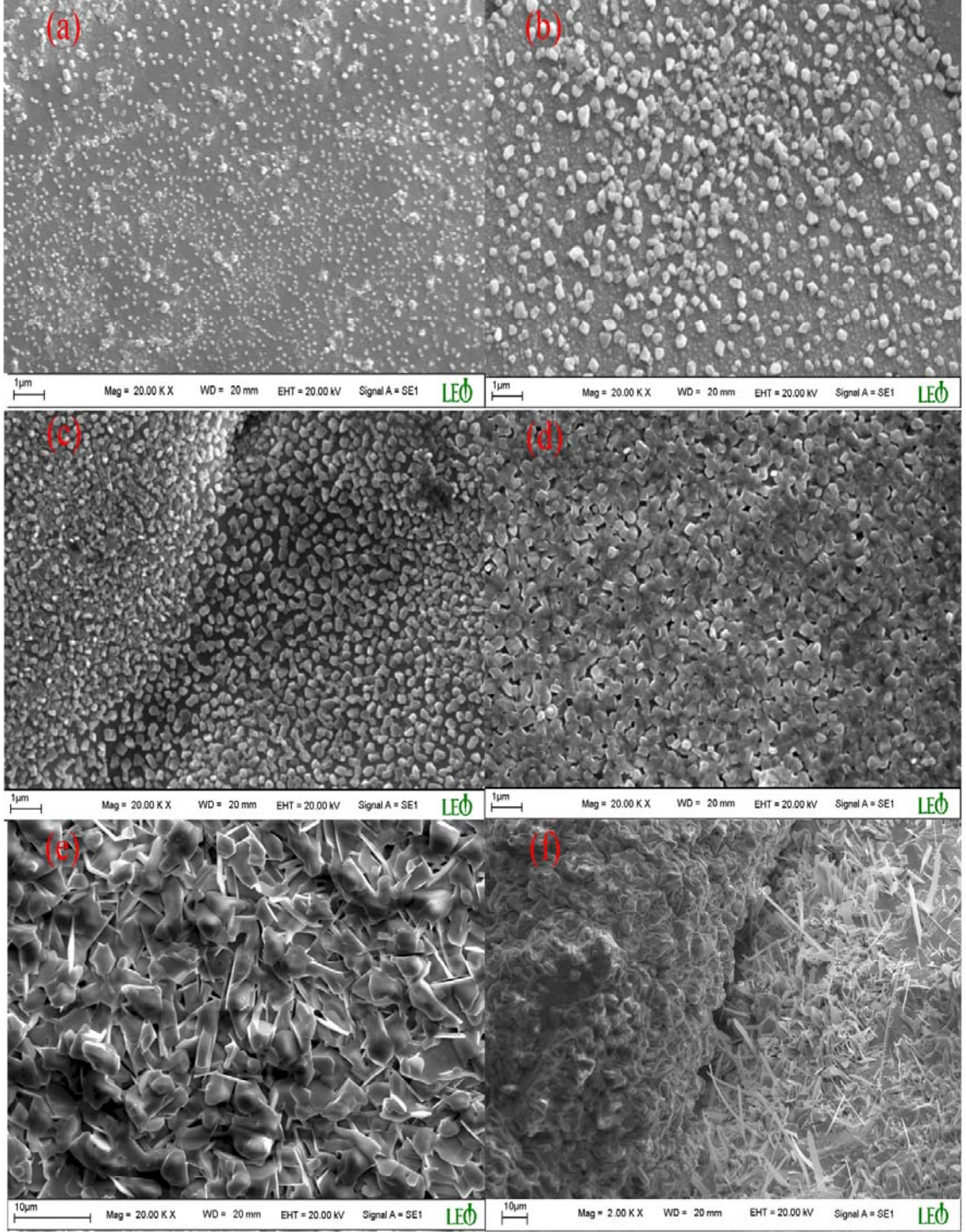
Bi, Ga ve Sb katkılanarak üretilen $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$, $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ve $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonlarına sahip cam matristen whisker oluşumunun incelendiğinde, Bi ve Ga katkılanmasının whisker oluşumunu artırırken, Sb katkılanmasının whisker oluşumunu engellediği görülmüştür. Sb katkılı örneklerde $800^{\circ}C$ civarında klasik BSCCO yapılaşmasından da farklılaşarak taneciklerin birbirlerine çok sıkı olarak bağlı bir yapı oluştuğu görülmüştür.

Bununla birlikte $400-700^{\circ}C$ sıcaklık aralığında her 3 kompozisyonda yüzeysel değişim yaklaşık aynı formdadır. Fakat $800^{\circ}C$ 'den sonra ise katkılanan elemente bağlı olarak kristal oluşumu değişmektedir. Her 3 kompozisyonda da whiskerlerin yüzeyden büyüdüğü görülmüş olup kenar veya çatlaklarda daha büyük whiskerlerin oluştuğu bulunmuştur. Deneysel olarak gözlenen bu durum çatlak ve köşe bölgelerin whisker oluşumu için ideal bölgeler olduğu gerçeğini ve kristal oluşumu için gerekli enerjinin diğer bölgelere göre daha yüksek olduğu sonucunu çıkarmamıza neden olmaktadır.

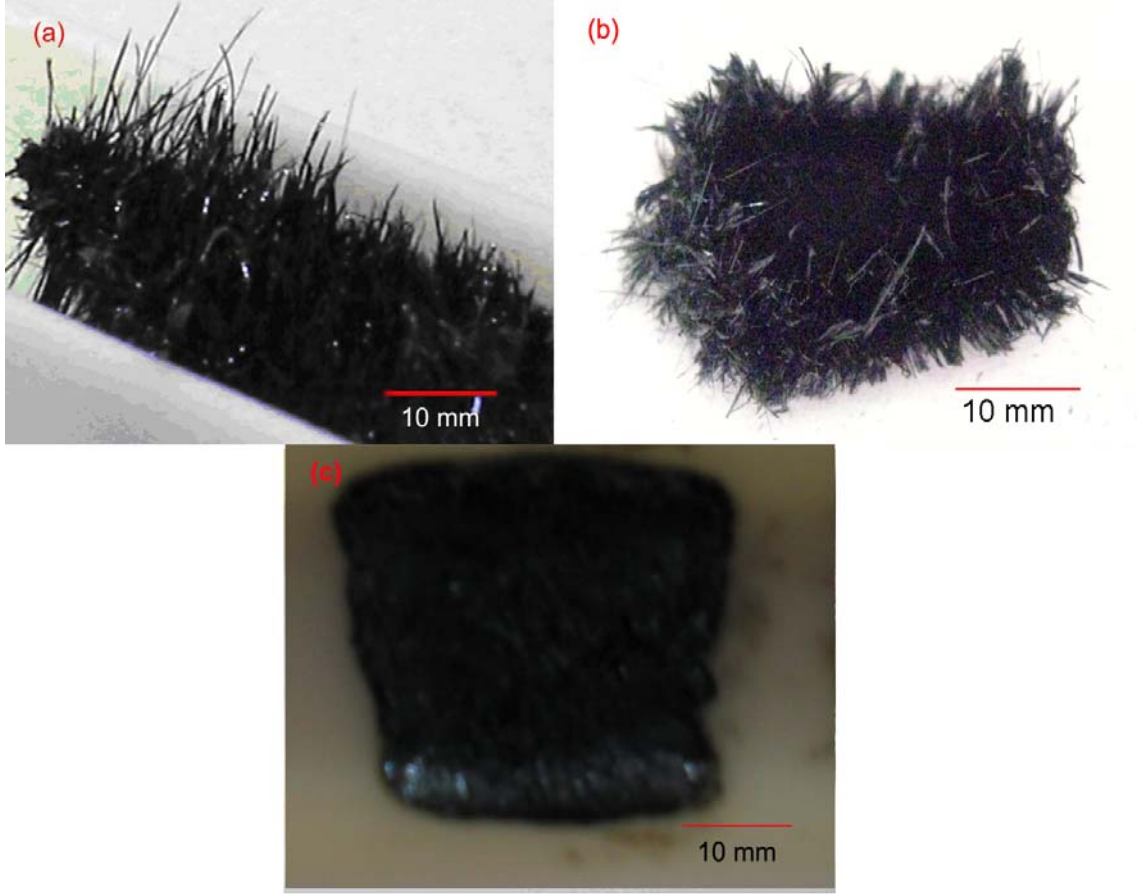
$Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$, $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ve $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonlarından üretilen whiskerlerin optik mikroskop resimleri Şekil 4.12'de verilmiştir. En uzun ($\sim 2,0$ cm) whiskerler $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan elde edilirken, $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonu ile de oluşan whiskerlerin biraz daha kısa ve yaklaşık 1.5 cm olduğu bulunmuştur. Fakat $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ materyali ile oluşan whiskerlerin mikron boyutunda olduğu için optik mikroskopla net olarak gözlenememiştir.



Şekil 4.10. $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonunun a)400, b)500, c)600, d)700, e)800°C'de 40 saat ısıtıl işlem sonucu oluşan yüzey morfolojisi ve f) 820°C'de 100 saat ısıtıl işlem gören örnek yüzeyinde whisker oluşumu.



Şekil 4.11. $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonunun a)400, b)500, c)600, d)700, e)800°C ve f) 830°C'de 140 saat ısıtılma işlemi gören örnek yüzeyinde whisker oluşumu.

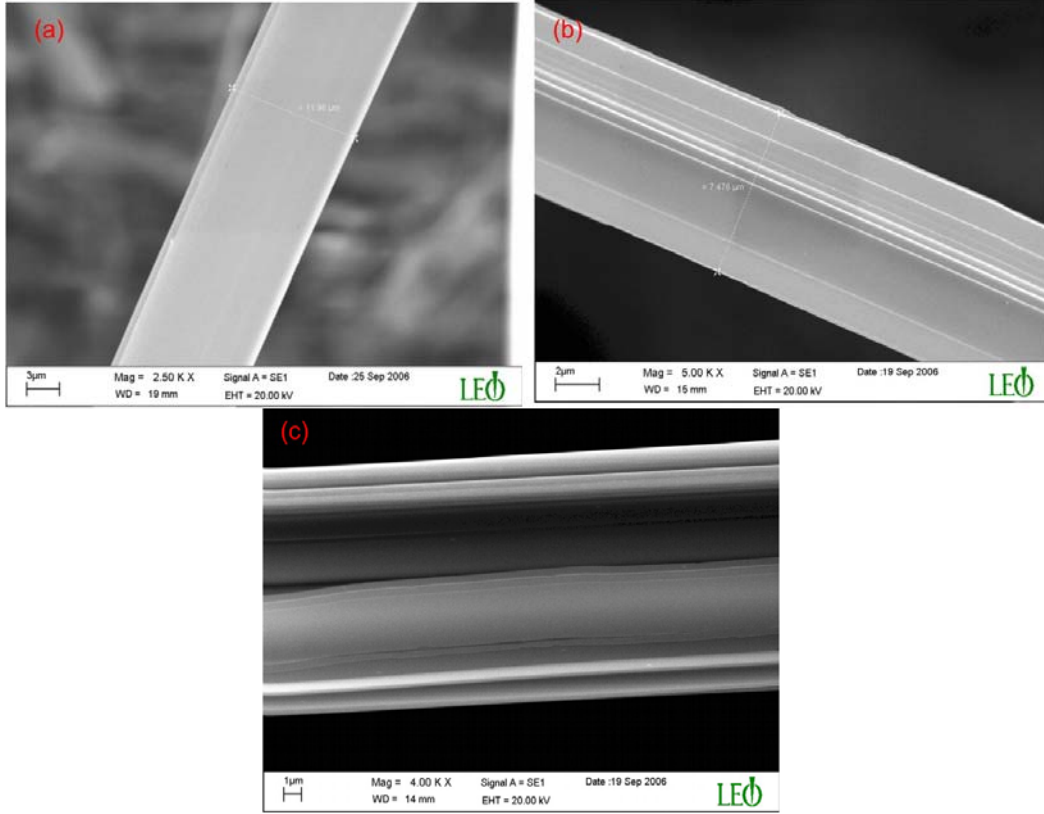


Şekil 4.12. a) $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ b) $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ve c) $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonlarından üretilen whiskerlerin yüzey fotoğrafları.

Farklı katkılanmalara bağlı olarak üretilen whiskerlerin yüzeysel oluşumlar incelendiğinde, Bi katkılı whiskerlerde genel olarak yüzeyde herhangi bir katmanlı yapı ya da kusur gözlenmemiştir, Şekil 4.13.a. Bununla birlikte Ga katkılanması ile oluşan whiskerlerde katmanlı bir yapılaşma gözlenmiştir. Ancak katmanların kompozisyonları herhangi bir farklılık göstermemiştir. Bu durumun katkı malzemesi olan Ga'un whisker oluşumu için gerekli dengeyi bozmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, Şekil 4.13.b. Sb katkılanması ile birlikte, katmanlı yapılaşma artmış ve daha oval köşelere sahip whiskerler elde edilmiştir, Şekil 4.13.c. Yapılan çalışmadan da görüldüğü gibi katkı malzemesi whiskerlerin hem büyümesini hem de yüzeysel oluşumunu değiştirebilmektedir.

Öyle ki; $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonu, ısıtılma sıcaklığında sıvı fazın akışkanlığını artırarak sıvı fazın whiskerin yanal bölgelerine izostatik bir basınç uygulamasına ve pürüzsüz bir yüzey oluşumuna sebep olduğu tezini ortaya koymaktadır. Ga ve Sb katkılı kompozisyonlarda ise kristal oluşum enerjileri büyük

oranda etkilenmiştir. Bi katkılı sisteme göre Ga ve Sb katkılı örneklerde hem daha düşük sıcaklıklarda hem de daha kısa süreler içerisinde whisker oluşumu gerçekleşmektedir. Bu durum kristalleşme kinetiğinin dolayısıyla yapının termodinamiğinin kısmen de olsa etkilendiğini ortaya koymaktadır.

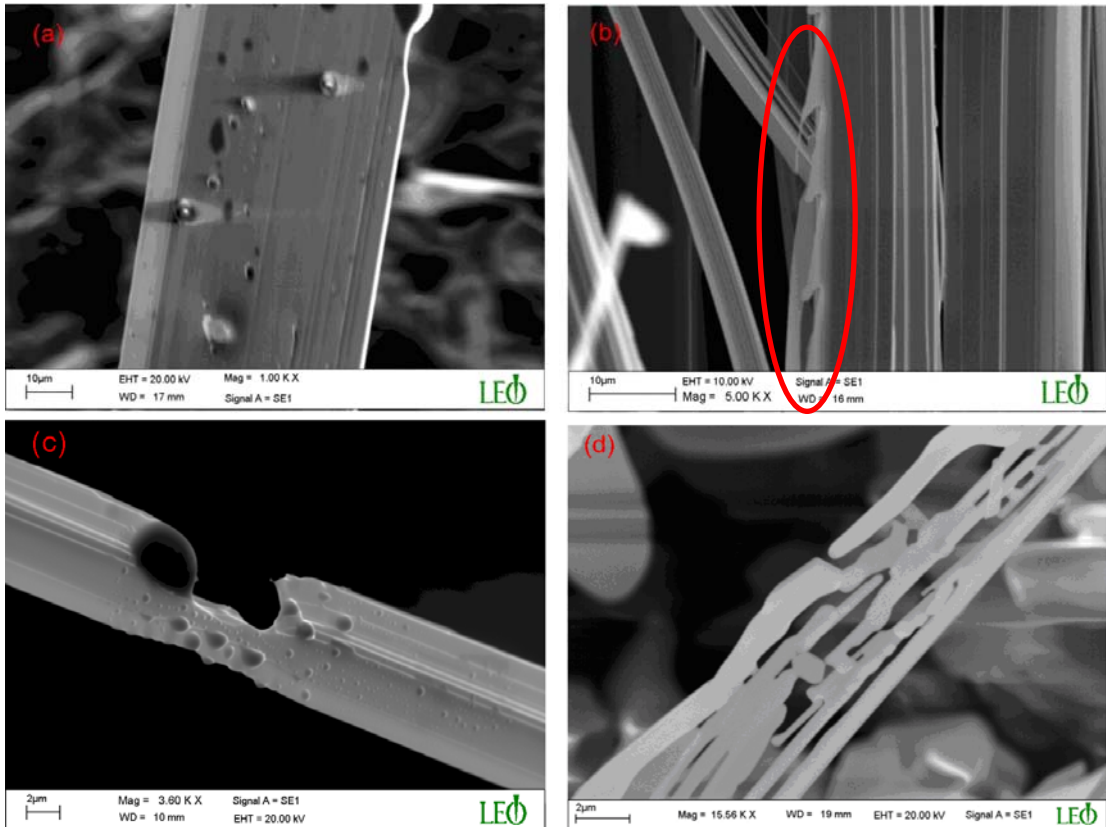


Şekil 4.13. a) Bi, b) Ga ve c) Sb katkılı whiskerlerin yüzey fotoğrafları.

Genel olarak, üretilen whiskerlerde kusurlara çok sık rastlanmamasına rağmen bazı durumlarda kusurların oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.14.a ve b’de Bi katkılı numunede ortaya çıkan kusurlar verilmiştir. Görüldüğü gibi yüzeyde noktasal kusurlar ve boşluklardan kaynaklanan çizgisel kusurlar meydana gelmiştir. Noktasal kusurların whiskerden farklı kompozisyona sahip olduğu EDX analizlerinde ortaya çıkmıştır. Bu bölgelerin Al iyonları açısından zengin olduğu bulunmuştur. Bu durum whisker oluşumunda etkili olan atomik difüzyon sırasında Bi-2212 yapısında eksik iyon yerine Al geçmesi ve Al iyonlarının örgüdeki davranışının farklı olmasından dolayı da farklı bir yapılaşma oluşturmaya sebep olmakta ve bunun da noktasal kusurlar şeklinde ortaya çıktığı düşünülmektedir, Şekil 4.14.a. Diğer taraftan çizgisel kusurların oluşumu sırasında yeterli hızda difüzyonun olmaması yer yer boşluklu bir yapılaşmaya sebep olmuştur.

$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ katkılı üretilen whiskerlerde diğer bir ilginç sonuç ise Şekil 4.14.b’de verilmiştir. Büyüyen whiskerin kenar bölgelerinde testere dişi benzeri bir yapılaşma gözlenmiştir. Aslında bu durum whisker büyümesi sırasında sıvı fazın varlığını gösteren en güzel delillerden biridir. Çünkü bu durumun sıvı faz içerisinde hızla büyüyen whiskerin beraberinde kısmen sıvı fazı da sürüklemiş olması ve bu şekilde sıvı fazın katılarak whisker üzerine yapıştığı düşünülmektedir.

$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerde nadiren karşılaşılan damlasal kusurlar whisker yüzeyinin farklı bölgelerinde ortaya çıkmıştır, Şekil 4.14.c. Bu durum katılanan elemente bağlı olarak aslında çok ender rastlanabilir bir durumdur. Sb katkılı örneklerden üretilen whiskerlerde karşılaşılan bir diğer durumda ağimsı yapılaşmadır. Düşük boyutlardaki farklı whiskerler diğerleri ile farklı bölgelerden bağlanarak whisker ağı oluşturmuştur, Şekil 4.15.d. Bu durumun difüzyon sonucu birbirlerine temas eden whiskerlerin oluşturduğu bir yapılanma türü olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.14. a) ve b) $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ c) $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ve d) $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonlarından üretilen whiskerlerde oluşan kusurlar.

4.5. Manyetik alan altında Direnç-Sıcaklık Değişimi

4.5.1. $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin Manyetik Alan Altında R - T Ölçüm Sonuçları

$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin süperiletkenlik özelliklerini belirlemek için elektriksel dirençleri 4 nokta kontak yöntemi ve iletken gümüş boya kullanılarak 0–4 T manyetik alan altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15.a ve b’de verildiği gibi oda sıcaklığından T_c geçiş sıcaklığına kadar direncin değişimi metalik malzemelerde olduğu gibi lineer olarak azalmıştır.

Uygulanan alana bağlı olarak T_c ve T_0 değerlerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Tablo 4.8’de manyetik alana bağlı olarak bu değerler verilmiştir. 0 T alanda $T_c = 94.8$ K ve $T_0 = 92.8$ K olarak bulunmuştur. Manyetik alan uygulanmasıyla T_c azalarak 4 T alan altında $T_c = 89.2$ K ve $T_0 = 60.1$ K olarak belirlenmiştir. Uygulanan manyetik alan, T_c değerini çok fazla etkilemezken, T_0 değerinin aşırı düşmesine sebep olmuştur, Tablo 4.8

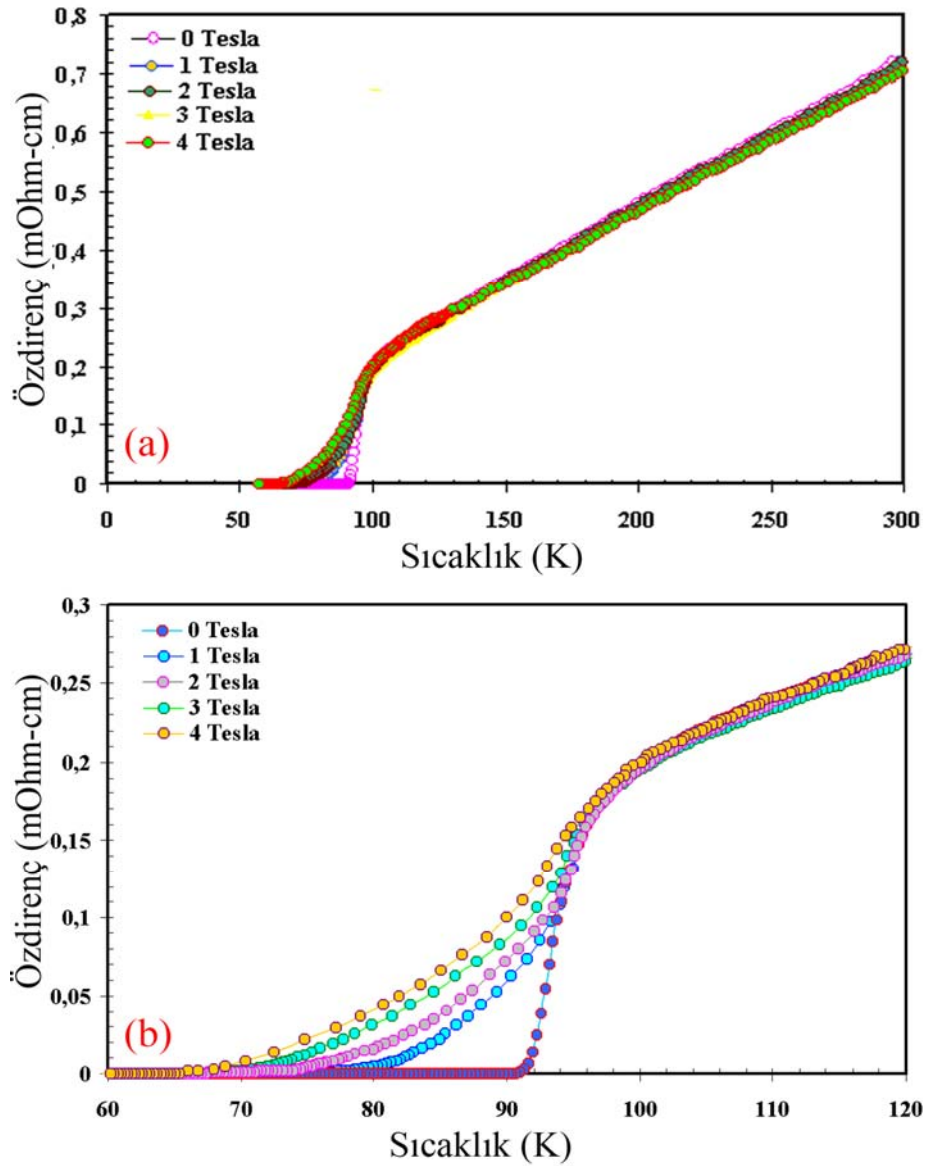
Manyetik alan altında ölçümü gerçekleştirilen $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerde geçiş sıcaklığına kadar normal durum direncinde değişme görülmezken, süperiletken geçişin başlamasıyla birlikte manyetik alandan dolayı oluşan vorteksler ısısal uyarmalara sebep olmuş ve vorteks akı akışına (flux-flow) sebep olarak numunede bir elektrik alan, dolayısıyla bir direnç meydana gelmesine sebep olmuştur.

TAFF (Thermally Activated Flux Flow) modelini baz aldığımızda sıfır dirençli duruma geçiş için numunenin bir enerji bariyerini yenmesi gerekir. Bu enerji bariyeri manyetik alan ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. R - T eğrilerini düşündüğümüzde, T_0 sıcaklığından yukarı doğru yavaşça çıkıldığında ilk olarak vorteksler harekete başlayarak küçük bir direnç oluşumunu sağlayacak, daha sonra vortekslerin çapı genişleyerek üst üste binmeye başlayacaktır. Bu durum ise direncin daha da artmasına neden olacaktır. Geçiş sıcaklığına gelindiğinde ise manyetik alan numune içine tamamen sızarak süperiletkenliği yok edecek ve numune normal duruma geçecektir. Bu durumun ürettiğimiz whiskerler içinde geçerli olduğunu kabul etmekteyiz.

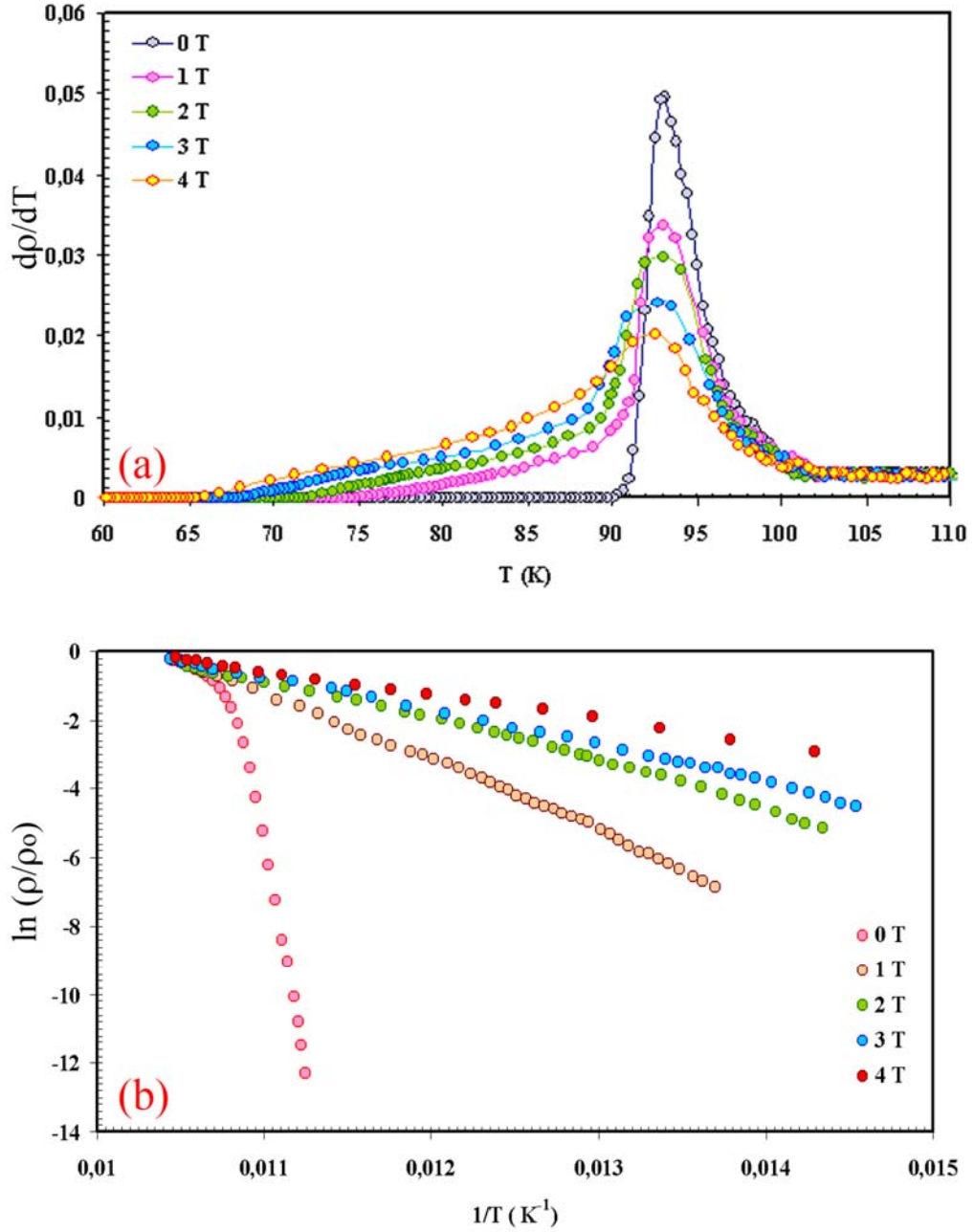
Süperiletken geçiş sıcaklığını tam olarak belirlemek için direncin sıcaklık ile diferansiyel değişimini (dp/dT) incelemek gerekir. Manyetik alan altında direncin diferansiyel değişimi Şekil 4.16.a’da verilmiştir. dp/dT ’nin T_c civarında maksimum

vermesi direncin lineerlikten sapmaya başladığı, maksimum sapma noktasını ifade etmektedir.

Bu durum süperiletkenliğin başladığı sıcaklığı gösterir. $d\rho/dT$ 'nin sıcaklıkla değişimindeki pikin yarı-genişliği (FWHM) üretilen malzemenin kalitesi hakkında bilgi verir. Aynı zamanda manyetik alan uygulanması ile FWHM değerinde de artma görülür. Bu durum vorteks hareketi ve manyetik alanın numune içine sızması ile alakalıdır. Sıfır alan altında elde edilen pik yarı genişliği (FWHM) dar ve $d\rho/dT$ piki keskin iken, manyetik alan uygulanmasıyla birlikte FWHM genişleyerek 4 Tesla alan altında maksimum değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.15. $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 0-4 Tesla alan altında a) 300-0 K arası ve b) 120-60 K arası $R-T$ değişimi.



Şekil 4.16. $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin uygulanan alanda a) diferansiyel direnç değişimi ve b) Arrhenius grafiği.

Şekil 4.16.b'de $\ln(\rho/\rho_0)$ - $1/T$ değişimi ve Tablo 4.8'de de Arrhenius denkleminde (Denklemler 2.6) hesaplanan aktivasyon enerji değerleri verilmiştir. Uygulanan alanın artışı ile birlikte aşılması gereken enerji bariyeri düşmektedir. Bu durum uygulanan alan ile birlikte manyetik alanın numune içine sızarak oluşan vorteks hareketine sebep olmasından kaynaklanır. Diğer bir deyişle uygulanan manyetik alan

sistemin sahip olduğu serbest enerjiyi artmasına ve dışardan verilmesi gerekli enerjinin azalmasına neden olmaktadır. 0 T’de aktivasyon enerjisinin 19378 J (Joule) iken alan uygulanması ile azalmış ve 4T’da 737 J’a kadar düşmüştür. Uygulanan alan ile aşılması gereken enerji bariyerinin bu kadar azalması whiskerlerin manyetik alana çok duyarlı olduğunu göstermektedir. Zaten whiskerlerin 4 T’dan sonraki alanlarda mekanik olarak deforme olması da bunun en güzel göstergesidir.

Uygulanan manyetik alanın whiskerlerin T_0 , T_c , FWHM ve U parametrelerini büyük bir şekilde etkilediği ortaya çıkmıştır, Tablo 4.8. Özellikle ΔT ve aktivasyon enerjisinin uygulanan alanla büyük değişim göstermesi whiskerlerde yapı kusurları ve safsızlıkların olmadığını göstermektedir. Eğer akı tuzaklamasını sağlayacak safsızlıklar ve kusurlar olsaydı ΔT manyetik alan ile bu kadar artmazdı. Dolayısıyla bu sonuçlar da aslında whiskerlerin kusursuz bir yapıda yani tek kristal formatta olduğunu desteklemektedir.

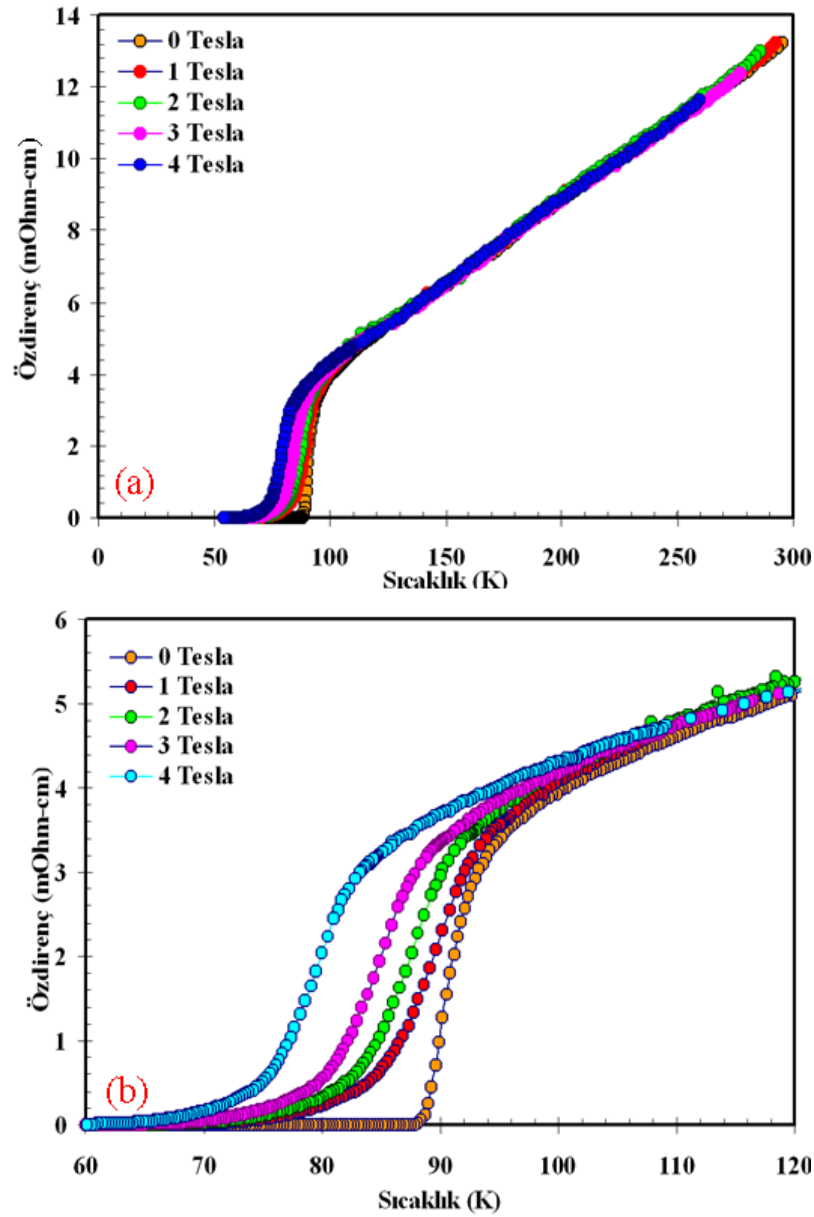
Tablo 4.8. $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin hesaplanan bazı parametrik değerleri.

Parametre	Uygulanan Alan				
	0 T	1 T	2 T	3 T	4 T
T_c (K)	94.8	94.0	92.0	90.4	89.2
T_0 (K)	92.8	78.6	71.4	66.3	60.1
ΔT (K)	2	15.4	20.6	24.1	29.1
FWHM (K)	2.16	3.69	5.75	7.07	10.50
U (H) (J)	19378	2082	1468	1286	737

4.5.2. $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin Manyetik Alan Altında R-T Ölçüm Sonuçları

$Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan elde edilen whiskerlerin 0-4 T manyetik alan altında R-T ölçüm sonuçları Şekil 4.17.a ve b’de verilmiştir. Uygulanan manyetik alanın normal durum direnci üzerine bir etkisi olmamıştır. Manyetik alan uygulandığında numunede ortaya çıkan T_c ve T_0 değerlerindeki değişim Tablo 4.9’de ve Şekil 4.17.b’de görülmektedir. Sıfır manyetik alanda T_c ve T_0 sırası ile 93.1 K ve 88.2 K olarak belirlenmiş ve bu değerlerin her ikisi de uygulanan manyetik alanla birlikte düşmüştür. 4 T manyetik alan altında T_c ve T_0 değerleri 83.2 K ve 61.5 K’dır.

Görüldüğü gibi 0 T'de ΔT 4.9 K iken 4 T'de 21.7 K'e yükselmiştir. Bu durum daha öncede açıklandığı gibi lorentz kuvvetine bağlı vorteks hareketi ve TAFF ile ilişkilidir. $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerden farklı olarak uygulanan alan T_c 'yi daha çok etkileyerek yaklaşık 10 K kadar düşmesine sebep olmuştur, Tablo 4.9. Bu durum $d\rho/dT$ grafiğinden çok daha net gözlenmektedir, Şekil 4.18.a. SEM analizlerinde yapılan katkının bazı durumlarda whiskerlerin yüzeysel oluşumunu etkilediği bulunmuştu. Dolayısıyla bu sonuç bize elektriksel özellikler açısından da bir değişimin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.17. $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 0-4 T alan altında a) 0-300 K arası ve b) 60-120 K arası R-T değişimi.

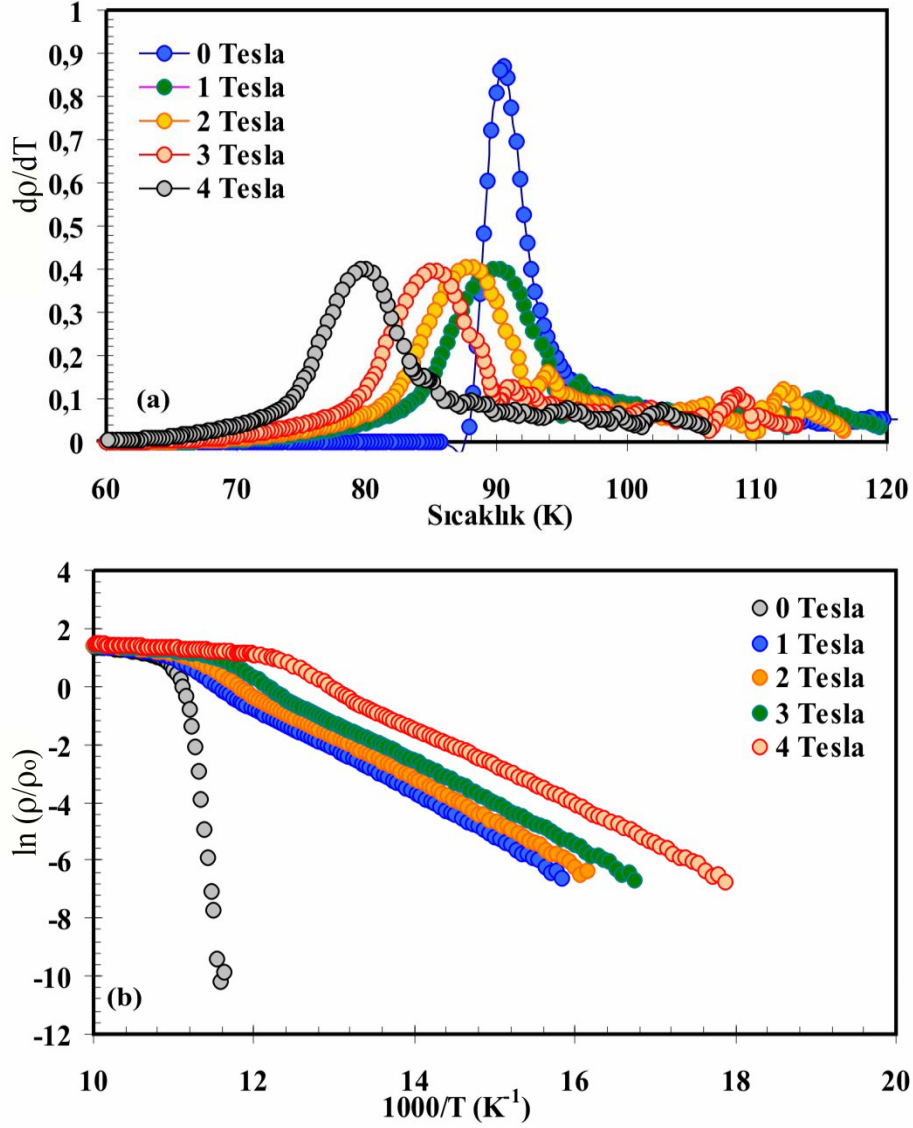
Tablo 4.9. $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin hesaplanan bazı süperiletkenlik değerleri

Parametre	Uygulanan Alan				
	0 T	1 T	2 T	3 T	4 T
T_c (K)	93.1	92.6	90.2	87,8	83.2
T_0 (K)	88.2	74.4	70.,2	66.6	61,5
ΔT (K)	4.9	18.2	20	21.2	21.7
FWHM (K)	3.35	7.17	7.65	7.93	8.08
U (H) (J)	24520	1504.7	1486.2	1443.8	1349.4

$Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerde elde edilen T_c ve T_0 değerleri, $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerle karşılaştırıldığında, Ga katkılı anamatristen üretilen whiskerlerin T_c ve T_0 değerleri daha düşük çıkmıştır. XRD sonuçlarında whiskerlerin yapısında hem Bi hem de Ga'ya bağlı bir safsızlık fazı gözlenmemiştir. Dolayısıyla T_c ve T_0 'daki düşüş taşıyıcı konsantrasyonuyla ilişkilendirilebilir.

Süperiletkenlik geçiş sıcaklığının tam olarak belirlenmesi için direncin diferansiyel değişimi hesaplanmıştır ve grafikleri Şekil 4.18.a'da verilmiştir. T_c 'deki azalma net bir Şekilde gözlenmektedir. dp/dT 'nin T ile değişiminde pik noktası T_c değerine eşitken hesaplanan FWHM değerleri de üretilen kristalin kalitesini vermektedir, Tablo 4.9. 0 T'de FWHM 3.35 iken manyetik alan uygulanması ile artmış ve 4 T'de 8.08'e ulaşmıştır. Bu durum uygulanan alan ile vorteks hareketine ve Lorentz kuvvetine bağlı olarak direnç oluşmasına bağlıdır.

$Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlere ait arhenius grafiği Şekil 4.18.b'de verilmiştir. HT_c malzemelerde süperiletkenlik geçişini iyi bir Şekilde açıklayan TAFF modeline göre hesaplanan U değerleri Tablo 4.9'de verilmiştir. Görüldüğü gibi 0 T alanda 24520 J iken uygulanan alan ile hızla azalarak 4 T'de 1349,4 J'e düşmüştür. Bu durum uygulanan manyetik alanın malzemedeki serbest enerjiyi arttırdığından akı hareketi için gerekli aktivasyon enerjisi hızla azalmıştır.

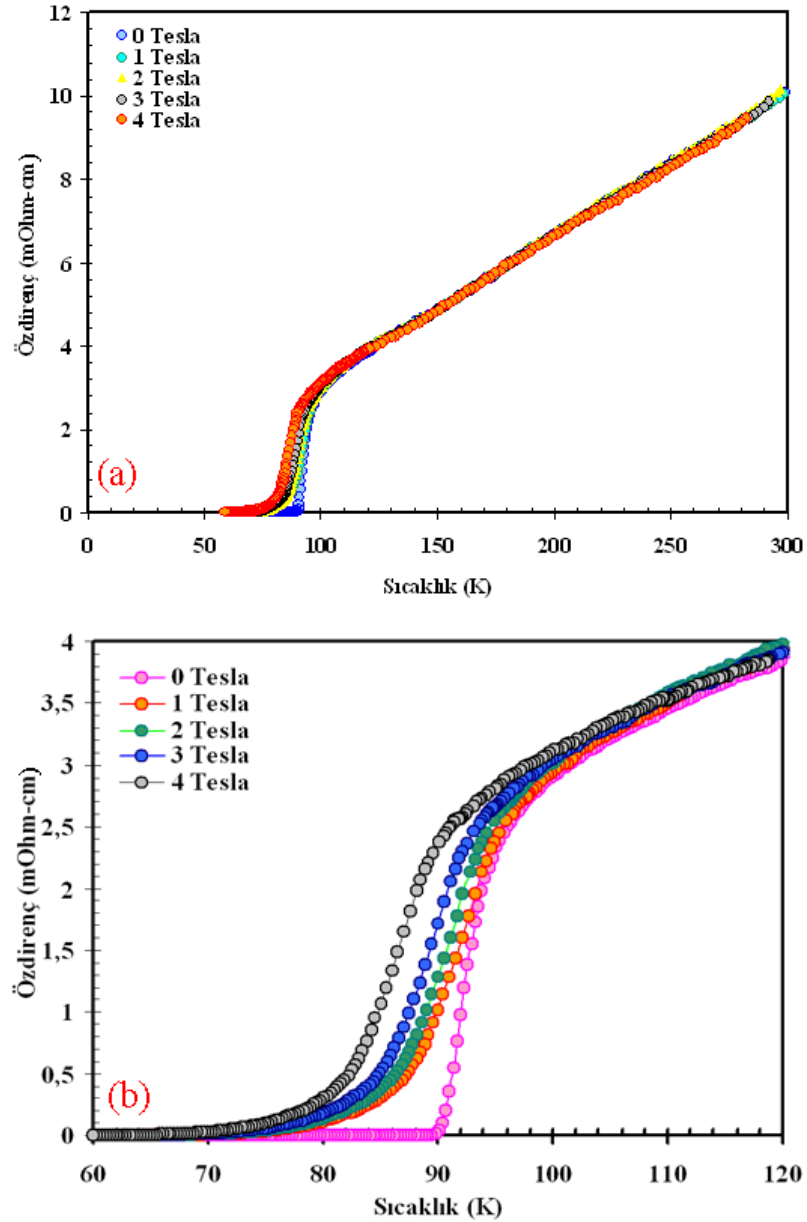


Şekil 4.18. $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin uygulanan alanda a) diferansiyel direnç değişimi ve b) Arhenius grafiği.

4.5.3. $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Elde Edilen Whiskerlerin Manyetik Alan Altında R - T Ölçüm Sonuçları

Sb katkılı ana matrsten üretilen whiskerlere ait 0-4 T manyetik alan altında R - T değişimleri Şekil 4.19'de verilmiştir. Oda sıcaklığından T_c değerine kadar örnekler metalik özellik göstermişler ve bu durum 0-4 T arasında uygulanan manyetik alana rağmen değişmemiştir. 0 T'da $T_c = 94.3$ K iken uygulanan alanın artırılması ile T_c azalmış ve 4 T'da 90.2 K olmuştur. T_0 değerleri ise manyetik alana bağlı olarak 88.9 K ile 69.4 K arası değişmiştir. ΔT 'deki değişim diğer örnekler ile karşılaştırıldığında çok büyük bir fark göstermemiştir. Öyle ki; 0 T'de ΔT 5.4 K iken 4 T manyetik alan altında artarak 20.8 K'e yükselmiştir.

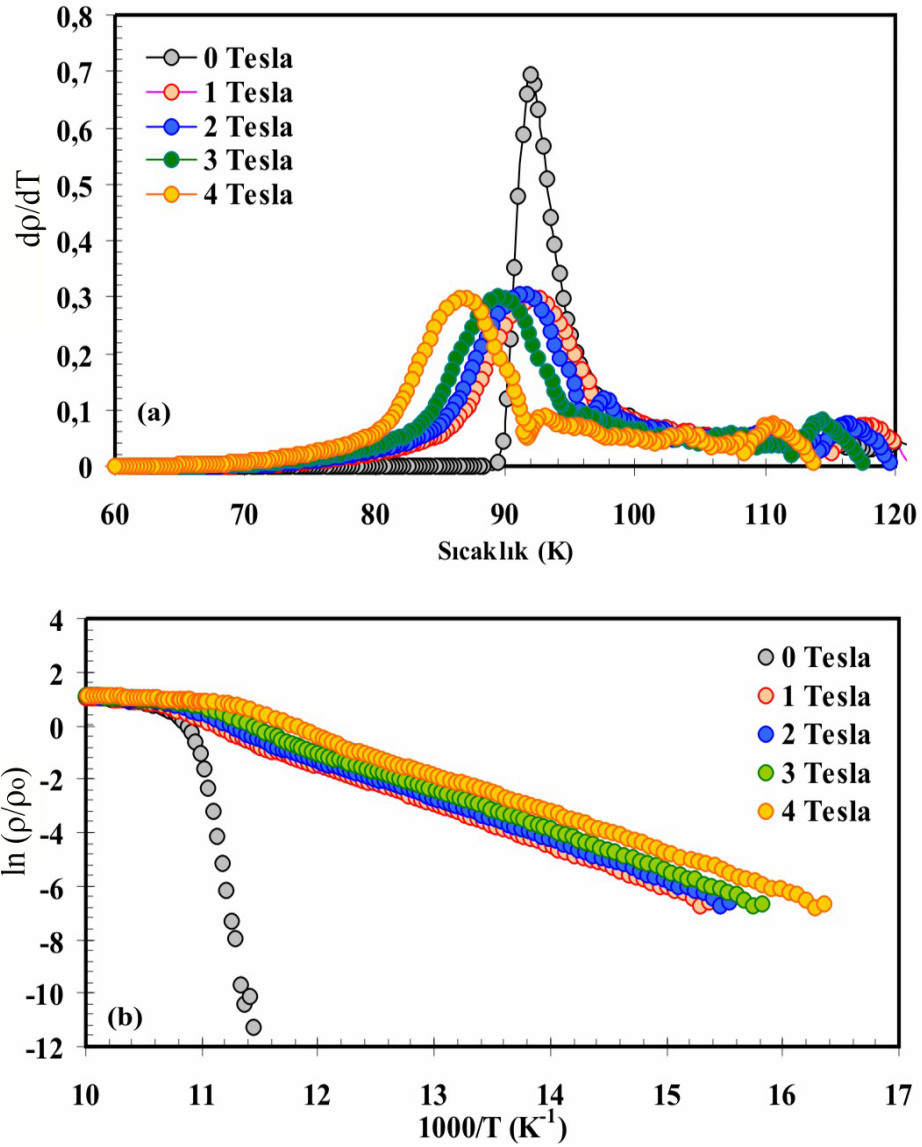
Direncin diferansiyel değişiminin sıcaklığa bağımlılığı incelendiğinde T_c değerinde bir maksimum elde edilmiştir. Uygulanan alan ile birlikte diferansiyel direnç değerindeki maksimum düşük sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Bu grafikler yardımıyla (FWHM) hesaplanmıştır. 0 T alanda FWHM değeri 3.4 K değerinde iken, manyetik alanın uygulanması ile artarak 4 T’de 8.3 K’e yükselmiştir, Tablo 4.10.



Şekil 4.19. $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyondan üretilen whiskerlerin 0-4 Tesla alan altında a) 0-300 K ve b) 60-120 K arası R-T değişimi.

$\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlere ait Arrhenius grafiği Şekil 4.20.b’de verilmiştir. HT_c malzemelerde süperiletkenlik geçişini iyi bir

Şekilde açıklayan TAFF modeline göre hesaplanan U değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir. Görüldüğü gibi 0 T alanda 23583 J iken uygulanan alan ile hızla azalarak 4 T'de 1462 J'e düşmüştür. Bu durum uygulanan manyetik alanın malzemedeki serbest enerjiyi arttırdığından akı hareketi için gerekli aktivasyon enerjisi hızla azalmıştır.



Şekil 4.20. $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin uygulanan alanda a) diferansiyel direnç değişimi ve b) Arrhenius grafiği.

Sonuç olarak manyetik alana bağlı ölçülen R - T analizlerinde süperiletkenlik geçiş sıcaklığı yüksek olandan küçük olana doğru sıralandığında $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ve $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonlarından üretilen whiskerler şeklindedir. Ancak alana karşı değişim incelendiğinde en az değişimin $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerde

olduğu bulunmuştur. Daha sonra Bi katkılı whiskerler ve Ga katkılı whiskerler gelmektedir. Katkılanmaya bağlı olarak T_0 ve ΔT değişimlerini incelendiğinde ise 0 T'de ΔT en küçük olandan sıralarsak Bi, Ga, Sb şeklinde değişmektedir. Manyetik alan uygulanması ile değişimler incelendiğinde en çok alandan etkilenen $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerler daha sonra daha sonra $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ve $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonlarından üretilen whiskerler şeklinde sıralanmaktadır. Arrhenius denkleminde (Denklem 2.6) bağlı olarak hesaplanan aktivasyon enerjilerini karşılaştırdığımızda 0 T'de en yüksek $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerde elde edilmiş, 2. ve 3. olarak da $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ve $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonları şeklinde sıralanmaktadır.

Daha önceki bölümlerde yapılan katkılama çalışmalarının whiskerlerin kristal yapısında girmedikleri belirtilmişti. Ancak süperiletkenlik özelliklerindeki bu tipik değişimin nedeni detayda incelendiğinde aslında ana matrise katkılanan elementlerin whiskerlerin yapısına katılmasa da (SEM-EDX analizlerinde tespit edilemeyen küçük boyutlarda $\sim 10\text{-}40$ nm whisker oluşumu sırasında nokta kusurlarına neden oldukları, bunun da tuzaklama merkezlerinin oluşumunu desteklediği düşünülmektedir. Bu durumda uygulanan alana karşı bu noktalar vorteks hareketini engelleyebilmekte, dolayısıyla Lorentz kuvveti ve TAFF'dan kaynaklanan direncin oluşmasına da engel olmaktadır. Dolayısıyla ΔT ve U değerinde değişikliklere sebep bu şekilde açıklanabilecektir.

Bu çalışmada Sb katkılı ana matristen üretilen whiskerlerde diğerlerine göre daha fazla kristal kusurlarının olduğunu düşünmekteyiz. Çünkü uygulanan alana karşı değişim en az bu whiskerlerde gözlenmiştir.

Tablo 4.10. $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin süperiletkenlik değerleri.

Parametre	Uygulanan Alan				
	0 T	1 T	2 T	3 T	4 T
T_c (K)	94.3	93.8	93.5	93.1	90.2
T_0 (K)	88.9	77.5	75.3	71.7	69.4
ΔT (K)	5.4	16.3	18.2	21.4	20.8
FWHM (K)	3.4	7.8	8.06	8.25	8.3
U (H) (K)	23583	1548.3	1534	1490	1462

Uygulanan manyetik alandan en çok etkilenen whiskerler Bi katkılı anamatristen üretilenlerdir. Çünkü alana karşı tepkileri çok fazladır. Aynı zamanda $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerde $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerler gibi davranmışlardır. Sb katkılı whiskerlerin diğerlerine göre daha iyi tuzaklama göstermesine rağmen büyüme açısından incelendiğinde diğerlerine göre çok küçük boyutlardadır. Ancak tüm bunların desteklenmesi için “Transmission Electron Microscopy” (TEM) analizlerinin yapılması gerekmektedir. Bu da doktora sonrası araştırmalarımızın konusu olacaktır.

4.6. Manyetik Alan Altında I - V Karakteristikleri ve $J_{c,\text{trans}}$ Özellikleri

Bu bölümde farklı katkılamalara bağlı olarak ürettiğimiz whiskerlerin uygulanan farklı düşük manyetik alanlar altında 5 K’de 0–300 Oe alanlarda i - v karakteristikleri incelenmiştir. Bu ölçümler kullanılarak J_c değerleri ve normal durum dirençlerinin sıcaklık ve manyetik alana bağlı olarak değişimleri belirlenmiştir. Elde edilen değerlerin GB ve SB etkileri ile ilişkisi araştırılmıştır.

4.6.1. $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin Farklı Manyetik Alanlarda Elde Edilen I - V Sonuçları ve $J_{c,\text{trans}}$ Hesaplamaları

Bi katkılı whiskerlerin uygulanan manyetik alanlar altında taşıma kritik akım değerlerini, $J_{c,\text{trans}}$, belirlemek için 5 K sabit sıcaklık ve 0-270 Oe alanlar altında i - v karakteristikleri belirlenmiştir. Manyetik alanın uygulanmasıyla birlikte I_c değeri 150 Oe alana kadar artmış ancak daha sonra azalmaya başlamıştır Şekil 4.22. 0 Oe alan altında $J_{c,\text{trans}}$ $73,03 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ elde edilmiş ve 150 Oe alana kadar uygulanan alan ile artmıştır. 150 Oe’den 270 Oe alan değerine kadar kritik alan değeri azalmıştır. Şekil 4.22’de görüldüğü gibi manyetik alan uygulanması ile $J_{c,\text{trans}}$ ’da 150 Oe alan değerinde bir pik elde edilmiştir. Bu değer H_p olarak isimlendirilmiştir.

Bu durumu açıklamak için ilk kritik alan değeri olan H_{c1} , GB etkisi ve BL etkisi göz önüne alınarak yorumlanmaya çalışılmıştır. Bu etkiler göz önüne alınarak hesaplanan H_{c1} , H_{BL} , H_{GB} ve gözlenen H_p değerleri Tablo 4.11’de verilmiştir. Görüldüğü gibi H_{c1} değeri ile H_p karşılaştırıldığında H_p ’nin H_{c1} ’den küçük çıktığı bulunmuştur. Dolayısıyla elde edilen H_p değeri H_{c1} ile ilişkilendirilememektedir. Bununla birlikte H_p , H_{GB} ve H_{BL} değerlerinden de büyük çıkmıştır. Bu bağlamda

uygulanan farklı manyetik alan değerlerinde elde edilen J_{ctrans} değerleri Tablo 4.12’de verilmiştir.

Bu durumu açıklamak için numune içine manyetik alan sızması ve bununla birlikte vorteks düzenlenişini de göz önüne almak gerekir. H_{BL} ’den sonra vorteksler yapıya girmeye başlar. Vortekslerin yapıya ilk girişi ile oluşan vorteks düzenlenimi rasgeledir. Uygulanan manyetik alanın arttırılması ile vorteksler rasgele dağılım durumundan düzenli vorteks örgüsü formuna geçiş sergilerler. Bu oluşum sırasında kritik akım artma eğilimi gösterebilir. Çünkü vorteksler yapı içerisinde düzenli forma geçişi sırasında süper akım kendine daha geniş bir yol bulur. Düzenli vorteks yapısından sonra ise düşük değerde uygulanan manyetik alanın arttırılması ile vorteks örgüsünde bir değişim olmaz ve bu durumda uygulanan manyetik alan sistemin iç enerjisini arttıracığından dolayı uygulanan akım ile birlikte kritik akımın azalmasına neden olacaktır. Dolayısıyla basit termal uyarılmalar ile Cooper çiftleri kolayca ayrılabilir.

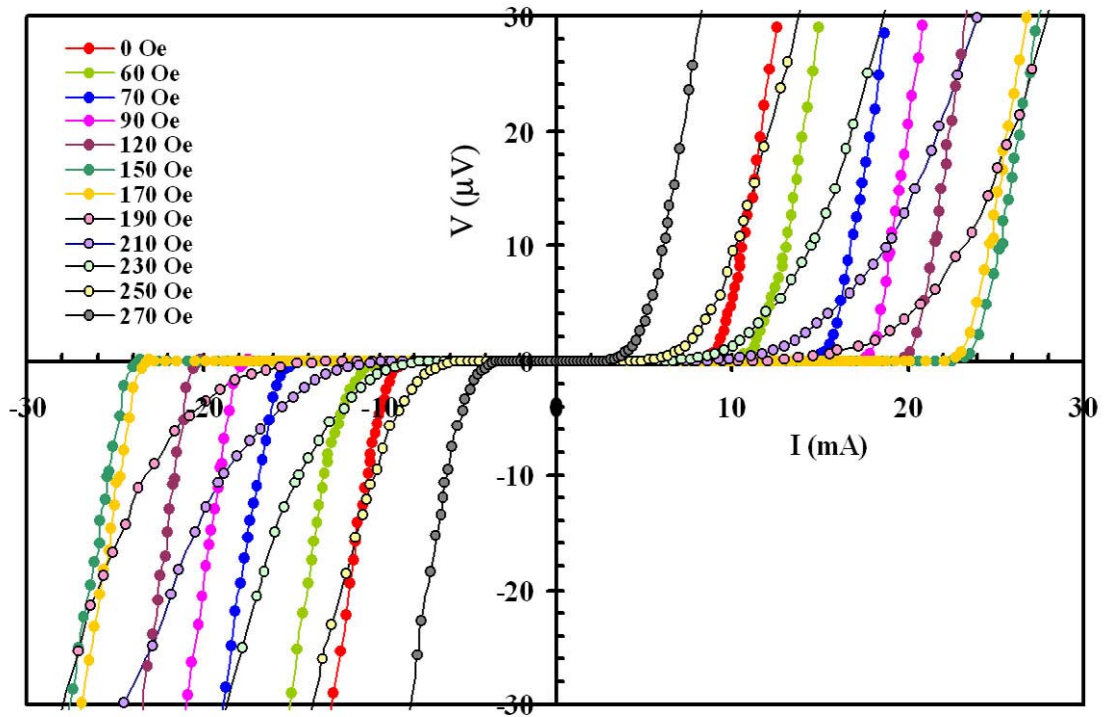
Tablo 4.11. $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ve $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonlarından üretilen Bi-2212 whiskerler için hesaplanan H_{c1} , H_{GB} , H_{SB} ve H_{p} değerleri.

Kompozisyon	Sıcaklık (K)	H_{c1} (Oe)	H_{GB} (Oe)	H_{SB} (Oe)	H_{p} (Oe)
Bi-katkılı	5	183	37,7	140	150
Ga-katkılı	5	183	36,2	130	135
Sb-katkılı	5	183	30,3	128	150

i - v ölçümlerinde direncin oluşmaya başladığı bölgeleri inceleyecek olursak 150 Oe alana kadar I_{c} den sonra direnç lineer olarak artarken 150-280 Oe arası parabolik artış göstermiştir. Bu durumun uygulanan manyetik alan ile vortekslerin yapıya girmesi ve 150 Oe’den sonra Lorentz kuvvetinden dolayı harekete başlamasından kaynaklanan direnç oluşumundan meydana geldiği (parabolik direnç artışı) literatürde de geniş bir şekilde açıklanmıştır [9,10,23]. Uygulanan farklı alanlar altında I_{c} , J_{c} , ρ_n değerleri Tablo 4.11’de verilmiştir. 5 K’de 150 Oe alan altında kritik akım yoğunluğu 194.25×10^3 A/cm² olarak bulunmuş ve 0-150 Oe ve 150-280 Oe manyetik alan değerleri arasında kritik akım yoğunluğu azalmıştır. Normal durum direnci H_{p} değerine kadar artmış ve H_{p} ’den sonra ani azalarak daha sonra uygulanan manyetik alanın artışı ile tekrar artmaya devam etmiştir. Bu durum yine vorteks örgüsünün oluşumu ile yorumlanabilir.

Tablo 4.12. $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 5K taşıma özellikleri .

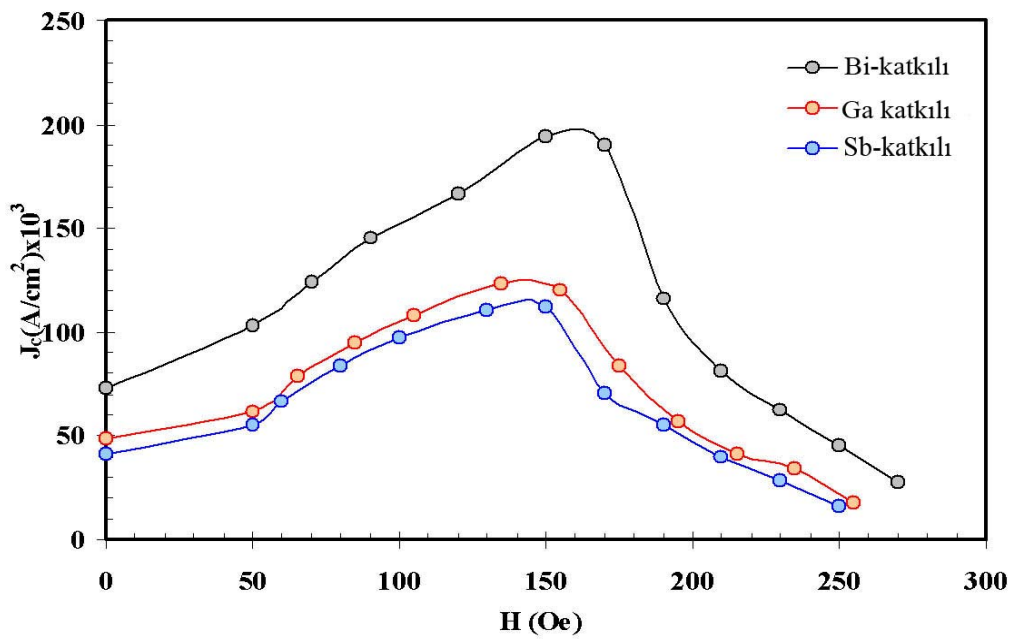
Sıcaklık (K)	$H_{uyg.}$ (Oe)	I_c (mA)	J_c (A/cm ²) x10 ³	ρ_n (10 ⁻⁶ Ohm-cm)
5	0	8,9088	73,03	10,74
5	50	10,8989	102,7	11,73
5	70	15,15513	124,22	12,663
5	90	17,923	144,91	14,983
5	120	20,2546	166,02	15,685
5	150	23,6983	194,25	16,565
5	170	23,1809	190	16,076
5	190	14,2066	116,45	5,816
5	210	9,8914	81,08	5,991
5	230	7,67088	62,88	6,337
5	250	5,6814	45,57	6,385
5	270	3,3793	27,699	6,634



Şekil 4.21. $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 5K'de farklı manyetik alanlardaki i-v ölçümleri.

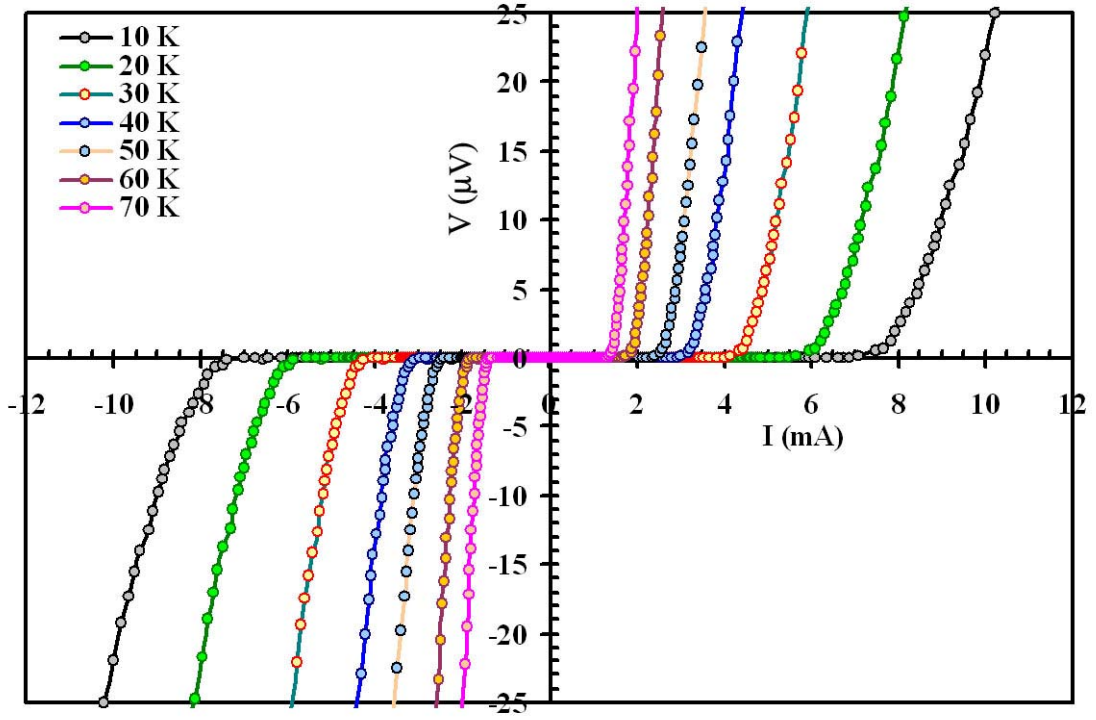
Tablo 4.13. $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$, $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ve $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonlarından üretilen whiskerlerin 10-70 K arası J_{ctrans} değerleri.

Sıcaklık (K)	Bi-katkılı whisker	Ga-katkılı whisker	Sb-katkılı whisker
	$J_{ctrans} (A/cm^2) \times 10^3$		
10	60,7	39,2	26,9
20	48,3	28,9	25,8
30	35,2	21,1	23,6
40	25,7	16,2	20,3
50	21,7	12,5	16,9
60	16,3	9,7	13,7
70	12,1	7,7	10,3

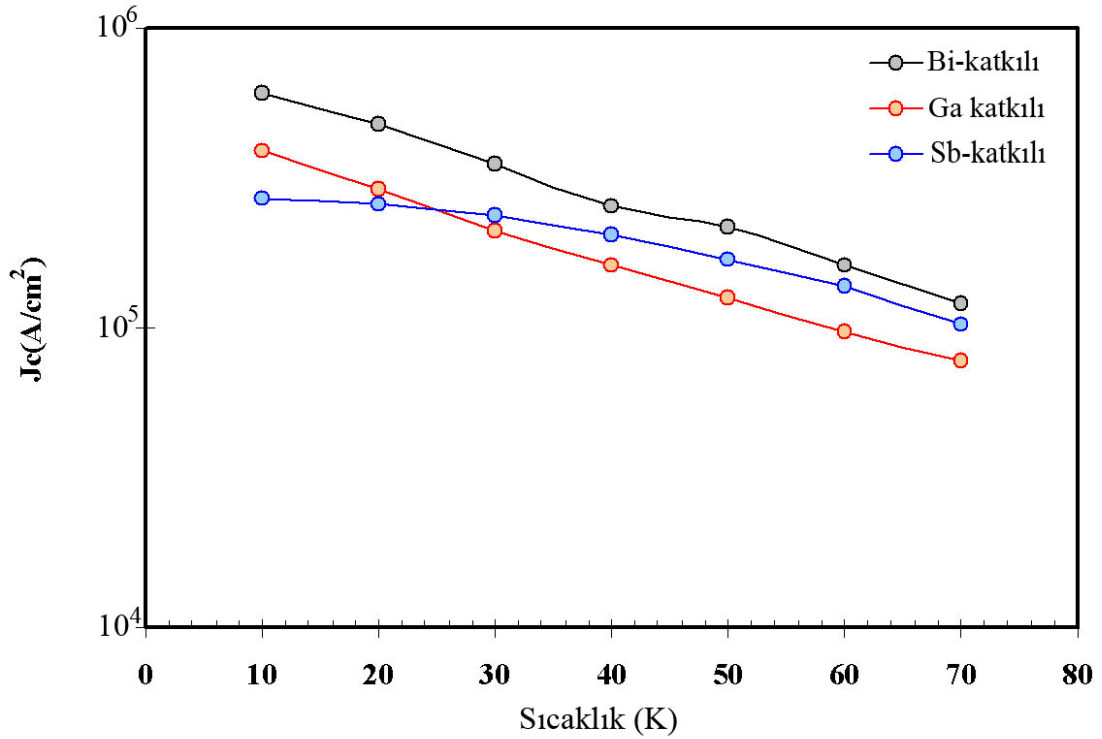


Şekil 4.22. $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$, $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ve $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonlarından üretilen whiskerlerin 5 K sıcaklıkta farklı manyetik alanlarda J_{ctrans} değişimleri.

10-70 K sıcaklık aralığında 0 Oe alan altında elde edilen $i-v$ karakteristiklerini inceleyecek olursak sıcaklık 10 K'den yukarı doğru arttırıldığında kritik akım değerinin azalmaya başladığı görülmektedir, Şekil 4.23. Bu durum sıcaklık artışıyla birlikte süper elektron çiftlerinin sayısının azalması ve termal dalgalanmalardan kaynaklanmaktadır. $i-v$ ölçüm sonuçları kullanılarak whiskerlerin kritik akım yoğunlukları hesaplanmış ve Tablo 4.13'de verilmiştir. Sıcaklık artması ile Bi-katkılı üretilen whiskerlerde J_{ctrans} 10 K'da $60,7 \times 10^3$ A/cm² değerinden azalarak 70 K'de $12,1 \times 10^3$ A/cm² değerine düşmüştür, Şekil 4.24, Tablo 4.13. Bu durum ise yüksek sıcaklıklara doğru çıkıldıkça termal dalgalanmaların artması ile Cooper çiftlerinin kolayca birbirinden ayrılmasından kaynaklanır.



Şekil 4.23. $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 10-70 K sıcaklık aralığında manyetik alan uygulanmadan ölçülen i-v karakteristikleri.



Şekil 4.24. $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ve $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonlarından üretilen whiskerlerin 0 Oe manyetik alan altında farklı sıcaklıklarda $J_{\text{c trans}}$ değişimleri.

4.6.2. $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin Farklı Manyetik Alanlarda Elde Edilen I - V Sonuçları ve $J_{c,trans}$ Hesaplamaları

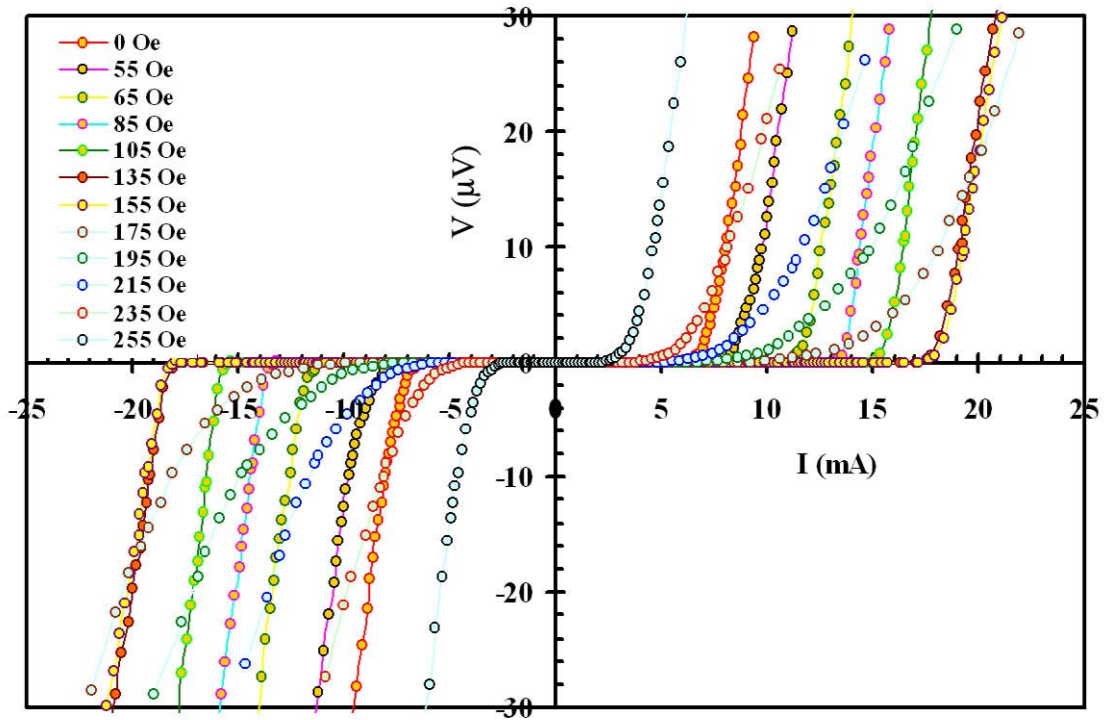
$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan elde edilen whiskerlerin i - v karakteristikleri incelendiğinde $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerler ile benzer özellik gösterdiği bulunmuştur, Şekil 4.24. Tablo 4.14 de 0-280 Oe manyetik alan altında I_c , $J_{c,trans}$ ve ρ_n değerleri verilmiştir. 0 Oe manyetik alan altında $J_{c,trans}$ $49,07 \times 10^3$ A/cm² olarak belirlenmiştir. Uygulanan manyetik alanın arttırılması ile kritik akım yoğunluğu artmış ve 135 Oe alan altında maksimuma ulaşmış ve $123,69 \times 10^3$ A/cm² olarak belirlenmiştir. Bu değişim Şekil 4.25’de verilmiştir. Bu pik değerinden sonra kritik akım azalmaya başlamıştır. Tablo 4.11’de Ga katkılı örneklerde elde edilen H_p değerinin H_{c1} , H_{GB} ve H_{BL} ile karşılaştırılması verilmiştir.

Görüldüğü gibi hesaplanan değerler ile H_p ’nin değerleri arasında bir uyumsuzluk vardır. Bu durum daha önce Bi-katkılı üretilen whiskerlerde açıklandığı gibi vorteks örgüsünün oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ga-katkılı üretilen whiskerlerde Bi-katkılı whiskerlerde olduğu gibi normal durum direnci H_p değerine kadar lineer artış gösterirken H_p ’den sonra bu artış parabolik forma dönüşmüştür. i - v ölçümlerinden belirlenen normal durum dirençlerinin uygulanan manyetik alan ile değişimleri Tablo 4.14’de verilmiştir. Görüldüğü gibi H_p değerine kadar normal durum direnci 9,618 mOhm-cm değerinden 12,4955 mOhm-cm değerine yükselmiş ve H_p ’den sonra ani azalarak uygulanan alanın arttırılması ile tekrar artmaya başlamıştır. Bu durum daha öncede bahsedildiği gibi vorteks durumunun değişimiyle ilişkilendirilmiştir.

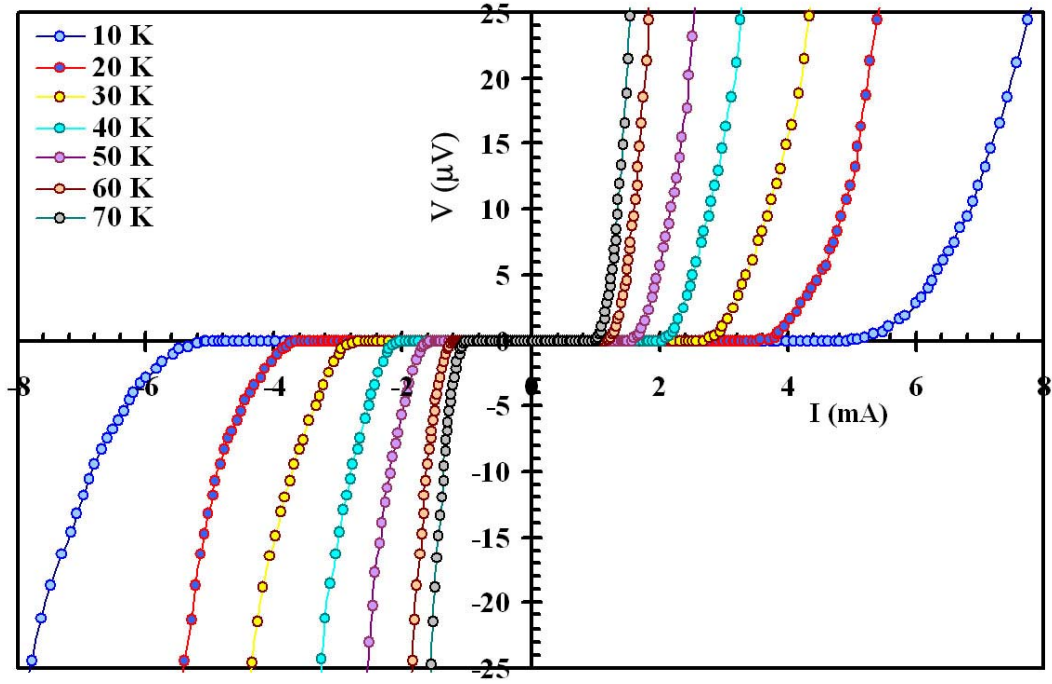
$\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 10-70 K sıcaklık aralığında 0 Oe manyetik alan altındaki i - v karakteristikleri de incelenmiştir. Şekil 4.26’da görüldüğü gibi sıcaklık arttırıldıkça I_c değeri azalmıştır. Tablo 4.13’de i - v ölçümlerinden elde edilen $J_{c,trans}$ değerleri verilmiştir. 10 K’de $J_{c,trans}$ $37,2 \times 10^3$ A/cm²’den 70 K’de $7,7 \times 10^3$ A/cm² değerine düşmüştür, Şekil 4.23. Kritik akımın sıcaklıkla azalması sıcaklığa bağlı olan Cooper çiftleri yoğunluğuyla ilişkilidir. Aynı zamanda sıcaklığın artması ile yapı içerisinde termal dalgalanmalar oluşacak ve süperelektron yoğunluğu azalacaktır. Bu durum ise kritik akım yoğunluğunda bir azalmaya neden olacaktır.

Tablo 4.14. $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 5K taşıma özellikleri .

Sıcaklık (K)	$H_{uyg.}$ (Oe)	I_c (mA)	J_c (A/cm ²) x10 ³	ρ_n (10 ⁻⁶ Ohm-cm)
5	0	7,01	49,07	9,618
5	55	8,13	56,91	10,211
5	65	11,23	78,61	10,8641
5	85	13,53	94,71	11,1881
5	105	15,4	107,8	11,6795
5	135	17,67	123,69	12,4955
5	155	17,16	120,12	11,7532
5	175	11,89	83,23	4,0712
5	195	8,17	57,19	4,3937
5	215	5,9	41,3	4,6359
5	235	4,84	33,88	5,3695
5	255	2,55	17,85	5,9438



Şekil 4.25. $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin a) 5 K'de farklı manyetik alanlardaki i-v ölçümleri.



Şekil 4.26. $Bi_2(Ga)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 10-70 K sıcaklık aralığında manyetik alan uygulanmadan ölçülen $i-v$ karakteristikleri.

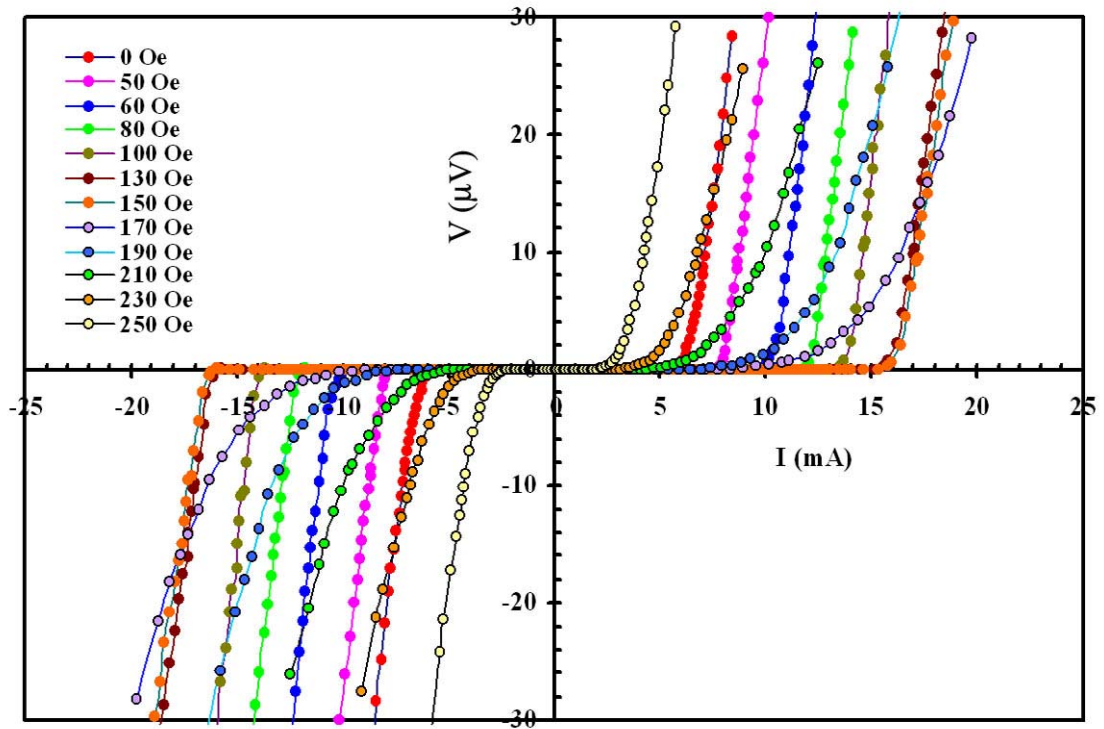
4.6.3. $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin Farklı Manyetik Alanlarda Elde Edilen $I-V$ Sonuçları ve $J_{c,trans}$ Hesaplamaları

Sb katkılanması ile üretilen whiskerlerin 5 K sabit sıcaklıkta 0-250 Oe manyetik alan değerlerinde $i-v$ karakteristikleri Şekil 4.27’de verilmiştir. Tablo 4.15’de 5 K sıcaklıkta I_c , $J_{c,trans}$ ve ρ_h değerleri verilmiştir. 0 Oe’den 150 Oe’ye kadar uygulanan manyetik alanı altında $J_{c,trans}$ $41,44 \times 10^3$ A/cm²’den $111,72 \times 10^3$ A/cm² değerine kadar artış göstermiştir. Uygulanan manyetik alan artırılmaya devam ettiğinde kritik akım yoğunluğu azalmaya başlamıştır. Bu durumu açıklamak için H_{c1} , H_{GB} ve H_{SB} değerleri deneysel elde edilen H_p değerleri karşılaştırılmıştır. Deneysel elde edilen H_p değerinin bu etkiler ile tam olarak belirlenemeyeceği görülmüştür. Bu durumu daha önce Bi ve Ga katkılı whiskerlerde yorumlandığı gibi vortekslerin rasgele yöneliminden düzenli örgüye geçişi ile ilişkilendirilmiştir.

$i-v$ karakteristiklerinde dirençli bölge incelendiğinde direnç 11,5416 mOhm-cm değerinden 150 Oe değerine kadar 15,10384 mOhm-cm değerine artmıştır. Uygulanan alanın artışı ile direnç değeri önce azalmış ve alanın artırılması ile tekrar artmaya devam etmiştir, Tablo 4.15. Bu durum vorteks örgüsünün numune içinde oluşmaya başlaması ve düzenli bir yapıya geçişi sırasında meydana gelen fiziksel değişimlerin sonucu olarak düşünülmüştür.

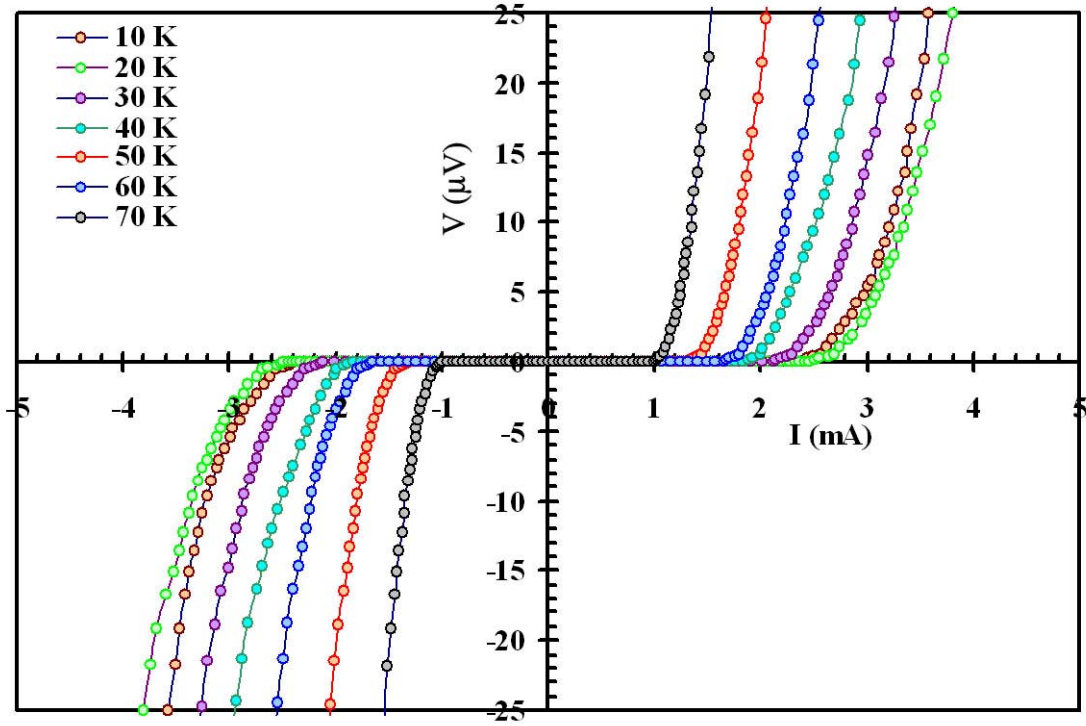
Tablo 4.15. $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 5K taşıma özellikleri.

Sıcaklık (K)	$H_{uyg.}$ (Oe)	I_c (mA)	J_c (A/cm ²) x10 ³	ρ_n (10 ⁻⁶ Ohm-cm)
5	0	5,92	41,44	11,5416
5	50	7,89	55,23	11,8532
5	60	9,52	66,64	12,63692
5	80	11,91	83,37	13,42572
5	100	13,91	97,37	14,0154
5	130	15,76	110,32	14,3946
5	150	15,96	111,72	15,10384
5	170	10,11	70,77	4,88544
5	190	7,89	55,23	4,67244
5	210	5,66	39,62	4,96308
5	230	4,02	28,14	5,18434
5	250	2,32	16,24	5,21237



Şekil 4.27. $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 5K'de farklı manyetik alanlardaki i-v ölçümleri.

Sb-katkılı üretilen whiskerlerin 10-70 K sıcaklık aralığında 0 Oe manyetik alan altında i - v karakteristikleri Şekil 4.28’de verilmiştir. Sıcaklık artışı ile I_c değerinin azaldığı görülmektedir. Bu değerler kullanılarak kritik akım yoğunlukları hesaplanmış ve Tablo 4.13’de verilmiştir. Kritik akım yoğunluğunun sıcaklıkla azalması whisker içindeki Cooper çifti yoğunluğunun sıcaklığa bağlı olarak azalması ile ilişkilidir.



Şekil 4.28. $Bi_2(Sb)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 10-70 K sıcaklık aralığında manyetik alan uygulanmadan ölçülen i - v karakteristikleri.

4.7. M - H ve $J_{c,mag}$ Sonuçları

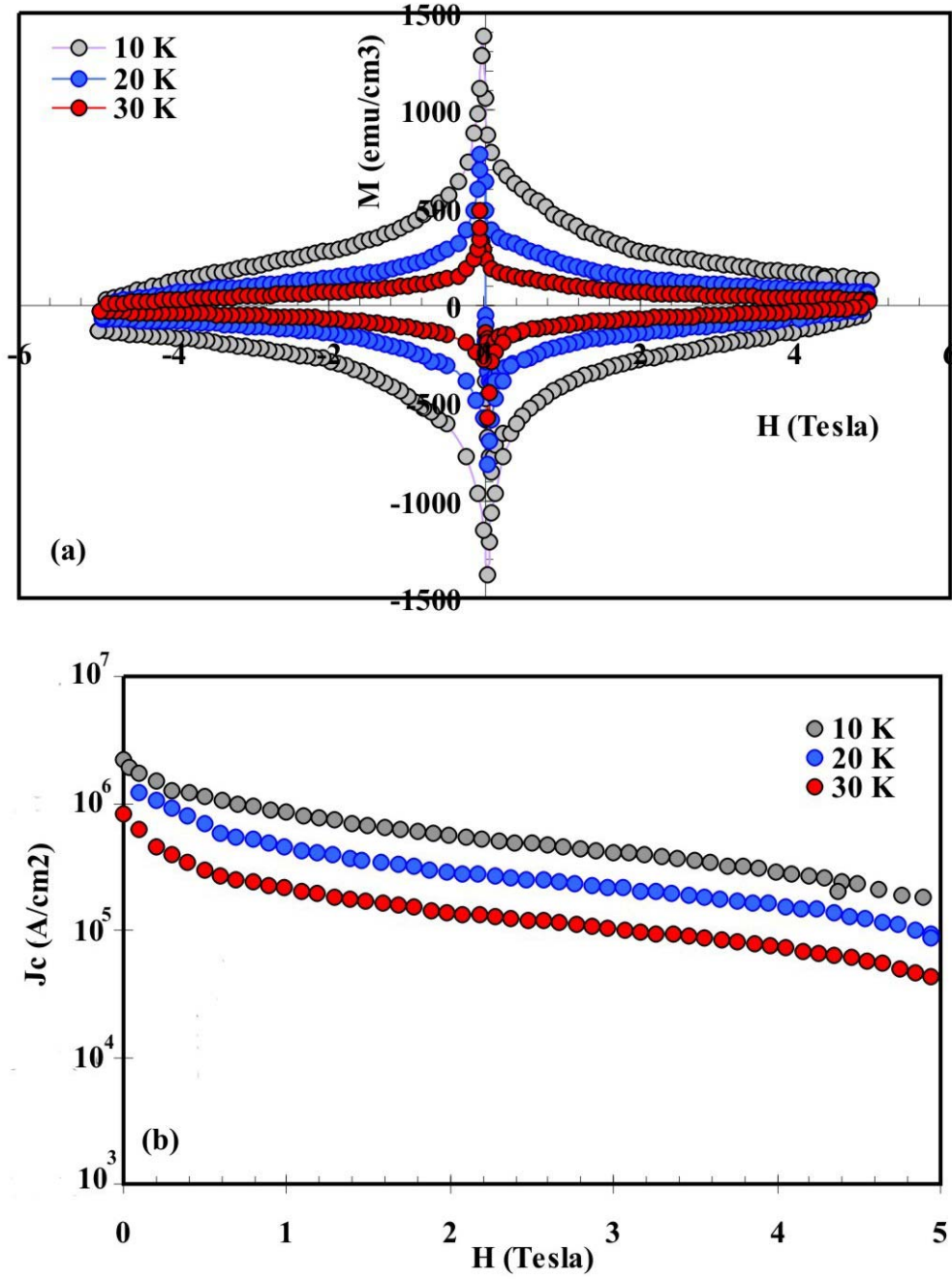
Manyetik alan altında elde edilen M - H ölçümlerinde sıfır alanda numune soğutulduktan sonra belirli bir süre termal dengeye gelene kadar beklenmiştir. Daha sonra manyetik alan küçük adımlarla artırılıp belirli bir tarama hızında uygulanmıştır. Süperiletken malzemeler diamanyetik bir etki göstermesinden dolayı uygulanan alan ile birlikte vorteks akımları oluşur ve oluşan akımlar numune içine manyetik alan sızmasını engeller. H_{c1} ’e kadar uygulanan manyetik alan numune içine sızmaz. Manyetik akı, termodinamik, yüzey bariyer ve geometri etkilerine bağlı olarak H_{c1} ’in üstündeki bir alan değeri olan H_a ‘ya kadar manyetizasyon değeri artmaya devam eder. Uygulanan alan artırıldıkça belirli bir değerden sonra numune içine sızar ve manyetizasyon değeri

azalmaya başlar ve H_{c2} 'de sıfır olur. Uygulanan manyetik alan azaltılmaya başlandığında akı profili ters döner ve manyetizasyon pozitif yönde değişir. Manyetik alan sıfıra indirildiğinde tuzaklanan akıdan dolayı kalıcı bir manyetizasyon oluşur. Diğer bir deyişle uygulanan alan maksimum değerden azaltılmaya başlandığında tuzaklanan akı alanın azaltılmasına rağmen sıfıra inmeyecek ve belirli bir manyetizasyon oluşturacaktır [43]. Bu durum tersinmez bir $M-H$ eğrisi oluşmasına sebep olur. Sıfır alandaki manyetizasyon değeri ne kadar büyük ise tuzaklanan akım değeri o kadar büyük olur.

4.7.1. $\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin $M-H$ ve $J_{c,mag}$ Sonuçları

$\text{Bi}_2(\text{Bi})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerler -5, +5 manyetik alan aralığının da 10, 20 ve 30 K sabit sıcaklıkta $M-H$ ölçümleri alınmıştır. Uygulanan manyetik alana karşı whiskerdeki manyetizasyon değişimi Şekil 4.29'de verilmiştir. Uygulanan alan 0 T'den başlanılarak artırılmış 5 T'ya ulaşıldıktan sonra azaltılarak -5 T'ye düşülmüştür. Bu durumda uygulanan alan etkisi ile numune yüzeyinde tuzaklama merkezleri akı tuzaklamasına sebep olarak alanın 5 T'dan 0 T'ya düşürülmesine rağmen tuzaklanan akıdan dolayı tersinmez bir yapı göstererek manyetizasyon maksimumuna ulaşmıştır. Ölçüm sıcaklığı 10 K'den 20 K ve 30 K'ne çıkarıldığında histerisiz eğrisinin içindeki alan ve maksimum manyetizasyon değeri azalmıştır. Bu sonuç sıcaklık artışıyla birlikte tuzaklama merkezlerinin hareket etmeleri ve Cooper çiftlerinin sayısının sıcaklık artışına bağlı olarak azalması ile açıklanabilir. Ölçülen her sıcaklık için $M-H$ eğrilerinin tam bir simetri göstermesi de whiskerin kristal özellikleri açısından kaliteli olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.29 göz önüne alındığında 10, 20 ve 30 K sıcaklıklarda belirlenen H_a değerleri sırasıyla 7.98×10^{-2} , 5.36×10^{-2} ve 4.12×10^{-2} T olarak ortaya çıkmıştır. Bu değerler Bi-2212 fazının sahip olduğu H_{c1} (4×10^{-3} T) değeri ile karşılaştırıldığında daha büyük olduğu görülür. Daha önce de bahsedildiği gibi termodinamik ve boyut etkilerinden dolayı manyetik alanın numune içine sızması gecikmektedir. Bu etkilerin sonucu olarak da votrekslerin oluşması daha büyük alan değerlerinde ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.29. $Bi_2(Bi)_1Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 10, 20 ve 30 K'de a) $M-H$ ve b) $J_{c,mag}-H$ ölçüm sonuçları.

Bean tarafından geliştirilen bir modele göre $M-H$ eğrileri kullanılarak kritik akım yoğunluğunu hesaplamak mümkündür. Bu modele göre aşağıdaki denklemi kullanarak kritik akım yoğunluğu hesaplanabilir [134];

$$J_m = \frac{20(\Delta M)}{a(1 - \frac{a}{3b})} Acm^{-2} \quad 4.3$$

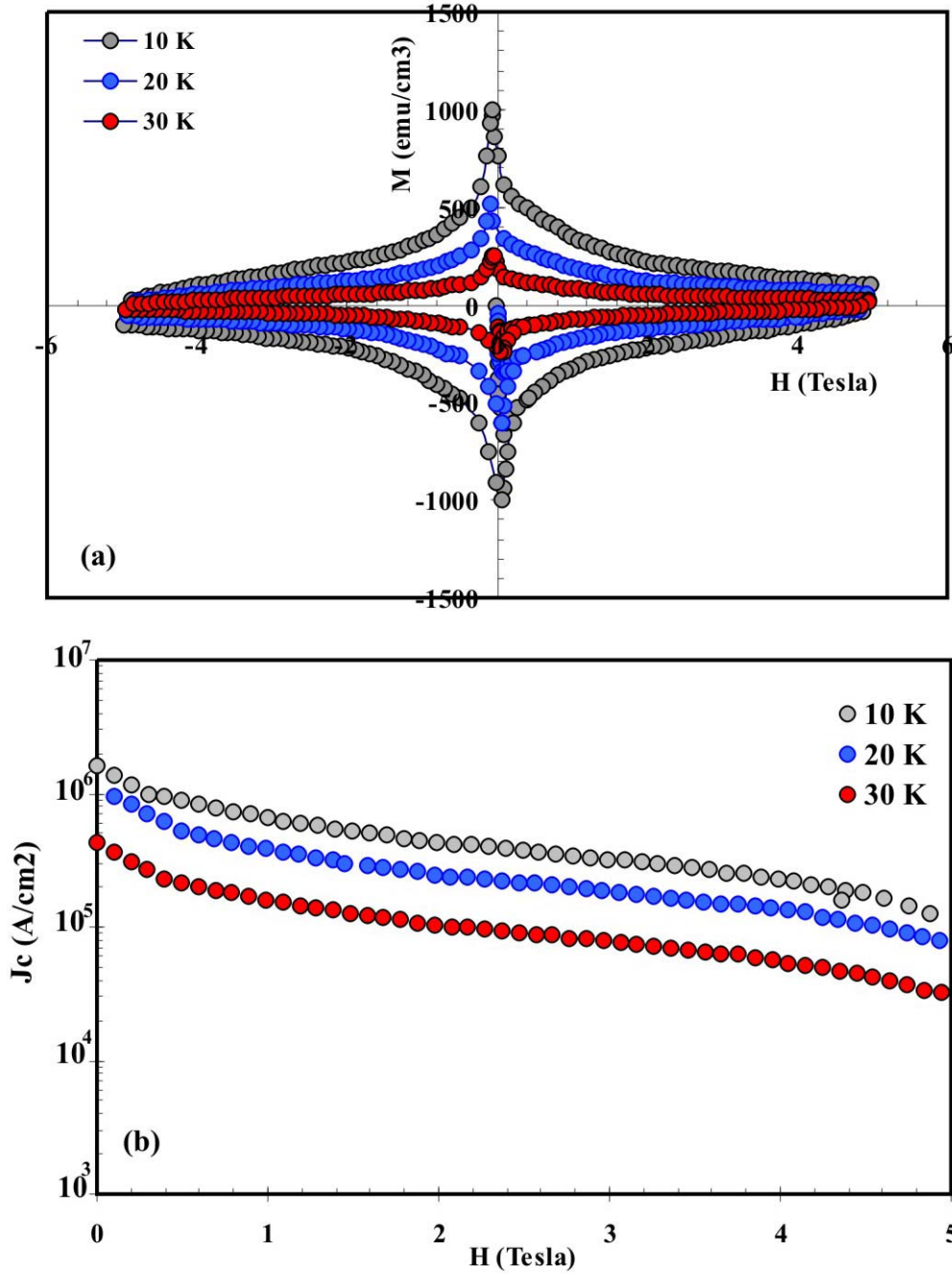
burada $\Delta M = M_+ - M_-$ (M-H eğrisinde M_+ pozitif manyetizasyon ve M_- negatif manyetizasyonu gösterir), a ve b ise numunenin boyutlarıdır.

Bean formülü kullanılarak 10, 20 ve 30 K sabit sıcaklıkta uygulanan alanın bir fonksiyonu olarak elde edilen kritik akım yoğunluğunun değişimi Şekil 4.29.b’de verilmiştir. Sıfır manyetik alanda elde edilen $J_{c,mag}$ değerleri 10, 20 ve 30 K için sırası ile $4.58 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$, $2.56 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ ve $1.61 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ şeklindedir. Tablo 4.16’de verildiği gibi sıcaklık arttıkça kritik akım yoğunluğu azalmaktadır. Aynı zamanda uygulanan alanın artması ile de kritik akım azalmıştır. Elde edilen kritik akım değerleri literatür ile karşılaştırıldığında tek kristal Bi-2212 ile benzer sonuçlar vermektedir. Polikristal malzemelerde bu kritik akım yoğunluğu çok daha düşüktür [135-139]. Özellikle manyetik alana bağlı olarak elde edilen kritik akım yoğunlukları bağıl olarak yüksek değerlerde elde edilmiştir. Bu sonuç whiskerlerin manyetik alan uygulamaları için ideal malzemeler olduğunu göstermektedir.

4.7.2. $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen Whiskerlerin M-H ve $J_{c,mag}$ Sonuçları

Ga katkılanması ile elde edilen whiskerlerin 10, 20 ve 30 K sıcaklıklarında ve -5,+5 T manyetik alan aralıklarında elde edilen M-H grafiği Şekil 4.30.a’da verilmiştir. M-H eğrisi simetrik bir yapı göstermiştir. Sıfır alan manyetizasyon değeri 10 K’de 1095 emu/cm^3 olarak belirlenmiştir. Uygulanan alanın artırılması ile birlikte whiskerlerde manyetizasyon üstel olarak azalarak $\pm 5 \text{ T}$ değerlerinde en düşük değerine düşmüştür. Bu durum uygulanan alanın numune içine sızmasıyla ilgilidir.

Sıcaklığın artırılması ile sıfır alan manyetizasyonu azalmıştır. Bu sonuç vortekslerin hareketi ve dolayısıyla Lorentz kuvvetinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.30.a incelendiğinde 10, 20 ve 30 K sıcaklıklarda H_a değerleri sırasıyla 7.01×10^{-2} , 3.19×10^{-2} ve $0.19 \times 10^{-2} \text{ T}$ olarak belirlenmiştir. Bean formülü kullanılarak 10, 20 ve 30 K sıcaklıklarda hesaplanan $J_{c,mag}$ -H değişimi Şekil 4.30.b’de verilmiştir. Tablo 4.16’dan da görüleceği gibi uygulanan alan ile kritik akım azalmıştır. 10 K’de 0 T manyetik alan altında $J_{c,mag}$ $2.27 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ elde edilmiş ve manyetik alan artırılması ile 5 T’da $0.42 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ düşmüştür. Aynı zamanda ölçüm sıcaklığının artırılması ile de kritik akım yoğunluğu azalarak 30 K’de $0.81 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

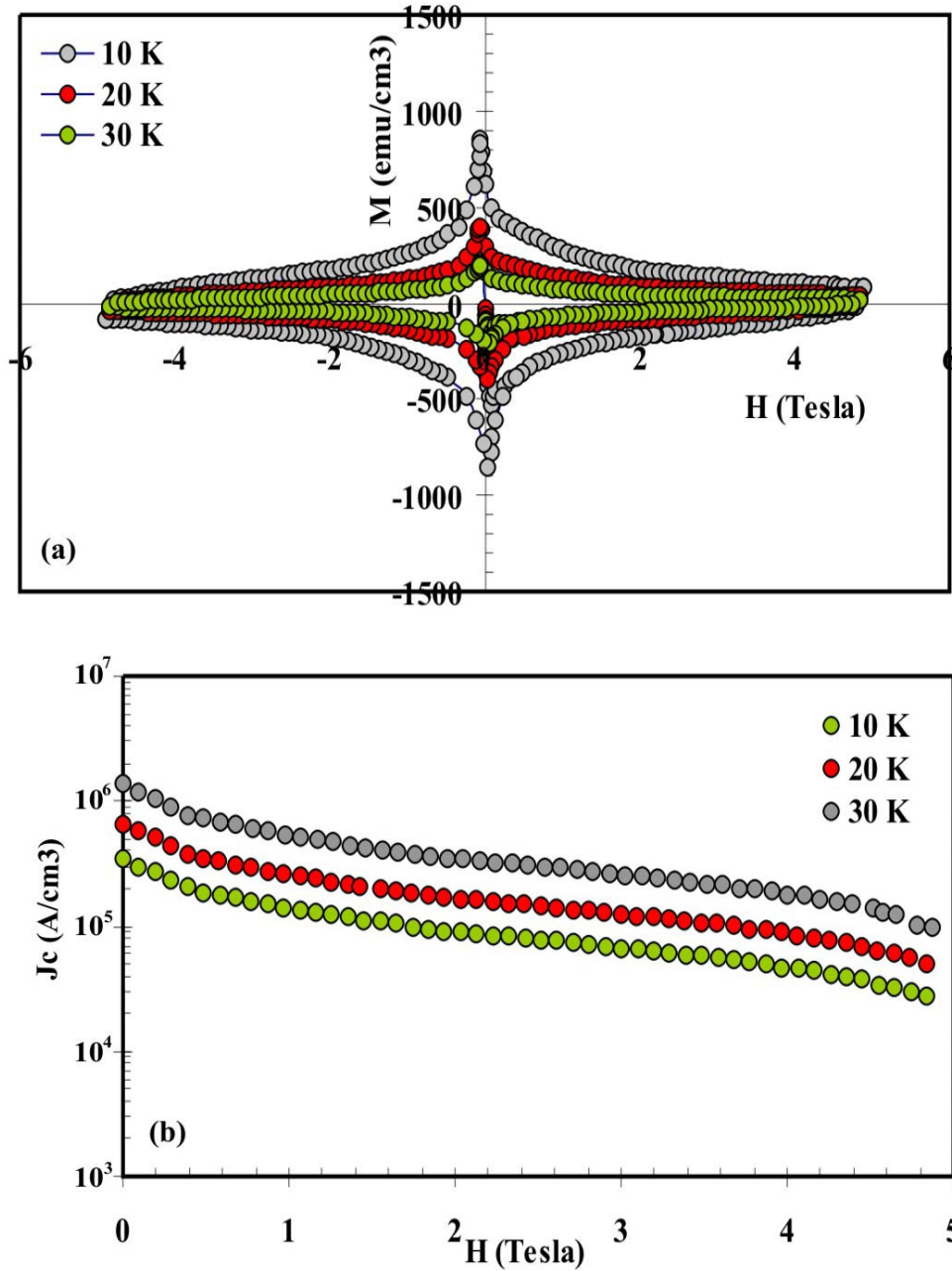


Şekil 4.30. $\text{Bi}_2(\text{Ga})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 10, 20 ve 30 K'de a) M - H ve b) $J_{c,\text{mag}}$ - H ölçüm sonuçları.

4.7.3. $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan Üretilen whiskerlerin M - H ve $J_{c,\text{mag}}$ Sonuçları

Sb katkılı kompozisyonundan elde edilen whiskerlerin M - H ölçüm sonuçları Şekil 4.31.a'da verilmiştir. Diğer katkılı kompozisyonlarda olduğu gibi M - H ölçüm sonuçları simetrik bir yapı göstermiştir. Bu durum süperiletken malzemelerin karakteristik bir özelliğidir. Uygulanana pozitif ve negatif manyetik alan ile numunede oluşan

manyetizasyon azalmıştır. 10 K'de sıfır alan manyetizasyon değeri 885 emu/cm³ olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artırılması ile bu değer azalmıştır. Şekil 4.31.a incelendiğinde 10, 20 ve 30 K sıcaklıklarda ölçülen H_a değerleri sırasıyla 6.99×10^{-2} , 2.67×10^{-2} ve 0.097×10^{-2} T olarak belirlenmiştir. Bu değerler numune içine vortekslerin sızması ile ilişkilidir.



Şekil 4.31. $\text{Bi}_2(\text{Sb})_1\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Kompozisyonundan üretilen whiskerlerin 10, 20 ve 30 K'de a) M - H ve b) $J_{c,mag}$ - H ölçüm sonuçları.

Sb katkılı numuneden elde edilen whiskerlerin $M-H$ eğrileri kullanılarak Bean formülü yardımı ile kritik akım yoğunluklarının sıcaklıkla değişimleri hesaplanarak Şekil 4.31.b’de verilmiştir. Tablo 4.16’den de görüldüğü gibi uygulanan alanın artırılması ile birlikte kritik akım azalmıştır. Bu durum Lorentz kuvvetine bağlı olarak tuzaklanan akı merkezlerinin manyetik alan uygulanması ile hareket etmesi ve termal uyarılmalardan kaynaklanmaktadır.

Yapılan katkılanmalara bağlı olarak elde edilen kritik akım değerlerinin değişimlerini incelediğimizde en iyi sonuçlar Bi katkılı numunede elde edilmiştir. Sb katkılı numune diğer katkılanmalara göre daha düşük manyetizasyon ve kritik akım yoğunluğuna sahiptir. Bu durum yapılan katkılanmanın whiskerlerde nano boyutlarda noktasal kusurlara sebep olarak, sıfır alan manyetizasyonunda ve manyetik alan uygulanması ile birlikte alanın numunenin içine sızmasını hızlandırdığı düşüncesi ile açıklanabilir. Diğer bir deyişle, Bi katkılı camdan üretilen whiskerler uygulanan alanın numune içine sızmasını daha engelleyerek hem daha yüksek manyetizasyona hem de yüksek kritik akım yoğunluğuna sebep olmuştur. Sb katkılanması ise diğer katkılara göre manyetik alanın numune içine sızmasını hızlandırarak kritik akımı azaltmıştır.

Tablo 4.16. Farklı katkılanmalara bağlı olarak üretilen whiskerlerin $J_{c\text{mag}}$ değerlerinin sıcaklık ve uygulanan alan ile değişimleri.

H(T)	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
T(K)	10						20						30					
K _{tk} x	Kritik akım yoğunluğu (A/cm ²)x10 ⁶																	
Bi	4.58	2.21	1.56	0.91	0.88	0.79	2.56	2.01	1.45	0.76	0.52	0.21	1.61	1.32	1.21	0.65	0.38	0.09
Ga	2.27	1.54	0.99	0.86	0.69	0.42	1.99	1.38	0.86	0.67	0.35	0.14	0,81	0.62	0.45	0.23	0.12	0.07
Sb	1.95	1.34	0.87	0.64	0.57	0.36	0.94	0.84	0.74	0.55	0.28	0.11	0.77	0,55	0.43	0.18	0.09	0.05

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

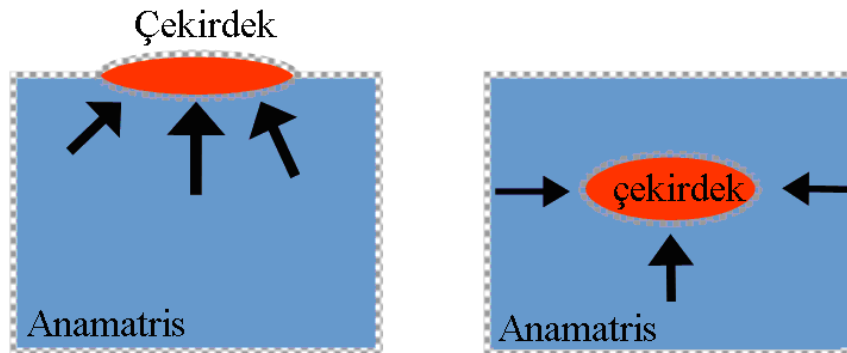
5.1. Tez Kapsamında Önerilen Whisker Büyüme Mekanizması

Bu bölümde hem literatür hem de deneysel çalışmalarımız boyunca elde edilen sonuçlar ışığında genel bir değerlendirme yapılmıştır. Whisker üretimi için daha önce literatürde mevcut yöntem olan “yüzeyden büyüme kısmi olarak modifiye edilerek kısmen farklı bir mekanizma önerilmiştir.

5.1.1. Yüzeyde Oluşum Öngörüsü

Sıvı faz içerisinde özkütlesi daha düşük bir katı faz oluşması durumunda bu katı faz sıvının yüzeyinde batmadan yüzebilir. Dolayısıyla kısmi erime noktasında bulunan kristal ya da faz dönüşümü sırasında oluşan yeni katı faz sıvı içinde batmadan yüzer. Bu durum batmazlık etkisi olarak isimlendirilir [140].

Kısmi erime sıcaklığında bulunan bir malzemede oluşan katı çekirdek için iki farklı durum söz konusudur, Şekil 5.1. Birincisi yeni oluşan çekirdek sıvı içerisinde ortaya çıkabilir ve bu katı çekirdek batmazlık etkisinden dolayı yüzeye hareket etmek ister. İkincisinde ise oluşan yeni çekirdek kısmi erimiş ana fazın yüzeyinde oluşmuştur ve kısmi erimeyle birlikte yüzeyde kalmaya devam edebilecektir. Bu durumda her iki çekirdek oluşumunda da whisker büyüme sıcaklığı malzemenin kısmi erime sıcaklığı civarında olduğu için oluşan katı çekirdekler yüzeyden itibaren büyümeye başlayacaklardır.



Şekil 5.1. Batmazlık etkisine bağlı olarak oluşan yeni çekirdeğin davranışı a) yüzeyde ve b) numune iç bölgesinde oluşan çekirdeğin şematik gösterimi.

Batmazlık etkisi yaklaşımına göre Bi-2212 kristal büyümesi ve yüksek sıcaklıklar da kısmi erimenin gözlenmesi “in-situ” orijinli bir durumdur. Bu teknik kullanılarak Hasabe vd. Bi-2212 tabakalarının kısmi erime sıcaklıklarında hazırlanan BSCCO numunelerinin ana matris yüzeyinde yüzdüğünü ileri sürmüşlerdir [231]. Yaptıkları çalışmada 870⁰C’den yavaşça soğutulan örneklerde oluşan Bi-2212 fazının taneciklerinin (grains) (00 ℓ) yönelimine sahip olduğunu bulmuşlardır. Bu durum ana matrisin yüzeyine yakın olan Bi-2212 taneciklerinin yüzeye paralel yöneldiğini göstermektedir. Bu nedenle, yönelmiş bir yapının (texture) oluşumu peritektik sıvı ile süperiletken kristal arasında yoğunluk farkından kaynaklandığı açıktır. Oldukça yoğun olan sıvı içerisinde oluşan Bi-2212 kristal tanecikleri hareket etme kabiliyetine sahiptir.

Bütün bu batmazlık etkisine ilaveten sıvı tarafından paralel eksen boyunca çekirdeğin yüzeyine bir basınç uygulanması da söz konusudur. Böylece çekirdek üzerine homojen bir basınç uygulanacağından dolayı sıkı paketlenmiş, yoğun ve yüzeysel açıdan düzgün bir kristal büyümesi olacaktır, Şekil 5.1 [141,142].

Burada ana matristeki iyonların sahip oldukları yüksek mobilité yüksek sıcaklıkta kısmi erimiş bölgeden çekirdeğe hızlı madde taşınmasına neden olacak ve böylece oluşan katı çekirdek ana matrise dik yönde büyüyecektir. Çekirdeklerin büyümesi esnasında kısmi erime sıcaklığındaki hızlı madde transferi ile sıvı fazın konsantrasyonu azalacak ve ana matris katılaşacaktır. Bu durum çekirdeklerden büyüyen taneciklerin boylarını etkileyecektir [143].

Isıl işlem sıcaklığının yükseltilmesi ile kısmi erimişlik seviyesi artırılabilir. Ancak, burada oluşan çekirdeğin bozunması söz konusu olduğu için ısıtma işlem sıcaklığı bir üst limite sahiptir.

Yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısıtma işlem sırasında kısmi erimişlik seviyesini artırmak için ve/veya işlem süresince sıvı fazın varlığının sürdürülebileceği katalizörler kullanılabilir. Bi-2212 whiskerlerin büyümesi üzerine yapılan araştırmalarda Al, Te ve Ga elementsel katkılamalarının üretilen malzemenin kısmi erime sıcaklıklarını aşağı çekerek ısıtma işlem sıcaklığında daha fazla erimenin sağladığı görülmüştür [144].

Batmazlık etkisi whisker büyümesi için oluşan ilk katı çekirdeklerin yüzeyden itibaren geliştiğini gösteren önemli bir göstergedir. Aynı zamanda oluşan çekirdeklerin sıvı içinde hareketleri katı faza göre daha kolay olduğundan, rasgele yönelmiş olan ilk

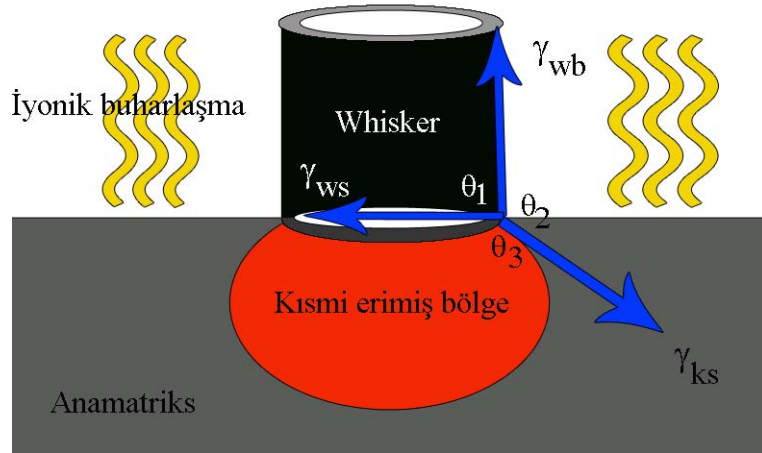
çekirdeklerin büyüme sırasında bir engelle karşılaştıklarında yönlerini değiştirmeleri daha kolay olacaktır. Başka bir deyişle oluşan çekirdeğin sıvı faz içerisinde hareket etmesi daha kolay olduğu için belirli bir yönde yönelmesi ve bu yönelime bağlı olarak büyümesi katı faz büyümesine göre çok daha kolay olacaktır.

5.1.2. Termodinamik Açıdan Whisker Oluşumu

Kristal oluşumu dikkate alındığında belirli bir sıcaklık ve basınç altında Gibbs serbest enerjisi minimum olmalıdır. Bu durumda $G(\gamma, p, T)$, γ yüzey/ara yüzey enerjisi, p basınç ve T mutlak sıcaklık olmak üzere kinetik açıdan kararlı bir durum için [142, 145];

$$G(p, T, \gamma) = E - TS + (p + p')V + \gamma A + K \quad 5.1$$

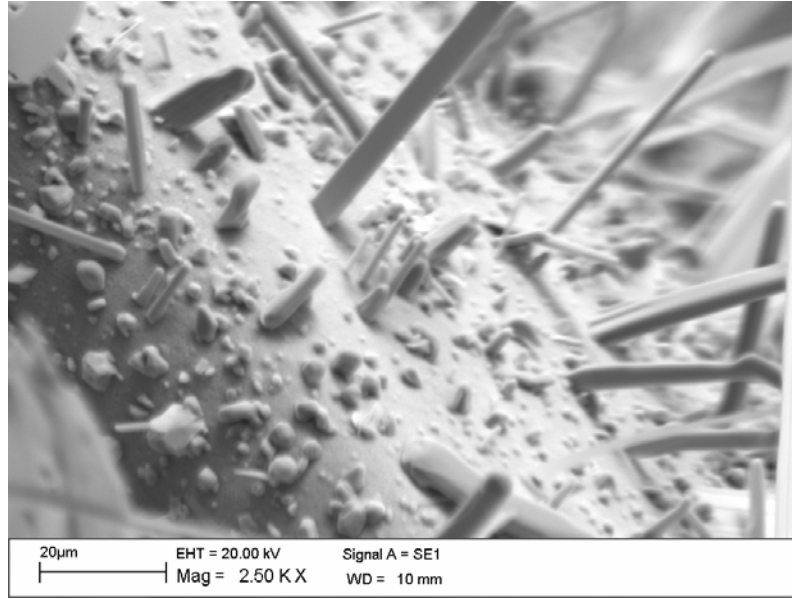
şeklinde ifade edilmektedir. Burada T ve p sıcaklık ve basınç, p' yüzeydeki değişime bağlı olarak iç basınç, A yüzey alanı, S entropi V hacim ve K diğer terimlerdir. Diğer terimler kusur, çatlak gibi yapılaşmalardan gelen katkıları içermektedir.



Şekil 5.2. Whisker büyümesi için ön görülen şematik gösterim.

Whisker büyümesi üzerine yapılan çalışmalarda genelde genişlik ve boy farklılıkları oluşsa da problemi basitleştirmek için whiskerin tel şeklinde silindirik yapıda oluştuğunu düşünülmektedir, Şekil 5.2. Tez kapsamındaki öngörümüzde uygulanan ısıtıl işlemin kısmi erime sıcaklığı civarında olduğu düşünülüp şekilde gösterildiği gibi ana matriste bir erime olacağı ve yüksek sıcaklıkta ısıtıl işlem yapılmasından dolayı yüzeyin hemen üstünde bir iyonik buhar basıncı oluşacaktır.

Bu durumda whisker iki silindirik ve iki tane de düzlemsel ara yüzeye sahip olmalıdır. Yüzey/hacim oranı whiskerlerde büyük olduğu için bulk kristal enerjisi whiskerin yönelimden bağımsız olacaktır yani whiskerin sahip olduğu toplam enerji yönelimi etkilemeyecektir. Bu durumda yüzey ve ara yüzey enerjilerinin ayrı ayrı düşünülmesi gerekir. Nano/mikro boyuttaki kristaller için oluşan taneciklerin silindirik kenar yüzeyleri düşük enerjili yüzeylerdir. Silindir şeklinde oluştuğu düşünülen taneciklerin silindirin çapı boyunca büyümesi (tabana paralel) tabana dik eksen boyunca büyümesine göre daha kolay ve hızlıdır. Bu durum deneysel olarak Şekil 5.3’de gözlenmiştir.



Şekil 5.3. Silindirik şekilde oluşan whiskerler

Sıcaklık ve basıncın sabit tutulduğu ve dislokasyonların olmadığı bir durum için whisker büyümesi esnasındaki serbest enerji değişimi sadece yüzey/ara yüzey enerji değişiminden kaynaklanmaktadır. Bu durumda whiskerlerde serbest enerji [145];

$$F = \sum A\gamma_s + E_e \quad 5.2$$

ile verilmektedir. Burada $A\gamma_s$ ve E_e sırası ile yüzey/arayüzey enerjileri ve köşe/adım (edge/step) enerjisidir. Temel bir yaklaşım olarak silindirik bir şekillenim de E_e sabit olarak düşünülür. Bu yüzden serbest enerji değişimi göz önüne alındığında sadece yüzey ve arayüzey enerjilerinin dikkate alınması gerekir. Aynı zamanda yüzey/ara yüzey enerjileri whisker büyüme yönünü de belirleyen ana parametrelerden biridir.

Belirli sabit hacme sahip bir tanecik dikkate alındığında oluşan tanecikler toplam yüzey/ara yüzey enerjisini minimum yapacak şekilde büyürler. r yarıçaplı ve l uzunluğundaki bir whiskerin toplam yüzey/ara yüzey enerjisi [145];

$$F = 2\pi l\gamma_{kb1} + \pi r^2\gamma_{sk} + \pi r^2\gamma_{kb2} \quad 5.3$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada γ_{kb1} katı-buhar (silindir kenarı) ara yüzey enerjisi, γ_{sk} sıvı-katı ara yüzey enerjisi ve γ_{kb2} ise katı-buhar (whisker tepesi) ara yüzey (yada yüzey) enerjisidir. Genel olarak whiskerler göz önüne alındığında γ_{kb2} diğer yüzey/ara yüzey enerjileri ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir seviyededir. f ifadesi whisker hacmine oranlanacak olursa;

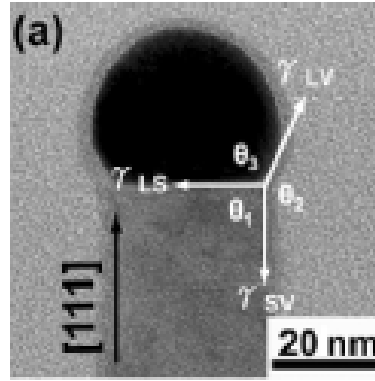
$$f = \frac{2\gamma_{kb}}{r} + \frac{\gamma_{ls}}{l} \quad 5.4$$

ifadesi elde edilir. Örnek olarak ZnSe nano-whiskerleri (nano-telleri) alınırsa, $\gamma(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ yönelimi baz alınarak normalize edilen ZnSe(111), (100), (311) ve (110) ara yüzeylerinin enerjileri sırası ile 1.18, 1.10, 1.16 ve 1.19 J/m² olarak elde edilmiştir [103]. Burada yüzey enerjilerinin $\gamma(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) < \gamma(100) < \gamma(311) < \gamma(110)$ şeklinde olduğu bulunmuştur. Bu yüzey enerjilerinin tam değeri $\gamma(\bar{1}\bar{1}\bar{1})=0.563$ J/m² değeri kullanılarak hesaplanabilmektedir [146].

γ_{sk} ara yüzey enerjisi ise Young-Dupre denklemi kullanılarak bulunur [147];

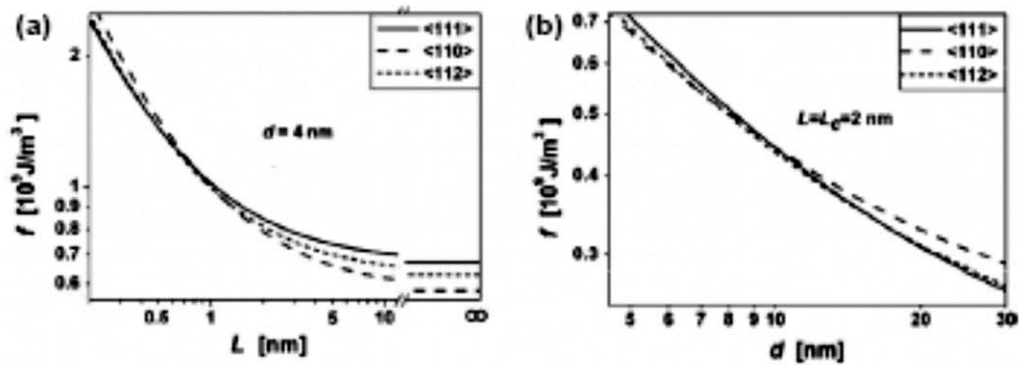
$$\frac{\gamma_{sb}}{\sin \theta_1} = \frac{\gamma_{sk}}{\sin \theta_2} = \frac{\gamma_{kb}}{\sin \theta_3} \quad 5.5$$

burada denge durumundaki yüzey ve ara yüzey enerjileri göz önüne alınmıştır. θ_1 , θ_2 ve θ_3 Öngörümüze göre Şekil 5.4’de verilen kontak açılarıdır. $\gamma(\bar{1}\bar{1}\bar{1})=0.563 \text{ J/m}^2$ olduğu için γ_{sk} ve γ_{sb} sırası ile 0.33 ve 0.58 J/m^2 ’ye eşittir. (110) yönelimine sahip nano-tel yada whiskerler için bir tane (111) ve iki tane (100) yüzeyi vardır [148].



Şekil 5.4. Büyüyen whiskerin uç kısmında oluşan yapıdaki açısal değerler [147].

Wulf’a göre yüzeyler homojen değildir ve enerjileri eşit alınamaz bunun yerine $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})/(111)$ yüzeylerinin ortalama enerjisi ile yüzeyler eş enerjili kabul edilebilmektedir [147]. Örnek olarak ZnSe nanotellerin tahmin edilen yüzey/ara yüzey enerjileri Şekil 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5.5. ZnSe için hesaplanan yüzey enerjilerinin çapa ve uzunluğa göre değişimi [147].

Şekil 5.2 yardımıyla Young-Dupre denklemi tekrar düzenlendiğinde [148];

$$\frac{\gamma_{skl}}{\sin \theta_1} = \frac{\gamma_{sk}}{\sin \theta_2} = \frac{\gamma_{kb}}{\sin \theta_3} \quad 5.6$$

elde edilir. Silindirik bir büyüme için yüzey/ara yüzey enerjisi;

$$F = 2\pi l \gamma_{kb} + \pi r^2 \gamma_{sk} + \pi r^2 \gamma_{kb} \quad 5.7$$

olur. Birim hacimdeki yüzey/ara yüzey enerjisi ise;

$$f = \frac{\gamma_{kb}}{r} + \frac{\gamma_{sk}}{l} + \frac{\gamma_{kb}}{l} \quad 5.8$$

şeklindedir. Denklem 5.6 kullanılarak;

$$\gamma_{sk} = \frac{\gamma_{kb} \sin \theta_2}{\sin \theta_3} \quad 5.9$$

bulunur. Denklem 5.9, Denklem 5.8’de yerine yazılırsa birim hacim başına yüzey/ara yüzey enerjisi;

$$f = \frac{\gamma_{kb}}{r} + \frac{\gamma_{kb} \sin \theta_2}{l \sin \theta_3} + \frac{\gamma_{kb}}{l} \quad 5.10$$

şeklinde elde edilir. Bu da düzenlenirse;

$$f = \gamma_{kb} \left(\frac{1}{r} + \frac{\sin \theta_2 + \sin \theta_3}{l \sin \theta_3} \right) \quad 5.11$$

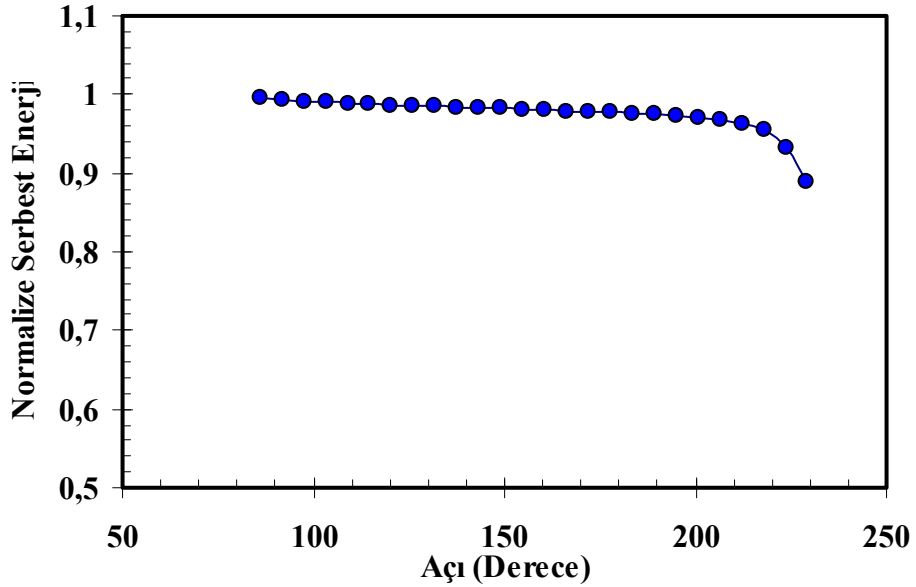
olduğu bulunur. Şekil 5.3 incelendiğinde θ_2 ve θ_3 arasındaki ilişkinin $\theta_2 + \theta_3 = 270^\circ$ olduğu görülebilir. Bu ilişki Denklem 5.11’de büyüme yönleri dikkate alındığında;

$$f(00l) = \gamma_{kb}(00l) \left(\frac{1}{r} + \frac{\sin \theta_2 + \sin(270 - \theta_2)}{l \sin(270 - \theta_2)} \right) \quad 5.12$$

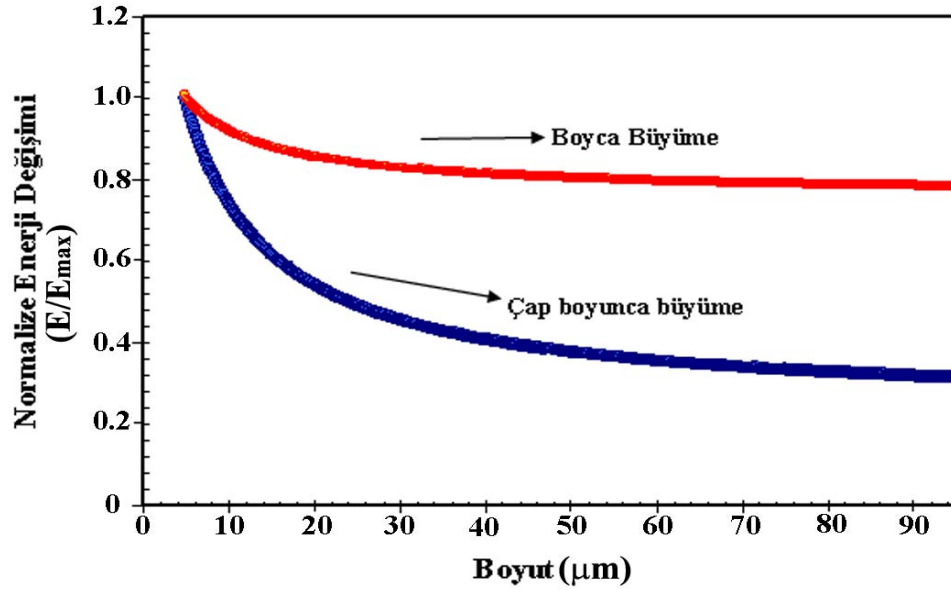
şeklinde elde edilir. Bu bağlamda hesapladığımız yüzey/ara yüzey enerjisinin açığa bağımlılığı incelendiğinde $90-220^\circ$ arası θ_2 ’nin değişimi yaklaşık sabittir, Şekil 5.6. Şekil

5.3 ile birlikte düşünülüğünde erimiş bölgenin genişliğinin yüzey boyunca olması ile kısmen baloncuk şeklinde olması arasında enerji olarak büyük bir farklılık yoktur. Açısal değişim düşünülüğünde θ_2 'nin 220 dereceden yüksek değerlerinde ise enerjinin düştüğü gözlenmiştir. Şekil 5.2'den bu durum whiskerin hemen altında çok küçük bir erimiş bölgenin varlığını işaret etmektedir. Ancak, yapılan çalışmalarda görülmüştür ki whisker büyüme sıcaklığı yapı içerisinde büyük bir miktarda erimiş bölgelere neden olmaktadır. Erimiş bölgenin whiskerin hemen altında bir pota (crucible) şeklinde oluşması ve genel kısmi erimiş bölgenin oluşması arasında bir farklılık olmamaktadır.

Denklem 5.12'de yüzey/ara yüzey enerjisinin silindiriksel yapı için whisker boyu l ve çapı r 'ye bağlı olarak değişiminin hesaplanan değerleri Şekil 5.7'da verilmiştir. Görüldüğü gibi her iki Şekilde de kritik bir çap ve uzunluk değerinden sonra kararlı olarak yüzey/ara yüzey enerjisinin yaklaşık sabit kaldığı görülmüştür.



Şekil 5.6. Yüzey ara yüzey enerjisinin θ_2 'ye bağlı olarak hesaplanan değişimi.



Şekil 5.7. Denklem 5.12 kullanılarak hesaplanan yüzey/ara yüzey enerjisinin r , çapa ve l , uzunluğa bağlı olarak değişimi.

Yapılan hesaplamalarda whisker şeklinde büyüyen kristallerde çap boyunca büyümenin, çapa dik eksen boyunca büyümeye göre çok daha kararlı ve daha kolay oluşabileceği görülmüştür. Bu duruma göre whisker büyümesi tabaka şeklindeki bir büyümeye kıyaslandığında daha yüksek enerji gerektiren bir durum olarak ortaya çıkmaktadır.

Genel olarak, düşünüldüğünde whiskerlerin her koşulda (ısıtım işlemi, atmosfer...) büyümediği bilinmektedir. Whiskerlerin büyümesi normal bir durum olarak değil büyüme için gerekli minimum enerji sağlandığında olmaktadır. Isıtım işlemi sıcaklığı belirli bir üst sıcaklık limitini geçemez. Aksi takdirde oluşan katı çekirdek deformasyona uğrayabilmektedir. Katı çekirdeğin deforme olmasını önlemek için yapıya katalizör eklenmesi gerekir. Genelde literatürde bu konuda Al_2O_3 , BiO_3 , TeO gibi katkılamalar yapılarak whisker oluşumunun arttığı gözlenmiştir.

Bizim önerimize göre gerekli minimum iç enerji üretim şekli içerisinde de sağlanabilir. Katıhal reaksiyon, sol-gel ve cam-seramik yöntemleri gibi farklı üretim teknikleri araştırıldığında cam seramik yöntemi kullanılarak elde edilen cam malzemelerin diğer üretim tekniklerine göre daha yüksek enerjili bir durumda olduğu ve en iyi whiskerlerin bu üretim tekniğinde gerçekleştiği görülmüştür. Çünkü cam üretimi sırasında

eriyik ani soğutulduğundan ortaya çıkan stresten dolayı numune içinde fazladan iç enerji depolanmakta ve bu enerji de whisker büyümesi için gerekli enerjiyi sağlamaktadır.

Ancak bizim düşüncemize göre daha uzun whiskerlerin büyütülmesi yeni katalizörler bulunarak ve büyüme için daha yüksek iç enerji sağlanarak gerçekleştirilebilir. Bu konuda dünyadaki farklı araştırma grupları araştırmalarına halen devam etmektedirler.

5.1.3. Whisker Yönelimi

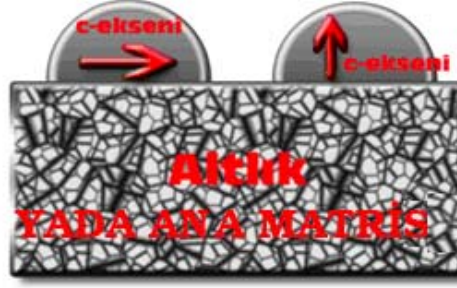
Yakın zamanlarda anizotropik kristal büyümesini baz alan dokulanma (texture) gelişim mekanizması geliştirilmiştir. Bu mekanizmaya göre yapıdaki küçük tanecik (grains) büyümeleri esnasında Bi-2212 taneciklerin rasgele yönelmelerini engelleyerek belirli bir doğrultuda yönelmelerine sebep olmaktadır. Bu durum özellikle bazı Bi-2212 taneciklerinin büyümesini durdurabilmekte veya büyüme yönünü değiştirebilmektedir [149].

Yapılan çalışmalarda Bi-2212 taneciklerinde kristal anizotropisinden dolayı *ab*-ekseninde büyümenin, *c*-eksenine göre daha kolay olduğu bulunmuştur. Bi-2212 yapısında *ab*- ve *c*-eksenlerinin kristal parametreleri 5.1 ve 30.6 Å olduğu göz önüne alınırsa *ab*-ekseni boyunca büyümenin daha kolay olacağı görülebilir [150].

Tez kapsamında yaptığımız önermeye göre bir taneciğin büyümesi sırasında büyümeyi engelleyici herhangi bir fiziksel durumla karşılaşıldığında, *c*-ekseni yönünde kristal büyümesi *ab*-ekseninden çok daha yavaş olduğu için bu tanecikte büyüme yönünde bir bükülme meydana gelebilmektedir. Bu şekilde *c*-ekseni boyunca büyüme yavaş olacağından tanecikler *ab*-ekseni boyunca genişleyeceklerdir [149-151].

Bizim düşüncemize göre taneciklerin büyümesi esnasında kısmi erime sıcaklığında iki özel durum vardır. Bunlar ilk oluşan çekirdeğin ana matrise (*c*-eksenine) paralel ve dik olması durumlarıdır, Şekil 5.8. Düşük sıcaklıklarda yüzeyde katı bir çekirdek oluştuğunda ve sıcaklık artırıldığında oluşan sıvı faz içinde batmazlık etkisinden dolayı yüzen, belirli bir yönde yönlenmiş olan taneciklerin *a*-ekseninin ana matrisin yüzeyine paralel olduğunu kabul edelim. Bu durumda ana matris yüzeyinde oluşan çekirdekte *c*-ekseni boyunca büyüme, *ab*-eksenine göre daha yavaş olacağı için tanecik whisker şeklinde büyüyecektir. Diğer durumda ise yüksek yönelime sahip bir malzeme (high textured materials) oluşumudur.

Seçilen bu iki özel durumun dışında diğer bir olasılık ise ilk oluşan çekirdeğin ana matrise göre rasgele bir yönelime sahip olmasıdır ki bu şartlarda farklı yönelime sahip (polikristal) bir malzeme elde edilir [149-152].

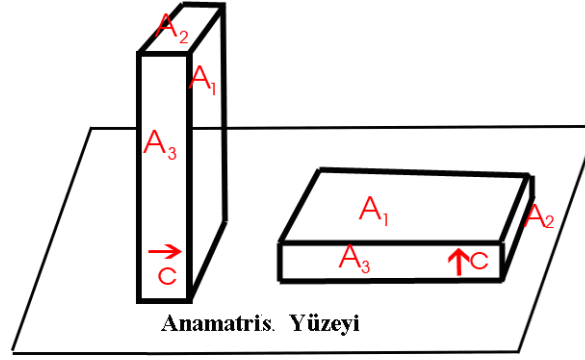


Şekil 5.8. *c-ekseni yönelimine sahip Bi-2212 kristallerinin heterojen çekirdeklenmesi.*

İlk oluşan çekirdeğin ana matrise göre yönelimi dikkate alınarak iki farklı yönelim için olabilecek kristal büyüme yönleri Şekil 5.9’de verilmiştir. Şekil 5.9 iki farklı büyüme yönü için yüzey/ara yüzey bölgelerini göstermekte olup her iki durum içinde oluşan kristalin yüzeyde ve çok küçük bir miktarının Peritektik sıvısı içinde olduğu düşünülmektedir. Diğer bir deyişle hazırlanan malzemelerin ısıtılma sıcaklığı kısmi erime noktası civarındadır. Bu durumda her iki tip tanelerin oluşumu için yüzey enerjileri arasındaki eşitsizlik [151];

$$\begin{aligned} A_1 \gamma_{\frac{Bi}{s}}(c) + 2A_2 \gamma_{\frac{Bi}{l}}(ab) + 2A_3 \gamma_{\frac{Bi}{l}}(ab) + A_1 \gamma_{\frac{Bi}{l}}(c) \\ < A_1 \gamma_{\frac{Bi}{l}}(c) + A_2 \gamma_{\frac{Bi}{s}}(ab) + A_2 \gamma_{\frac{Bi}{l}}(ab) + 2A_3 \gamma_{\frac{Bi}{l}}(ab) \end{aligned} \quad 5.13$$

ile verilmektedir. Burada c , c -eksenini, ab ise ab -eksenini göstermektedir. $\gamma_{Bi/s(c)}(c)$ - BSCCO yüzeyi ile yabancı katı yüzey arasındaki birim alan başına ara yüzey gerilimi, $\gamma_{Bi/l(c)}$ peritektik sıvı ve kristalin c -ekseni arasındaki ara yüzey gerilimi, $\gamma_{Bi/l(ab)}$ peritektik sıvı ve ab - kristal yüzeyi arasındaki ara yüzey gerilimi, $\gamma_{Bi/s(ab)}(ab)$ -BSCCO yüzeyi ile yabancı katı yüzey arasındaki birim alan başına ara yüzey gerilimi ve A_1 ve A_2 sırasıyla ara yüzey alanlarıdır [151].



Şekil 5.9. Ana matrise paralel ve dik c -kristal eksenine ile Bi-2212 çekirdeğin anizotropik kristal büyümesi [151].

Denklem 5.13'den herhangi bir yüzeyle temas etmeyen yüzeyler temas edenlere göre daha yüksek enerjiye sahip olacaktır. Bununla birlikte, kristal anizotropisi de dikkate alınarak bir kıyaslama yapıldığında ana matrise dik büyümenin daha yüksek enerji gerektirdiği ortaya çıkmaktadır.

A_2 ve A_3 yüzey alanları arasındaki değişim tabaka şeklindeki kristallerin büyümesi esnasında Denklem 5.13'de herhangi bir değişime sebep olmaz. Denklem 5.13'e göre oluşan taneciklerin ana matrise dik şekilde büyümesi, paralel şekilde büyümesine göre daha büyük serbest enerji gerektirmektedir. Yüksek yönelime sahip ana matris yüzeyine paralel kristallerin büyümesi whisker büyümesine göre daha düşük bir enerji gerektirir.

Denklem 5.13'de her iki tarafta bulunan benzer ifadeleri sadeleştirildiğinde

$$A_1 \gamma_{\frac{Bi}{s}}(c) + A_2 \gamma_{\frac{Bi}{l}}(ab) < A_1 \gamma_{\frac{Bi}{l}}(c) + A_2 \gamma_{\frac{Bi}{s}}(ab) \quad 5.14$$

elde edilir. Buradaki terimler Denklem 5.13'deki terimlerle aynıdır. Denklem 5.14'de ana matris yüzeyine paralel büyüyen süperiletken kristaller için c -ekseni ile ana matris arasındaki toplam ara yüzey enerjisi ve süperiletken ab -ekseni ile sıvı arasındaki ara yüzey enerjisi toplamının, ab -yüzeyi ile altlık arasındaki enerjinin toplamı ve peritektik sıvı ile süperiletken kristalin c -ekseni arasındaki ara yüzey enerjisinin toplamından az olması gerekir. c - ve ab - eksenlerinde büyüme oranlarındaki anizotropiden dolayı kristal büyümesi süperiletken Bi-2212 kristallerinde tabakalar şeklinde gelişir. Burada yaklaşık en/boy oranı

10-30 arasındadır. Yani taneciklerin büyümesi sırasında c -ekseni ab - eksenlerine göre 3 kat daha yavaş büyüyecektir. Bu yüzden, $A_1 \gg A_2$ kabullenimini yapıldığında Denklem 5.14 aşağıdaki formatta elde edilir [151];

$$\gamma_{\frac{Bi}{s}}(c) < \gamma_{\frac{Bi}{l}}(c) \quad 5.15$$

Denklem 5.15'deki eşitsizlik bir yüzey ile c -eksenin temas etmesi durumunda süperiletken kristalin enerjisinin minimum olacağını gösterir. Buradaki yüzeyler serbest yüzeyler, BSCCO tabakalar, boşluklar, ikincil (safsızlık) fazlar, altlıklar gibi BSCCO kristallerin temas ettiği herhangi bir yüzey olabilir [151].

Ana matris ile c -ekseninin temas etmesi Bi-2212 kristallerinin ara yüzey enerjisini minimum yapar. Bu durum ana matris ya da safsızlık ile c -ekseninin temas etmesi durumu için de benzerdir. Genelde yabancı bir yüzeyde çekirdeklenen BSCCO kristalleri ana matris içinde c -ekseni boyunca yönelebilir. Çekirdeklenen yüzeye c -ekseninin dik olması durumu daha büyük bir olasılık olmasına rağmen, kristal büyümesi ara yüzeye paralel olmayı sürdürür ve böylece toplam ara yüzey enerjisi minimum kalmaya devam eder [151].

Whisker büyümesi durumunda çevrede oluşan diğer taneciklere dik büyüyen whiskerin c -ekseni ile diğer büyüyen tanecikler temas ederek whisker oluşumunda gerekli enerjiyi minimum yapma eğilimi gösterir. Sonuç olarak başka tipten çekirdeklenmelerin olmadığı durumda ana matris ile paralel yönelmiş kristaller yüzeyden içeriye doğru yayılacaklar ve yüksek yöneleme sahip bir durum oluşturacaklardır.

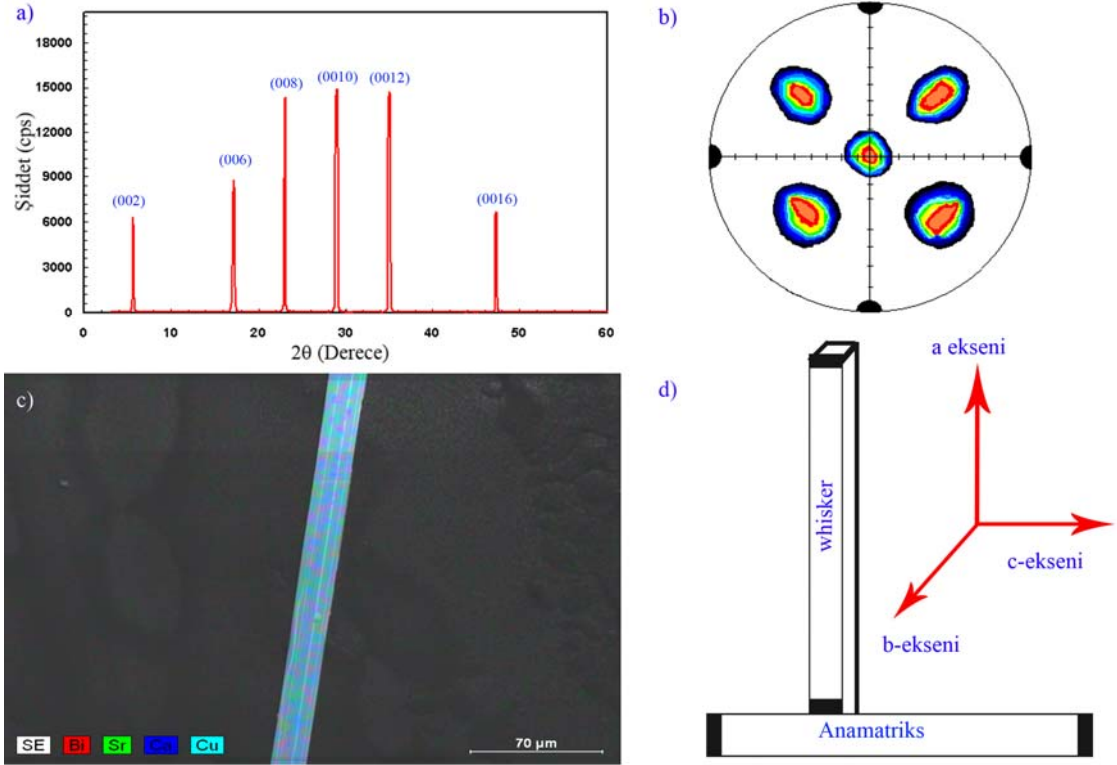
Yüksek sıcaklıkta kristal büyütme işleminin ilk evrelerini dikkate alalım. Peritektik sıvıdaki tek kristal Bi-2212 $k_B T$ enerjisi ile orantılı termal dalgalanmalara maruz kalır. Peritektik sıvı ve Bi-2212 kristalleri arasındaki yoğunluk farkı, süperiletken kristaldeki yüzey yükünün varlığı ve sıvının akış hızı gibi fiziksel olaylar süperiletken kristallerin hareketliliğini (mobilitelerini) artırır. Sonuç olarak, önerimizde peritektik sıvıdaki kristal büyümesi bir hareket olarak düşünülmektedir. Bu savımız iki farklı deney ile desteklenmektedir. Bunların birincisinde manyetik alan altında eritilen örneklerin ilk kristal büyümesi belirli bir yön boyunca süperiletken kristallerin dönüşümünü sergilemektedir. İkinci olarak yüksek sıcaklık optik mikroskop “in-situ” gözlemlerinden serbest yüzeyde Bi-2212 kristallerin yüzmesinin bulunmasıdır [153].

Sıvı içinde yüzen iki Bi-2212 kristalinin birbiri ile temasını göz önüne alalım. Bi-2212 kristalleri arasında enerji olarak baskın temas, c -düzlem yüzeyleri arasında olanıdır. Sonuç olarak, Bi-2212 kristalleri c -eksenleri birbirlerine paralel olana kadar döneceklerdir. Bu yüzden çok yavaş soğutma gibi homojen çekirdeklenmenin olduğu durumlarda bile süperiletken kristallerin, yönlenmiş taneler kümeler ya da koloniler oluşturduğunu yorumlarız. Bu koloniler daha az hareketli olduğunda, ilave bir eylemsizlik etkisi ve sıvının bir miktarının zamanla kristalleşmesi gibi diğer olaylar sıvının miktarını azaltır. Sonuç olarak, koloniden sıvı kaybolmasından dolayı Bi-2212 kristaller hareket edemeyecek ve yönelimlerini kaybetmeden birbirleri ile denge konumu etrafında çarpışacaklardır. Bu durum bir düzlemsel zorlamanın olmadığı durumda tanelerin lokal olarak kısmi bir şekilde yönlenmesine sebep olacaktır fakat farklı yönetime sahip koloniler arasında çarpışmaların sonucu olarak uzun mesafe düzeni oluşmayacaktır. Yapılan deneysel çalışmalarda birçok araştırmacı tarafından taneciklerin bu hareketi yaptıkları gözlenmiştir [154, 155]. Yani eğer büyüme c -eksenine paralel ise minimum enerji durumu için tanecikler c -eksenleri boyunca birbirlerine temas ederek içinde bulundukları sıvı belirli bir viskozite değerine düşünceye kadar yönlenecektir. Eğer ilk yönelim c -eksenine göre dik ise whiskerlerin ve oluşan diğer taneciklerin c -eksenleri birbirlerine temas edecek şekilde yönlendirilir. Ana matrisle dik büyüme daha fazla enerji gerektirdiğinden dolayı daha düşük bir ihtimalle gerçekleşecek ve sistemin enerjisi belirli bir kritik değer altına düştükten sonra büyüme duracak ve diğer türden yapılaşmalar (yapraksı) meydana gelecektir.

Uzun mesafe düzeni kalın film ve şeritler gibi düzlemsel zorlamaların olduğu durumlarda elde edilebilir. Bu koşullarda süperiletken kristaller c -ekseninin ana matris yüzeyine paralel olması ile tercihli yönde büyüyeceklerdir. Ana matris ile aynı yönde yönelen tanecikler komşu taneciklerin c -ekseni boyunca yönlenmesine neden olabilir. Bu durumda süperiletken kristallerin yönelimi oksit film boyunca yayılabilir. Taneciklerin yöneliminde serbest yüzeyler ya da altlık etkisi yüzeyden olan mesafeyi azaltacaktır. Bu durumda daha kalın filmlerde daha az yönelim gösterecektir.

Örnek kalınlığına ek olarak soğutma hızı eriyikten elde edilen malzemelerin yüksek yönelim özelliği göstermesinde oldukça etkilidir. Bu koşul baz alındığında, yanlış yönlenmiş iki kristal düzlemsel yüzeyleri boyunca yapışır yada temas ederlerse c -ekseni boyunca yönlenebilirler. Gerçi yapıdaki sıvı faz miktarı az olduğunda süperiletken

kristallerin dönmesi katı tarafından engel olunacak ve sonuçta kristal yönelimi azalacaktır. Yapılan çalışmalarda sıvı fazdan katı faza doğru soğutma hızı ne kadar az olursa taneciklerin yönelmesi o kadar fazla olacaktır. Soğutma hızı yüksek olduğunda ise tanecikler yönelim için sıvı faz içerisinde yeterli zaman harcamayarak kristal yönelimini azaltacaklardır [156].



Şekil 5.10. Whiskerlerden elde edilen a) XRD deseni, b) kutup şekli, c) SEM fotoğrafı ve d) şematik olarak whisker eksenleri.

Üretilen whiskerlerin XRD ve X-ışını kutup şekli (pole figure, XRPF) analizlerinin yapılması BSCCO whiskerlerin *c*-ekseni boyunca yönelip *ab*-ekseni boyunca büyüdüğünü göstermek oldukça önemlidir. Şekil 5.10.a'da üretilen whiskerlere ait XRD deseni incelendiğinde kırınım veren düzlemlerin sadece *c*-eksenine ait düzlemlerden olması malzemenin *c*-ekseni boyunca yönlendiğini gösterir. Bi katkılı whiskerlerin 0010 düzlemine ait XRPF deseni Şekil 5.10.b de verilmiştir. Görüldüğü gibi her bir çeyrek dairede ve merkezde yoğunlaşmış desenler malzemenin tetragonal simetride ve *c*-ekseni

boyunca yönlendiğini göstermektedir. Şekil 5.10.c’de ise üretilen whiskerlerden birine ait SEM-noktasal haritalama (dot-mapping) sonucu gösterilmektedir. XRD ve XRPD analizleri ile birlikte düşünüldüğünde whiskerin *ab*-ekseni boyunca büyüdüğünü ve yüzeyinin *c*-ekseni boyunca olduğunu görülmüştür. Elde edilen analizler sonucu şematik olarak whisker büyümesi Şekil 5.10.d’de verilmiştir. Bu durum ise yukarıda yaptığımız açıklamaları deneysel olarak da desteklemiş olmaktadır.

5.1.4. Whisker Büyümesi

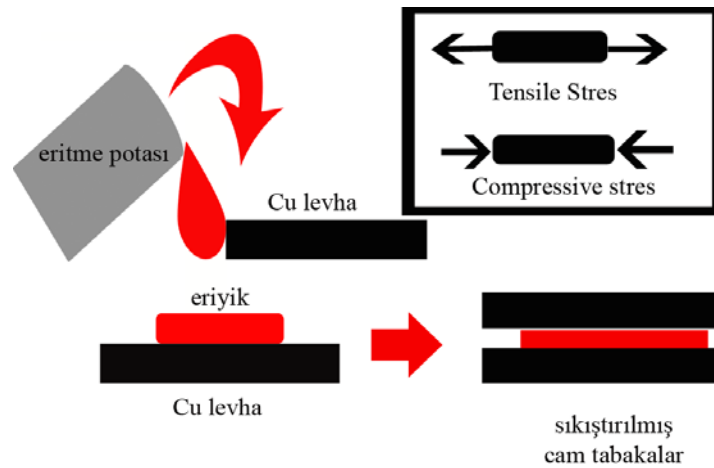
Whiskerlerin büyüme mekanizmasının anlaşılması için cam formunda üretilen tabakalar farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutularak yüzeysel değişimi incelenmiştir. 400 ve 900°C sıcaklıkları arasında 40 saat ısıtılma tabi tutulan cam malzemenin mikro yapısal ve faz analizlerinin incelemesi sonucunda whisker büyümesi için ilk çekirdeklenmenin yüzeyde olduğu gözlenmiştir.

Şekil 5.11’da cam üretimi sırasında uygulanan işlemler şematik olarak gösterilmektedir. Eriyik bakır levhalar arasına dökülüp sıkıştırıldığında eriyiğe uygulanan baskı sıkıştırıcı (compressive) stres olarak isimlendirilmektedir. Gerilim (tensile) stres ise numunelere çekme gerilimi uygulanmasıyla oluşur ve cam oluşumu sırasında bu tür bir stres oluşmaz. Oluşan baskı (compressive) stresi sistem içinde ekstra bir enerji birikmesine neden olur. Uygulanan stres sonucu sıkışan atomlar ısıtılma uygulanmasıyla hareketli duruma geçerler. Bu durum ise kristalleşmede iyonik difüzyonun daha hızlı gerçekleşmesine neden olur.

BSCCO sisteminde üretilen cam ani soğutmadan ve bakır levhalar arasında sıkıştırılmasından dolayı yapı içerisinde bir strese neden olur. Whisker oluşumu için gerekli minimum enerji değerini sağlamak için oluşan stres önemli bir role sahiptir. Literatürde whisker oluşumunu açıklamak için stres gerekli olduğundan bahsedilmiş ve özellikle metalik whiskerlerde oluşum tamamen strese dayandırılmıştır [157]. Önceki kısımda açıklandığı gibi whisker oluşumu için belirli bir minimum enerji gereklidir. Stresin görevi bu enerji bariyerini aşmada gerekli eksik enerjiyi olduğu düşünülmektedir. Bu konuda farklı whisker büyütme teknikleri üzerine yapılan çalışmalarda whiskerlerin cam-seramik yöntemi ile daha uzun büyüdükleri gözlenmiştir.

Whisker büyümesine stres etkisini araştırmak için camlar aynı zamanda toz haline getirilerek whisker büyümesi incelendiğinde ise boyutlarında bir azalma olduğu gözlenmiştir. Yapı içerisine stres ile birlikte depolanan enerji öğütülme sırasında serbest bırakılmaktadır ve böylece matrisin sahip olduğu iç enerji değeri azalmaktadır. Bu nedenle, öğütme işleminin whisker büyümesinde negatif bir etkisi olduğu bulunmuştur. Diğer taraftan katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak whisker üretme çalışmalarında whiskerlerin ya hiç büyümediği ya da mikron boyutlarında büyüdüğü gözlenmiştir. Whisker büyümesinde stresten kaynaklanan enerjinin büyük bir role sahip olduğu açıktır. Cam üretimi sırasında oluşan stres yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemi ile numunede bir hacimsel genişlemeye neden olabilir. Bu durum oluşan whiskerleri yüzeyin dışına doğru itmekte ve dolayısıyla itici bir kuvvet oluşturmaktadır. Sonuç olarak stres whisker oluşumunda önemli parametrelerden birisi olarak ortaya çıkmaktadır.

Üretilen cam malzemelerin yüzeysel değişimlerinin incelenmesi de whisker büyümesinin anlaşılması için oldukça önemlidir. Uygulanan ısıtılma işleminin çekirdeklenme ve whisker büyümesi üzerine etkisine ait SEM fotoğrafları Şekil 5.12.a-e’de verilmektedir. Birinci kristalleşme sıcaklığı 400°C civarında olduğundan yüzeyde oluşan embriyolar gerekli enerjiye ulaşamaz ve yüzey boyunca dağılırlar, Şekil 5.12.a. $500-750^{\circ}\text{C}$ arasında çekirdeklerin büyüklüğünün ve kristal büyümesinin sıcaklıkla birlikte arttığı gözlenmiştir.



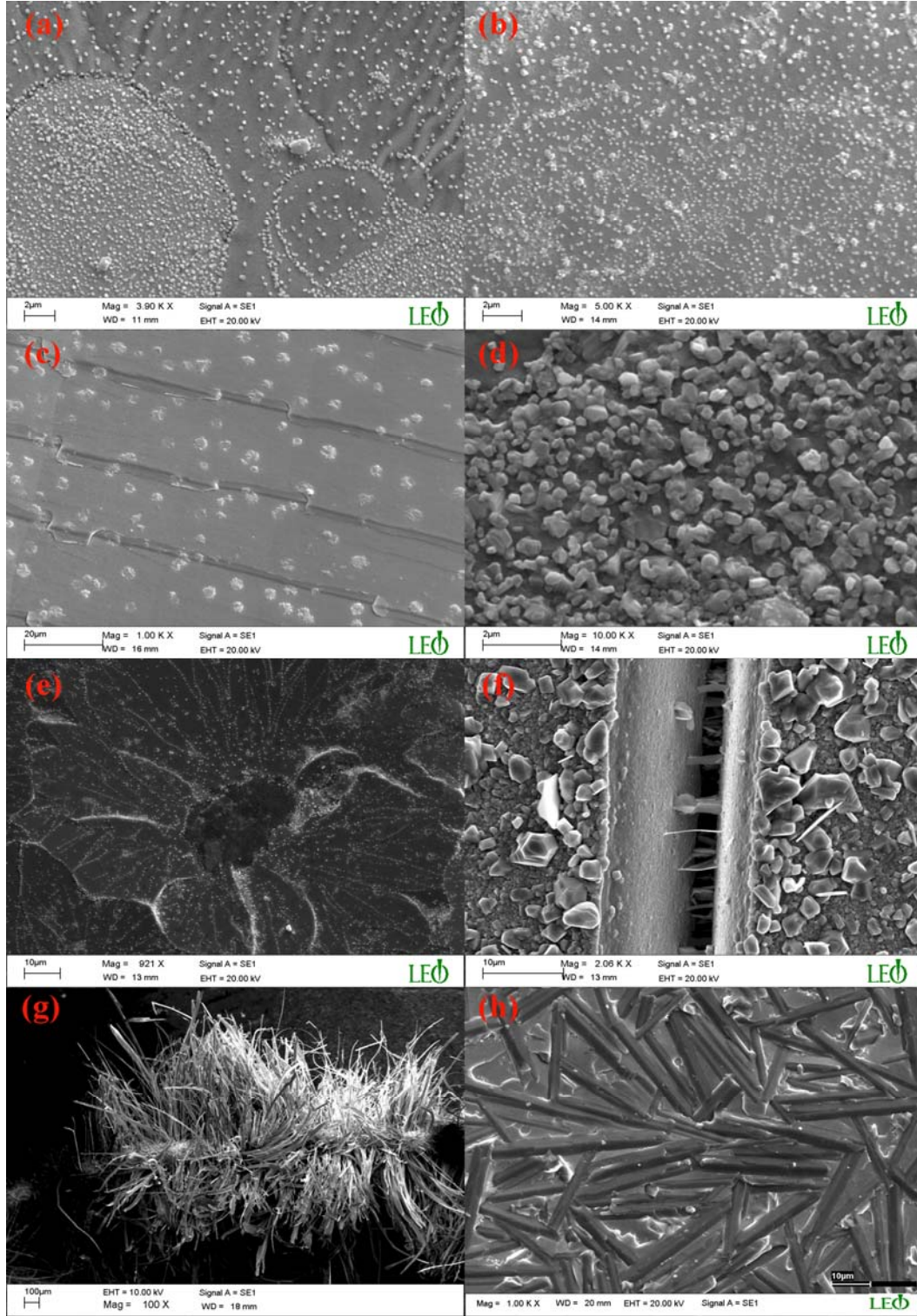
Şekil 5.11. Cam eritme işlemi sırasında oluşan baskı (compressive) stres.

Şekil 5.12.f’de ise 800⁰C’de ısıtıl işlem görülmüş numuneye ait yüzey yapılanması görülmektedir. Ani soğumadan dolayı tanecik oluşumunun yüzeyde oluşan çatlaklar civarında daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu deforme ve çatlak bölgeler yarı-kararlı olduklarından kristal büyümesi için daha elverişli bölgelerdir. Bu çatlaklar aynı zamanda whiskerlerin oluşması gereken den daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmesini sağlamıştır.

Kristal büyüme çalışmalarından bilindiği gibi yüzey kenarlarının, köşelerin, kusur bölgelerinin yüksek derecede kararsızlık göstermelerinden ve diğer bölgelere göre atomik açıdan daha fazla bağlanmamış iyonlara sahip olmalarından dolayı bu noktalar daha yüksek serbest enerjiye sahiptirler. Bu durum ise whisker büyümesi için gerekli enerji bariyerinin aşılmasına sebep olacak ve büyümeyi sağlayacaktır.

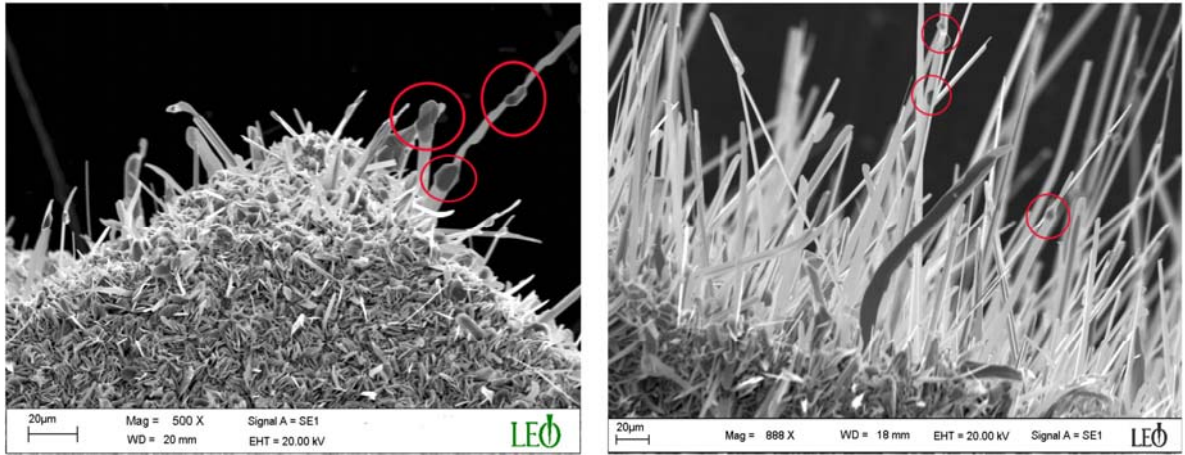
850⁰C’de ısıtıl işlem görmüş numuneye ait SEM fotoğrafı Şekil 5.12.g’de verilmiştir. Optimum ısıtıl işlem sıcaklığına gelindiğinde whiskerlerin maksimum oranda ve boyda büyüdüğü gözlenmiştir. Ancak ısıtıl işlem sıcaklığı 900⁰C’ye çıkarıldığında whiskerlerin büyümediği bununla birlikte yüksek sıcaklıkta ısıtıl işleminden dolayı erimiş bölgelerin bulunduğu ve yüzeyde ana matrise paralel uzanmış çubuk şeklinde kristallerin olduğu görülmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken çubuk şeklinde oluşan kristallerdir. Yapılan EDX analizlerinde bu çubukların yüksek oranda bakır ve bir miktarda Sr ve Ca ihtiva ettikleri bulunmuştur. Bu durum whisker ya da çubuk şeklinde kristallerin oluşumunun yüksek enerji gerektirdiğini gösteren diğer bir delildir.

Yapılan çalışmalarda whisker oluşumunun dar bir sıcaklık aralığında gerçekleştiği gözlenmiştir. Belirli bir sıcaklık geçildikten sonra sistemin enerjisi artmasına rağmen kristal oluşumu durarak iyonlar arası bağlar kopmaya başlamış ve sıvı faz oluşumunda bir artış olduğu görülmüştür. Böylece, sıcaklıkla whisker stokiometrisini sağlayacak elementler yapıdan uzaklaştığından (erime olduğundan) whisker büyümesi sağlanamamıştır. Gerekli enerji bariyeri aşılmasına rağmen katyonlar kristal fazda bir arada kalamamış ve oluşum gerçekleşmemiştir. Yüksek sıcaklık bölgesinde sadece en yüksek erime sıcaklığına sahip Cu iyonları ana matrise hakim olmuş ve katı formda kalmıştır, Şekil 5.12.h.



Şekil 5.12. Üretilen camların a) 400, b)500, c)600, d)700, e)750, f)800, g)850 ve h)900°C 50 saat ısıtma işlemi görmüş yüzey oluşumları.

Büyüme hızını ve whisker boyutlarını etkileyen diğer bir durum ise ana matristeki katyonların miktarı ve bunların hareketliliği ile ilgilidir. Isıl işlem sıcaklığına çıkılması ile yüksek hareketliliğe sahip katyonlar sıvı faza katılırlar ve buradan da difüzyon ile whiskerlerin bünyesine katılarak büyümeyi sağlarlar. *c*-ekseni ana matrise paralel olacak şekilde materyalin yüzeyinde çekirdekler büyümektedir. Zamanla eriyikteki atomlar çekirdeğe katılarak *ab*-ekseninde kristallerin büyümesini sağlarlar. Batmazlık etkisi ve sıkıştırıcı stresten dolayı oluşan tanecikler sıvıdan dışarı doğru itilirler ve ana matrise dik bir büyüme gerçekleştirirler. Sıvı fazdaki iyonların hareketliliği daha hızlı olduğu için whisker büyümesi de hızlı bir şekilde gerçekleşir. Sistemin sahip olduğu enerji ve iyonların miktarı belirli bir süre sonra azalacağından büyüme yavaşlayacak ve sıvı faz (kısmi erimiş yapı) belirli bir süre sonra kristalleşerek katılaşmaya başlayacaktır. Bu durumda sistemin sahip olduğu enerjide azalacağından whisker büyümesi yavaşlayarak daha düşük enerjiye sahip yapraksı kristaller oluşmaya başlayacaktır. Dolayısıyla whisker büyümesinden hemen sonra zamana bağlı olarak katyon miktarı ve sistemin sahip olduğu enerji azalarak normal kristaller oluşacaktır. Bu durum Bi katkılı sistem için 850-880⁰C arası gerçekleşmektedir.



Şekil 5.13. Whisker oluşumunda Katyon buharının varlığı.

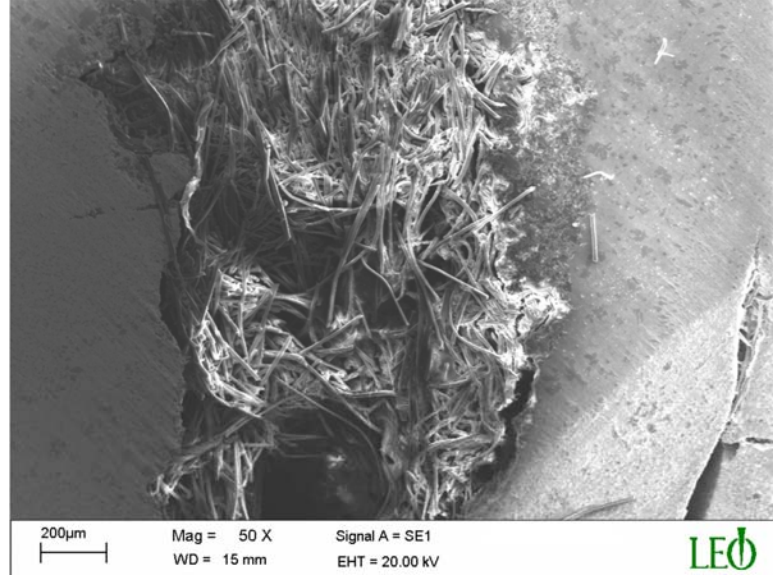
Whisker oluşumu için buhar etkisi göz önüne alınırsa, ısı işlem sıcaklığıyla birlikte ana matristen buharlaşan katyonların yüzeyde oluşan çekirdeğin aşırı doymuşluk seviyesini artırarak kristal oluşumunu hızlandıracak düşünülmemektedir. Katyon buhar basıncının varlığına ait SEM fotoğrafları Şekil 5.13’de görülmektedir. Bazı whiskerlerin rasgele

noktalarında oluştuğu görülmüştür. VLS mekanizmasına göre whisker oluşumu katyonların yüzeyde yoğunlaşarak ilk çekirdeğin oluşumunu tetiklemesiyle gerçekleşmektedir ve whiskerin tam ucunda oluşması gerekmektedir. Ancak, Şekil 5.13'den de görüldüğü gibi oluşum whiskerlerin gövdesinde rastgele olarak meydana gelmektedir. Bu durumda VLS mekanizmasının Bi-2212 whiskerlerin oluşumu için uygun bir mekanizma olmadığını ortaya koymaktadır.

Katyon buharının büyüme üzerine etkisini belirlemek için farklı O_2 gaz akış hızlarında whisker büyümesi araştırıldığında belirli bir akış hızı değerinden sonra büyümenin durduğu gözlenmiştir. Gerçekte, katyon buharı etkisini belirlemek için uygun olan gaz atmosferi Ar gibi soy gaz ortamıdır. Ancak, BSCCO sistemi ve whiskerlerin büyümesi için oksijen atmosferi gerekli olduğundan soy gaz atmosferi kullanılmamalıdır. Çünkü whisker büyümesinin farklı gaz atmosferlerindeki gelişimi üzerine yapılan çalışmalarda soy gaz ortamında büyümenin olmadığı bulunmuştur [147]. O_2 ortamında gaz akış hızı değiştirilerek yapılan ısı işlemlerde ise gaz akış hızının arttırılması ile oluşan katyon buharı numune yüzeyinde sürüklenmektedir ve bunun sonucu olarak katyon buharı yüzeyden ayrıldıktan sonra whiskerlerin büyümediği gözlenmiştir. Bu durum ise katyon buharının büyüme üzerine etkisinin varlığını göstermektedir.

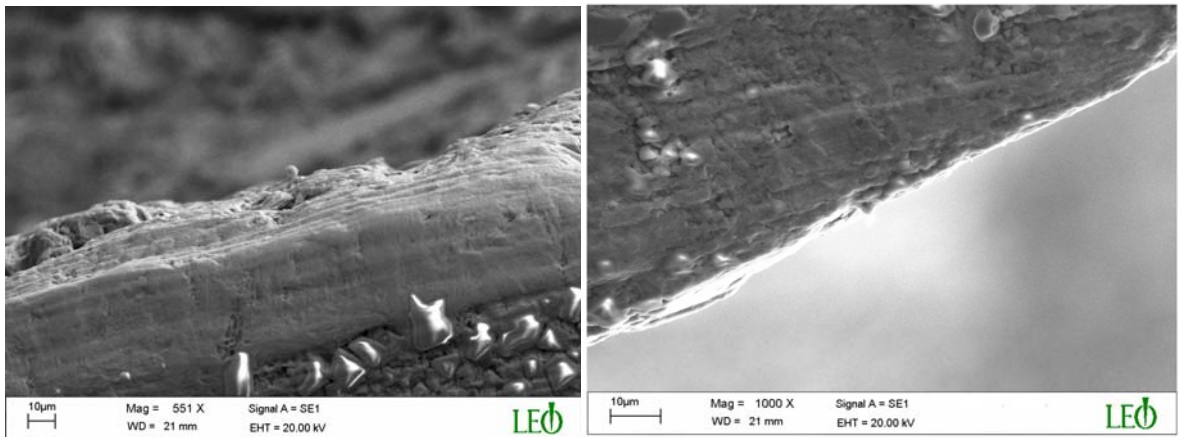
Literatürde O_2 atmosferinin whisker büyümesi üzerine etkisi için farklı yorumlamalar yapılmıştır. Whisker büyümesi için O_2 'nin gerekli olduğu fakat O_2 gaz atmosferinin büyüme için zorunlu olmadığı söylenmektedir. Ancak tez kapsamında yapılan çalışmaların çoğu hava ortamında gerçekleştirilmiş ve 2 cm yakın whiskerler üretilmiştir. Bununla birlikte çalışmalarımız boyunca çok sık olmamakla birlikte rastlanan bir durumda cam malzemenin dökümü sırasında iç bölgede boşlukların kalmış olmasıdır. Ancak bu bölgelerde de whiskerlerin büyüdüğü gözlenmiştir, Şekil 5.14.

Ana matris içerisinde büyüyen bu whiskerlerin oksijen oranının az olduğu tespit edilmiştir. Bu durum ise whiskerlerin O_2 'e olan ihtiyaçlarını açıkça ortaya koymaktadır. Çünkü Bi-2212 fazı oksijen ile oluşabilmektedir ancak bu durum göstermektedir ki yetersiz oksijene sahip bir ortamda da whisker büyümesi gerçekleşebilmektedir. Whiskerlerin büyümesinde etkili olan oksijen whiskerlerin süperiletken özellikleri üzerine ise çok daha büyük etkiye sahip olmaktadır ve bu whiskerlerin yarı iletken özellik gösterdiği gözlenmiştir.



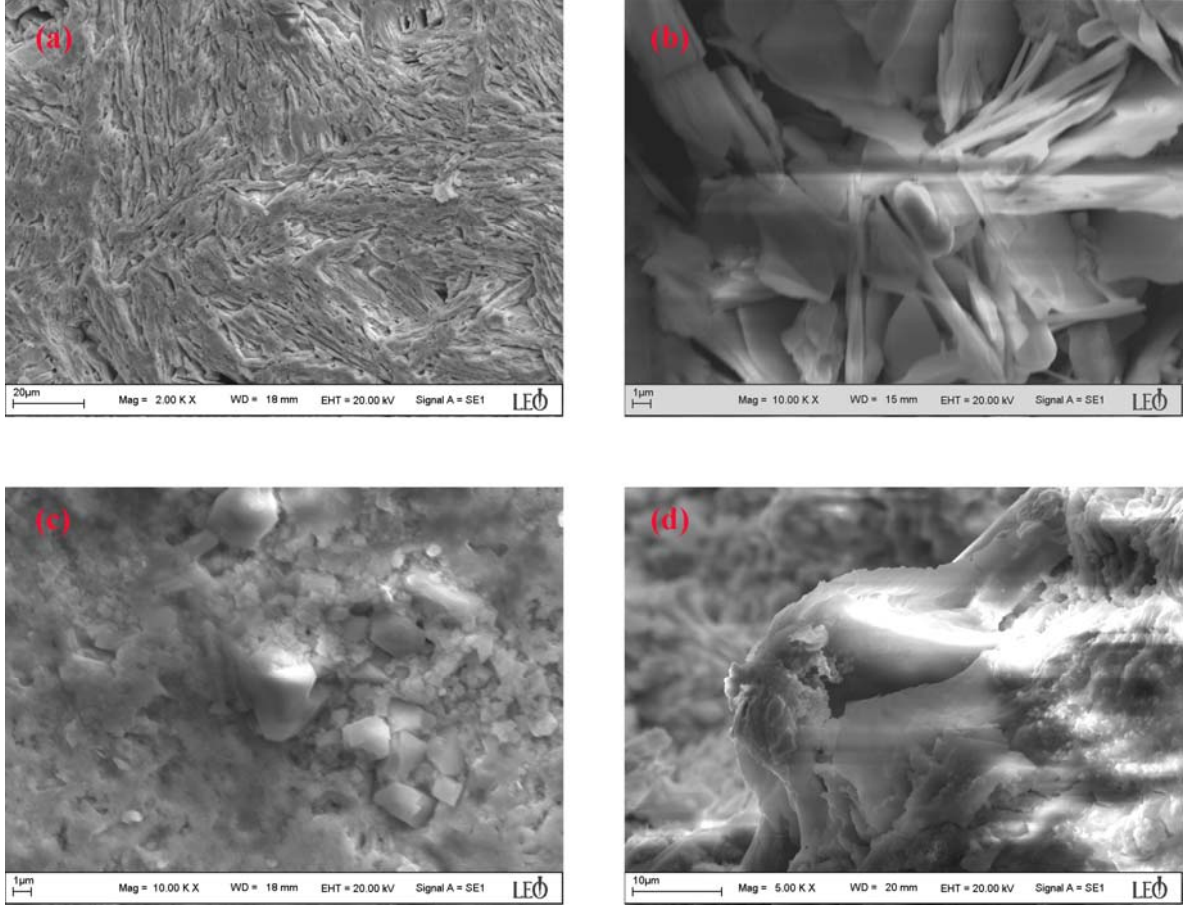
Şekil 5.14. *Cam dökümü sırasında ana matris içerisinde kalan boşlukta büyüyen whiskerlerin görüntüsü.*

Önceki bölümlerde whiskerlerin örnek yüzeyinden büyüdüğü belirtilmiştir. Bu durumu daha da netleştirmek için whisker büyüyen bir ana matris kırılarak kesit alanı incelenmiştir. Şekil 5.15’de görüldüğü gibi ana matrisin içinde whisker büyüdüğünü gösteren hiçbir yapılaşma gözlenmemiştir. Whiskerler ilk olarak yüzeyde oluşup büyüyecektir fakat büyümenin ileri safhalarında kısmen içeri doğru da çok az bir miktarda da olsa büyüme gerçekleşebilmektedir. Çünkü sıvı faz yüzeyinde oluşan whiskerler büyümenin başlamasıyla birlikte kısmen sıvının içine doğru da büyüebilmektedir.



Şekil 5.15. *Whisker büyüyen ana matriksin yandan kesiti .*

Whiskerlerin içeriye doğru büyümesini araştırmak için ana matris yüzeyinde kimyasal etching gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.16.a'da 10 dakika 10 ml %10 asetik asit ve %20 nitrik asit çözeltisi içerisinde bekletilen numunenin yüzey fotoğrafı gösterilmiştir. İç bölgelerde kristallerin yüksek dereceden yönelime (high textured) sahip olarak büyüdüğü görülmektedir. Bu durum ısıtma işlem sıcaklığında kısmi eriyen ana matriste kristallerin daha kolay hareket ederek sıkı paketlenmiş olarak düzenlendiklerini göstermektedir.

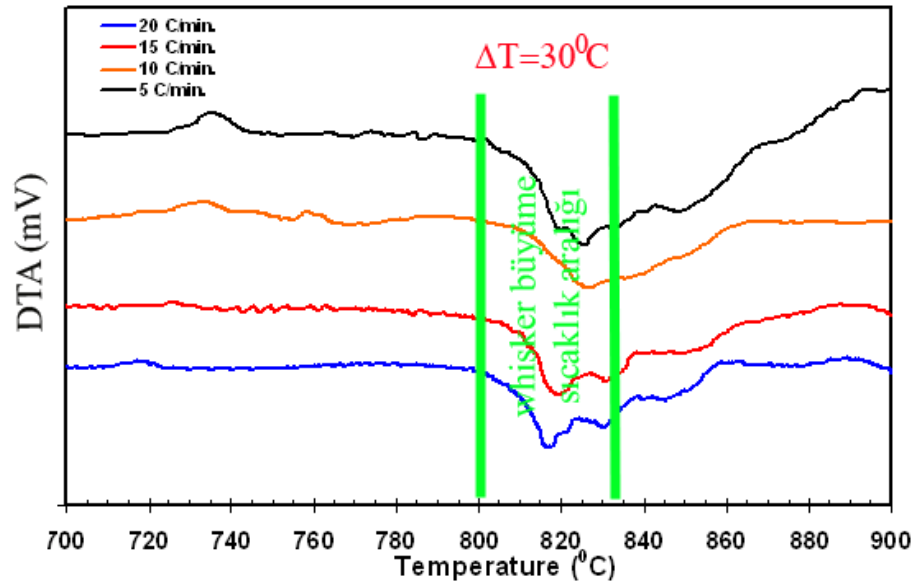


Şekil 5.16. %10 Asetik asit ve %20 nitrik asit çözeltisinde a) 10 dakika b),c) ve d) 5 dakika kimyasal etching yapılan numunenin yüzey görüntüsü.

Ancak, iç bölgelerde whisker varlığına dair bir delil bulunamamıştır. Şekil 5.16.b-d aynı asit çözeltisinde 5 dakika bekletilmiş örneklerin SEM fotoğraflarını göstermektedir. Şekil 5.16 b'de farklı kristaller arasında sıkışmış whisker büyüme noktası ve kısmen içeriye doğru büyümenin varlığı görülmektedir. Şekil 5.16.c ve d whiskerlerin kısmen içeriye doğru büyüdüğünü gösteren diğer kanıtlar olarak verilebilirler. Bu durum yüzeyde

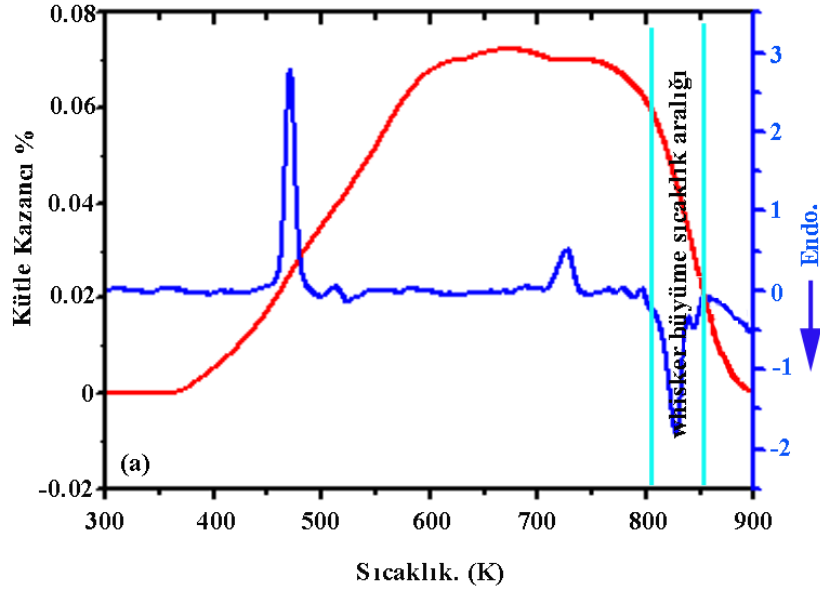
whisker büyümesinin başlamasından belirli bir süre sonra difüzyon ile iç kısma doğru çok küçük bir miktar (1-5µm kadar) büyümenin gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer bir deyişle, ısıtılma sırasında ana matris içinde oluşan sıvı fazdaki batmazlık etkisi ile birlikte ana matristen dışarı doğru büyüyen whiskerler yüzeye doğru hareket etmektedirler. Bu esnada bir kısım temas eden kristaller birbirlerinin büyüme yönlerini değiştirebilmektedir. Böylece kısmen içeriye doğru bir büyüme gözlenebilmektedir.

BSCCO sistemine ait cam formdaki bir malzemenin DTA analiz sonucu Şekil 5.17’de verilmiştir. Whisker büyüme sıcaklıkları incelendiğinde numunenin kısmi erime sıcaklık bölgesi olan endotermik reaksiyon bölgesine düştüğü görülmüştür. Kısmi erimenin başladığı sıcaklıkta whisker büyümesinin başladığı ve endotermik pikin maksimum olduğu sıcaklığa doğru büyümenin hızla arttığı görülmüştür. Ancak, kısmi erimenin maksimum olduğu noktada whisker oluşumu azalmış ve sıcaklığın daha da artması ile tamamen durmuştur. Genelde bu sıcaklık aralığı 30°C civarındadır. Ancak farklı katkılar ile üretilen malzemelerde aralık genişleyip daralabilmektedir. Dolayısıyla bizim öngörümüze göre whiskerler ancak bu dar bant içerisinde oluşabilir ve bu aralığın dışında büyüme olmamaktadır. Bu literatürde ilk kez ortaya konulan bir görüştür ve DTA analizlerinin XRD ve SEM sonuçları ile birlikte incelendiğinde görülebilmektedir.



Şekil 5.17. Bi katkılı materyallerin DTA analiz verileri.

Whisker oluşumunu sağlamak ya da hızlandırmak için birçok element katkılamaları/dopingi yapılmasına rağmen şu ana kadar sadece Al, Bi, Te ve Ga katkılamalarının BSCCO sisteminde whisker oluşumunun hızlandığı görülmüştür. Bu elementler içinde en etkili olanı ise Al'dur. Whisker oluşumunu sağlaması ya da hızlanması bakımından elementel katkılamalar katalizör görevi yaparak reaksiyonun daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlamakta ve whisker oluşumu için gerekli enerji limitini daha aşağı sıcaklıklara doğru indirmektedir. Fakat uzun whiskerler (5-10 cm) üretmek için katalizörler önemlidir ve yeni katalizörler bulunması gerekmektedir. Bu bağlamda literatürde Sb katkılması tarafımızdan yapılmış ve bu katkının whisker büyümesini olumsuz etkilediği bulunmuştur.



Şekil 5.18. Whisker büyüyen cam matriksin DTA ve TG analizlerinin birlikte görünümü .

DTA ve TG analizlerini beraber ele alındığında Şekil 5.18'de görülebileceği gibi kısmi erime sıcaklığı bölgesinde hızlı bir oksijen kaybı olduğu gözlenmiştir. Bu durum ilgi çekicidir. Çünkü whisker büyümesinin gerçekleştiği sıcaklık aralığında ani oksijen kaybı eriyik içinde büyüyen kristallerin yön değiştirerek yüzeye dik konuma gelmesine neden olabilecektir. Bu durum ise normalde yatay olarak yönelmiş taneciklerin ana matrise dik yöneleceklerini ve daha sonra da whiskerler olarak büyüyeceklerini göstermektedir.

Deneyssel ve teorik olarak whisker büyümesi hakkında yaptığımız çalışmalar sonucunda elde edilen temel bulgular ışığında bizim önerdiğimiz aşağıda verildiği gibi özetlenebilir.

- 1- Whiskerler ana matrisin yüzeyinde büyürler.
- 2- Whisker büyümesi için sıvı faz gereklidir. Sıvı faz hem iyonik difüzyonu hızlandırmakta, hem oluşan ilk çekirdeklerin yönlenmesini sağlamakta hem de batmazlık etkisi ile oluşan çekirdeklerin yüzeyde kalmasını sağlar.
- 3- Whiskerlerin büyümesi için minimum bir enerji alt limiti vardır. Bu değer aşılmadıkça büyüme gerçekleşmez. Ancak DTA ve TGA analizlerinden elde edilen bulgulara göre whisker oluşumu dar bir ısı işlem bandında olur. Bu bant kullanılan ana matris ile ilgilidir ve 800⁰C'nin hemen üzerinde başlayıp 850⁰C'de sonlanmaktadır.
- 4- Cam oluşumu sırasında oluşan sıkıştırıcı stresin görevi sistemin serbest enerjisini arttırarak whisker oluşumu için numunenin alması gereken enerji miktarını azaltmasıdır. Aynı zamanda sıkıştırıcı stres ısı işlem ile birlikte iyonların stresten kurtulmak için hacimsel genişlemeye sebep olarak whisker oluşumunu hızlandırmaktadır.
- 5- Isıl işlem sıcaklığında gerçekleşen iyonik buharlaşma whisker büyümesine sebep olan ilk çekirdeğin aşırı doymuş hale gelmesine ve iç enerjisinin artmasına neden olacaktır ve whisker büyümesine de katkıda bulunmaktadır.
- 6- Whisker büyümesinde oksit bazlı anamatris içindeki oksijenin büyümeyi desteklediği ve whiskerlerin boyu, elektriksel ve manyetik özellikleri için hava ortamındaki O₂'nin yeterli olduğu gözlenmiştir.
- 7- Whiskerlerin büyümesinin DTA analizlerinden de ortaya çıkarıldığı gibi kısmi erime sıcaklığında gerçekleştiği görülmüştür ve kısmi erime gereklidir.
- 8- TG analizlerinde whisker büyüme sıcaklık aralığında oksijen kaybının gerçekleştiği ve bu durumda taneciklerin (grainlerin) yönelimini değiştirdiği ve whisker büyümesine destek olduğu düşünülmektedir.

5.2. Tez Kapsamında Elde Edilen Sonuçların Yorumlanması

Tez kapsamında whiskerlerin üretilmesi ve büyüme mekanizması incelenerek farklı katagoriler ve modellemeler hem deneysel hem de teorik açıdan değerlendirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda whiskerlerin büyümesi için minimum bir enerji bariyerinin olduğu ve bu bariyer ancak üretim sırasında sisteme farklı katalizörler eklenerek gerçekleştirilebileceği bulunmuştur. Bunun sebebi ise katalizörlerin whisker oluşumu için gerekli sıcaklığı düşürmesidir. Whiskerlerin ilk büyümesinin anamatriisin hemen yüzeyinde gerçekleştiği ve büyüme sırasında kısmi erimenin gerçekleşmesi gerektiği bulunmuştur. Ayrıca whisker büyütmesi için kullanılan teknikler incelendiğinde en uzun whiskerlerin cam seramik yöntemini baz alan tekniklerde gerçekleştiği görülmüştür. Bu durum aslında cam malzemenin yarı kararlı formda olması ve bunun whisker oluşumu için gerekli enerji bariyerinin azalmasına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Aynı zamanda whisker büyümesinin çatlaklarda ve numunenin kenar bölgelerinde daha uzun bir formda gerçekleştiği bulunmuştur. Bu durum termodinamik açıdan incelenerek enerji ile alakalı olduğu ortaya çıkarılmıştır. Çünkü kenar ve çatlak bölgeler hacim içindeki iyonlar ile kıyaslandığında eksik bağ yapısındadır ve sistemin iç enerjisini artırır, dolayısıyla whiskerlerin bu bölgelerde daha kolay büyümelerine sebep olur. Yaptığımız çalışmalarda ısıtılma ortamının etkisinin büyüme üzerinde etkili olduğu kadar üretilen whiskerlerin süperiletkenlik özelliklerini değiştirdiği de gözlenmiştir.

Tez çalışmalarımız kapsamında whisker üretimi için en uygun teknik olan cam seramik yöntemi kullanılmıştır. Baz yapı olarak Bi-2223 kompozisyonu seçilmiş ve buna farklı cam yapıcı oksitlerin katkılanması ile whisker büyümesi ve üretilen whiskerlerin termal, yapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Cam yapıcı oksit olarak Bi_2O_3 , GaO ve Sb_2O_3 seçilmiştir. Bu katkılmalara bağlı olarak üretilen whiskerlerin boyları kıyaslandığında en uzun Bi katkılı numunede, daha sonra Ga katkılı ve en kısa ise Sb katkılı örneklerde elde edilmiştir. Tez kapsamı boyunca ortaya konulan çalışmalarda Bi ve Ga whisker üretiminde katalizör görevine sahip iken Sb cam yapıda bir katalizör olmasına rağmen tam tersi bir davranış sergileyerek whisker büyümesini azaltmıştır.

Bi, Ga ve Sb katkılanması ile üretilen camların yapısal değişimleri incelendiğinde whisker oluşum sıcaklığına kadar oluşan fazların birbirleri ile benzerlik göstermesinin

yanında katkılanmaya bağılı olarak farklı fazlarda oluşmuştur. Burada en önemli bulgu üç katkılanmada da üretilen whiskerlerin yapısında herhangi bir safsızlık fazının olmaması ve sadece Bi-2212 fazının 001 piklerine sahip olmasıdır. Aynı zamanda her üç katkılanma içinde yüzeysel formasyon düşük sıcaklıktan itibaren incelendiğinde ilk oluşan çekirdek ve whisker oluşumuna kadar kristal oluşumunun yüzeyde başlaması ve whiskerlerin bu çekirdeklerden büyümesidir. Diğer bir deyişle yapılan katkılanmadan bağımsız olarak whiskerler her üç numunede de yüzeyin hemen üstünde katı bir çekirdekten büyümektedir.

Bi, Ga ve Sb katkılanması ile üretilen camların termal analizleri yapılarak kristalleşme aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Katkılanmaya bağılı olarak bu enerjiler kıyaslanarak hangi katkılanmanın daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında whisker oluşum sıcaklıkları ile DTA analizleri birlikte düşünüldüğünde whiskerlerin büyümesinin kısmi erime sıcaklığı civarında olduğu açıkça görülmektedir. Büyüme mekanizması üzerine yaptığımız çalışmalarda da kısmi erimenin gerekli olduğu ortaya konulmuştur. Bu sonuç deneysel olarak da düşüncemizi desteklemektedir.

Farklı katkılanmalara bağılı olarak üretilen whiskerlerin süperiletkenlik özelliklerinin belirlenmesi için farklı manyetik alanlarda $R-T$ ölçümleri yapılmıştır. Her üç grup whiskerde T_c değerine kadar metalik bir karakter göstermiş ve uygulanan manyetik alan ile bu değişim etkilenmemiştir. Katkılanan elemente bağılı olarak T_c değerleri 94.8-93.1 K arasında değişmiştir. En yüksek T_c değerleri sırası ile Bi, Sb ve Ga katkılı üretilen whiskerlerden elde edilmiştir. Katkılanan elementin yapı içerisine girmedeği düşünüldüğünde katkılanma numunenin oksidasyon durumunu etkileyerek T_c 'de değişimlere neden olduğu anlaşılmıştır. Aynı zamanda üretilen whiskerlerin süperiletkenlik geçişi sırasında Arrhenius tipi davranış sergilediği görülmüş ve uygulanan manyetik alana bağılı olarak vorteks hareketi için aktivasyon enerji değerleri hesaplanmıştır. Her üç katkılanma için de 0 T manyetik alanda bu enerji en yüksek bulunmuştur.

Whiskerlerin taşıma (transport) kritik akım değerlerini belirlemek için 5 K'de 0-270 Oe manyetik alan altında $i-v$ karakteristikleri incelenmiştir. Kritik akım yoğunluğu belirli bir alan değerine kadar, H_p , artmış ve daha sonra azalmaya başlamıştır. Bu durumu açıklamak için literatürde var olan H_{c1} , H_{GB} ve H_{BL} etkileri incelenmiştir ve Bean-Livingstone modelinin elde ettiğimiz değerlere en yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar arasındaki farklılığın numune içine sızan vortekslerin düzensiz yapıdan düzenli yapıya geçmesinden kaynaklandığı

düşünülmüştür. Aynı zamanda 10-70 K sıcaklık aralığında üretilen whiskerlerin i - v karakteristikleri de incelenmiştir. Bunun sonucunda sıcaklığın artırılması ile kritik akımın azaldığı görülmüştür. Bu durum Cooper çiftlerinin yoğunluğunun sıcaklığa bağımlı olması ve termal dalgalanmalar ile çiftlerin kolayca ayırabileceği temel düşüncesi ile yorumlanmıştır.

Ayrıca üretilen whiskerlerin manyetik özelliklerini belirlemek için 10, 20 ve 30 K sabit sıcaklıklarda M - H ölçümleri alınmıştır. Her üç katkılama içinde sıcaklık artması ile M - H eğrisi içindeki alanın azaldığı görülmüştür. Eğer numunenin manyetizasyonunun oluşan akımdan kaynaklandığı düşünülürse sıcaklığın artması termal dalgalanmalara neden olacak ve Cooper çifti yoğunluğunu etkilemesine sebep olacaktır. Bu durumda M - H eğrisi içinde kalan alanın azalmasına neden olacaktır. M - H eğrileri kullanılarak Bean modeli yardımı ile whiskerlerin kritik akım yoğunlukları hesaplanmıştır. En yüksek kritik akım yoğunluğuna sahip numune Bi sonra Ga ve en düşük değerinde Sb katkılı whiskerlerde elde edilmiştir.

Sonuç olarak tez çalışması kapsamında whiskerlerin büyümesinin numune yüzeyinde gerçekleştiği ve büyümenin olabilmesi için ermiş fazın varlığının gerektiği bulunmuştur. Ayrıca whisker büyümesi katalizörler olmadan çok yavaş olacağı da ortaya konmuştur. Bi, Ga ve Sb katkılaması ile en uzun ve en iyi fiziksel ve süperiletkenlik özelliklerine sahip kompozisyon Bi katkılı olandır. Ga katkılı malzemeden üretilen whiskerlerin hem boyları hem de süperiletkenlik özellikleri Bi katkılı malzemeden üretilen whiskerler kadar iyi değildir. Fakat Sb katkılanması özellikle whiskerlerin boylarının azalmasına neden olmuştur.

6. REFERANSLAR

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 120b, (1911) 122b, 124c
- [2] S. N. Putilin, V. Antipove, O. Marezio, Nature, 362, (1993) 226
- [3] M. K. Wu, J. R. Ashborn, C. J. Torng, L. R. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, Phys. Rev. Lett, 58, (1987) 908,
- [4] S. Altın, “Cam Seramik BSCCO Süperiletken Sistemde Whiskerlerin Eldesi Fiziksel Manyetik Ve Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi”Yüksek Lisans Tezi, Malatya 2005
- [5] V. Pizella, S. D. Pena, C. D. Gratta and L. Romani, Supercond. Sci. Technol. 14, (2001) R79-R112
- [6] I.Matsubara, R. Funashi, Materials Research Bulletin ,36, (2001) 1639,
- [7] A. Mourachkine, “Room Temperature superconductivity”, Cambridge international science publishing, 2004
- [8] P. G. deGennes, “Superconductivity in metals and alloys”, Addison wesley, 1989
- [9] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21, (1933) 787
- [10] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. 1, (1958) 399 – 400,
- [11] London, F.; H. London "*The Electromagnetic Equations of the Supraconductor*" Proc. Roy. Soc. A149,1935
- [12] J. Yu, A. J. Freeman, and S. Massidda, in “Novel Superconductivity” , Plenum, New York,1987
- [13] H Fröhlich Proc. R. Soc. Ser. A 223 (1954) 296,
- [14] V.L. Ginzburg and L.D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 20, (1950) 1064,
- [15] A. A. Abrikosov, Zh. Eksp. i Teor. Fiz. (1957) 32,
- [16] L. N. Cooper, "Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas", Phys. Rev 104, (1956) 1189 – 1190
- [17] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Microscopic Theory of Superconductivity",Phys. Rev. 106, (1957) 162 – 164,
- [18] B. D. Josephson. The discovery of tunnelling supercurrents. Rev. Mod. Phys. 46(2), (1974) 251-254
- [19] G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. 58, (1984) 755
- [20] H.R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, and J. L. Smith, Phys. Rev. B, 31, (1985) 1651
- [21] R. H. Heffner, J. Alloys and Compounds, 213-214, (1994) 232
- [22] R.A. Fisher, et al., Phys. Rev. Lett., 62, (1989) 332
- [23] A S Davydov and V N Ermakov *Supercond. Sci. Technol.* 3 (1990) 315
- [24] L. Puig-Puig and F. López-Aguilar *Europhys. Lett.* 33 (1996) 135
- [25] J.G. Bednorz and K.A. Mueller "Possible high T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system". Z. Phys. B64 (2): 189–193. 1986
- [26] K. M. Wu et al.. "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure". Phys. Rev. Lett. 58: 908. 1987
- [27] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutumi, and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, (1988) L209
- [28] A. M. Hermann, and Z. Z. Sheng, Appl. Phys. Lett. 51, (1987) 1854–1856
- [29] Murphy, D. et al. Phys. Rev. Lett. 58, (1987) 1888–1890
- [30] Tokura Y, Tagaki H and Uchida S Nature 337 (1989) 345
- [31] P. Dai, B. C. Chakoumakos, G. F. Sun, K. W. Wong, Y. Xin and D. F. Lu, Physica C 243 (1995) 201–206,
- [32] L. C GUPTA , Advances in Physics, 55, 7-8, (2006) 691-798
- [33] K. Ishida¹, H. Mukuda¹, Y. Kitaoka¹, K. Asayama¹, Z. Q. Mao^{2,3}, Y. Mori² & Y. Maeno¹ Nature 396, (1998) 658-660

- [34] Bauernfeind L, Widder W and Braun H F Physica C 254 (1995) 151
- [35] J. Akimitsu, Symposium on Transition Metal Oxides, Sendai, 2001
- [36] T. He et al., Nature 411, (2001) 54
- [37] Hiroki Takahashi, Kazumi Igawa, Kazunobu Arii, Yoichi Kamihara, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, Nature 453 (2008) 376–378
- [38] Roeser, H.P., et al., Fluorine-doped structure in iron-based high temperature superconductors. Acta Astronautica, 64(2-3): p. 391-394 2009.
- [39] Prakash, J., et al., Potassium fluoride doped LaOFeAs multi-band superconductor: Evidence of extremely high upper critical field. Epl, 84(5), .2008.
- [40] M. Tinkham, “Introduction to Superconductivity”, McGraw hill, 1996
- [41] A. Mourachkine, “High Temperature Superconductivity In Cuprates; The Nonlinear Mechanism And Tunelling Measurement”, Dordrecht Kluwer Academic, 2002
- [42] C. P. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick, R. Prozorov, “Superconductivity”, Academic press, 2007
- [43] T. P. Orlando, K. A. Delin, “Foundations of Applied Superconductivity”, Addison wesley publishing, 1991
- [44] G. Hilscher, and H. Michor, Superconductivity and Magnetism in Quaternary Borocarbides, Studies on High Temperature Superconductors, New York, Nova Science 1999
- [45] P. C. Canfield, “ Handbook of Superconductivity, C. P. Poole, Jr., Editor, Academic Press, Boston, 2000
- [46] L. Burlachkov, A. E. Koshelev and V. M. Vinokur, Phys. Rev. B, 54, (1996) 6750
- [47] M. Tange, H. Ikeda and R. Yoshizaki, Phys. Rev. B 74, (2006) 064514,
- [48] J. K. Gregory, M. S. James, S. J. Bending, C. J. Vanderbeek and M. Konczykowski, Phys. Rev. B, 64, (2001) 134517
- [49] P. Poole, Jr., T. Datta, and H. A. Farach, “Copper Oxide Superconductors,” Wiley, New York, 1988.
- [50] C. Buzea and T. Yamashita, Supercond. Sci. Technol. 14, (2001) R115
- [51] J. A. Gonzalo, C. Aragón, M. I. Marqués C. L. Wang ,” Effective Field Approach to Metallic Superconductors,” Jinan, PR of China, 2007
- [52] D E Cox and A. W. Sleight, Solid St. Commun. 19, (1976) 969
- [53] R. J. Cava, et al. Nature 332, (1988) 814
- [54] S. F. Nygren, C. M. Ringel and H. W. Verleur, J. Electrochem. Soc., 118, (1971) 306
- [55] R. Fliikiger, R. Baillif and E. Walker Mater. Res. Bull, 13, (1978) 743
- [56] K. G. Rajan, N. V. C. Shekar, G. V. N. Rao, A. J. Singh and R. M. Iyer, Bull. Mater. Sci. 11 (1988) 269
- [57] R. Horyn, O. Peñiaand, M, Sergent, J. Less Common Met. 105 (1985) 55
- [58] F. Lévy, I. Sheikin, B. Grenier, A. D. Huxley Science, 309, (2005) 1343
- [59] M. A. Aksan, “Bi Bazlı HTC Süperiletkenlerde Fiziksel Özellikler İle Birlikte Termoelektrik Güç Ve Termal İletkenlik Karakteristiklerinin Belirlenmesi”, Doktora Tezi, Malatya, 2003
- [60] M. R. Presland, J.L. Tallon, R.G. Buckley, R.S. Liu, N.E. Floer, Physica C 176, 95, 1991
- [61] M. A. Aksan, M. E. Yakinci, Journal of Alloys and Compounds, 385, (2004) 33
- [62] O. Hadermann, O. Pe´rez, N. Cre´on, C. Michel and M. Hervieu, J. Mater. Chem, 17, (2007) 2344
- [63] D. J. Jackson, M. P. Das, Supercond. Sci. Technol, 9, (1996) 173
- [64] V. Polinger, D. Haksel, E. A. Stern, Cond. Matt. 9811425, v1, 2001
- [65] M. E. Yakinci, “Thick Film Film Glass-Ceramic Superconductor Fabrication”, Phd.

- Thesis, warwick, 1992
- [66] A. Skanthakumar, H. Zhang, T. W. Clinton, W. -H. Li, J. W. Lynn, Z. Fisk, and S.-W. Cheong, *Physica C* 160, (1989) 124
 - [67] H. Eisaki, H. Takagi, R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., K. Mizuhashi, J. O. Lee, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* 50, (1994) 647
 - [68] H-S. Lee, D-J. Jang, H-G. Lee, S-I. Lee, S-M. Choi, and C-J. Kim, *Adv. Mater.* 19, (2007) 1807
 - [69] D. Huo, A. Mitsuda, Y. Isikawa, J. Sakurai, H. Sakai, H. Ohno, M. Kato, K. Yoshimura, S. Kambe and R. E. Walstedt, *J. Phys: Condens. Matter*, 14, (2002) L257
 - [70] P. C. Donohue, J. M. Longo, R. D. Rosenstein, and L. Katz *Inorg. Chem.* 4, (1965) 1153
 - [71] A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez and A.R. Kortan. *Nature* **350** (1991) 600
 - [72] Y. Maniwa, T. Saito, A. Ohi, K. Mizoguchi, K. Kume, K. Kikuchi, I Ikemoto, S. Suzuki, Y. Achiba, M. Kosaka, K Tanigaki and T.W. Ebbesen, *J. Phys. Soc. Jpn.* 63. (1994) 1139-1148
 - [73] R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem.*, 100 (21), (1996) 8973–8976,
 - [74] P. Badica, K. Togano, S. Awaji1, K. Watanabe and H. Kumakura, *Supercond. Sci. Technol.* 19, (2006) R81–R99,
 - [75] P. Badica, K. Togano, S. Awaji, K. Watanabe, A. Iyo and H. Kumakura, *J. Cryst. Growth* 269 (2004) 518,
 - [76] S. Altin, Y. Balci, M. A. Aksan, M. E. Yakinci, *NanoTr-II* , Nanoscience And Nanotechnology, Ankara, 2006
 - [77] M. Tange, M. Yokoshima, Y. Arao, H. Ikeda and R. Yoshiaki, *Physica C*, 426, (2005) 563
 - [78] I. Matsubara, T. Ogura, H. Tanigawa, H. Yamashita, M. Kinoshita and T. Kawai, *J. Cryst. Growth*, 110, (1991) 973
 - [79] M. Mizutani, H. Uemoto, M. Okabe and S. Kishida, *Physica C*, 392, (2003) 508
 - [80] P. Badica, K. Togano, S. Awaji1, K. Watanabe and H. Kumakura, *Supercond. Sci. Technol.* 19, (2006) R81–R99,
 - [81] P. Badica, K. Togano, S. Awaji, K. Watanabe, A. Iyo and H. Kumakura, *J. Cryst. Growth* 269 (2004) 518
 - [82] R.S. Wagner and W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 4, (1964) 89
 - [83] S. J. Tjong, "Nanocrystalline Materials", Elsevier, 2006
 - [84] E. A. Dobisz, F. A. Bout and C. R. K. Mrrian, "In Nanomaterials: synthesis, Properties and Applications", IOP, Bristol, 1996
 - [85] S. Kishida and H. Uemoto, *J. Mod. Phys. B*, 16, (2002) 4497
 - [86] S. Altın, M. Eyyüphan Yakıncı, Y. Balcı And M. A. Aksan, *Nanotr-I* , Nanoscience And Nanotechnology, Ankara, Turkey, 2005
 - [87] J. M. Howe and H. Saka, *MRS Bulletin*, 29, (2004) 951
 - [88] H. Wang and G. S. Fischman *J. Appl. Phys.* 76, (1994) 1557
 - [89] A. M. Morales and C. M. Lieber, *Science*, 279, (1998) 208
 - [90] D. P. Yu, Z. G. Bai, Y. Ding, Q. L. Hang, H. Z. Zhang, J. J. Wang, Y. H. Zhou, W. Qian, G. C. Xiong, H. T. Zhou, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 72, (1998) 3458
 - [91] Z. H. Wu, X. Y. Mei, D. Kim, M. Blumin and H. E. Ruda, *Appl. Phys. Lett.* 81, (2003) 122
 - [92] Y. F. Chan, X. F. Duan, S. K. Chan, I. K. Sou, X. X. Zhang and N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 83, (2003) 2665
 - [93] M. T. Björk, B. J. Ohlson, T. Sass, A. I. Persson , C. Thelander, M. H. Magnusson,

- K. Deppert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson, Appl. Phys. Lett. 80, (2002) 1058
- [94] S. Iijama, Nature, 354, (1991) 56
- [95] T. Martensson, P. Calberg, M. Borgstrom, L. Monelius, W. Seifert, and L. Samuleson, Nano Lett. 4, (2004) 699
- [96] R. Jayavel, T Mochiku, S Ooi and K Hirata, Physica C 357, (2001) 345
- [97] P Badica, K Togano and H Kumakura Supercond. Sci.Technol. 17, (2004) 891
- [98] M. Yamada, N. Hosi, S. Kambe, Physica C, 378, (2005) 152
- [99] R. Jayavel, T. Mochiku, S. Ooi and K. Hirata J. Cryst. Growth 229, (2001) 339
- [100] H. Jin, Z. Q. Hu, Y. L. Ge, Q. Liu and C. Shi, Physica C, 211 (1993) 49
- [101] E. Tatiana F. Oskina, D. Yuri Tretyakov, G. Yaroslav Ponomarev and Helmut Piel, J. Mater. Chem., 5, (1995) 611
- [102] J. Jung, J. P. Franck, S. C. Cheng and S. S. Sheinin Japan. J.Appl. Phys. 28, (1989) L1182,
- [103] N. Hoshi, S. Kambe, O. Ishii, M. Mukaida, Physica C, 392, (2003) 62
- [104] T. Kasuga, M. Ono, K. Tsuji, Y. Abe, K. Nakamura and E. Inukai, J. Mater. Res. 9, (1994) 1098
- [105] P.V.P.S.S. Sastry, A.R. West, Physica C, 250, (1995) 87
- [106] Y.Q. Zhou, Z. J. Chen, H. Jin, P. Zheng, W. H. Wang, Journal of Crystal Growth 204, (1999) 289
- [107] I Matsubara, H. Yamashita, Journal of Crystal Growth, 128, (1993) 719
- [108] I.Matsubara, R. Funashi, Materials Research Bulletin ,36, (2001) 1639
- [109] P Badica, K Togano, S Awaji, K Watanabe, A Iyo and H Kumakura J. Cryst. Growth 269, (2004) 518
- [110] M. Mizutani, S. Kishida, M.Okabe and H. Imao, Physica C, 408, (2004) 874
- [111] K. Takahashi, S. Awaji, P. Badica and K. Watanabe, Cryog. Soc. Jpn. 73, (2005) 244,
- [112] S. Ramanathan, S. Li and K. Ravi-Chandar, Physica C, 289, (1997) 192
- [113] T. E. Oskina, Y. D. Tretyakov, Y. G. Ponomarev and H. Piel, J. Mater. Chem, 5, (1995) 112
- [114] I. Matsubara, R. Funahashi, T. Ogura, H .Yamashita, K. Tsuru and T. Kawai, J. Cryst. Growth, 141, (1994) 131
- [115] H. Uemoto, M. Mizutani, S. Kishida and T. Yamashita, Physica C, 392, (2003) 512
- [116] S. Kishida, M. Mizutani, M. Okabe, H. Imoa, Physica C, 408, (2004) 874
- [117] H. Uemoto, H. Tanaka, T. Hirao, S. Kishida, S-J. Kim and T. Yamashita, Physica C, 378, (2002) 303
- [118] I. Matsubara, R. Funahashi, T. Adaniya, Journal Of Materials Science Letters 17, (1998) 981
- [119] I. Matsubara, H. Kageyama, H. Tanigawa, T. Ogura, H. Yamashita And T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys, 28, (1989) L1121
- [120] I. Matsubara, T. Ogura, H. Yamashita, M. Kinoshita And T. Kawai, Appl.Phys.Lett. 57 (1990) 2490
- [121] Z. X. Cai, Y. M. Zhu and D.O. Welch, Phys. Rev. B, 52, (1995) 13035
- [122] D. P. Grindatto, J. C. Grivel, G. Grasso, H. U. Nissen and R. Flukiger, Physica C, 298, (1998) 41
- [123] Y.Q. Zhou, Z. J. Chen, H. Jin, P. Zheng, W. H. Wang, Journal of Crystal Growth 204, (1999) 289
- [124] M. Tange, T. Amano, M. Yokoshima, S. Nishizaki and R. Yoshizaki, Physica C, 412, (2004) 610
- [125] R. Javayel, T. Mochiku, S. Ooi, K. Hirata, Physica C 378, (2002) 118
- [126] A. Krapf, G. Lacayo, G. Kastner, W. Kraak, N. Pruss, H. Thlele, Supercond. Sci.

- Technol. 4, (1991) 237
- [127] T. Ishigaki, S. Adatch, S. Honda, S. Kishida, H. Tanaka, *Physica C*, 463, (2007) 436
 - [128] X. L. Wang, H. K. Liu, X. Z. Liao and S. X. Dou, *Supercond. Sci. Technol.* 12, (1999) 77
 - [129] T. Suzuki, K. Yumoto, M. Hasegawa and H. Takei, *Jpn. J. Appl. Phys*, 38, (1999) 2072
 - [130] H E Kissinger *J. Res. Natl Bur. Stand.* 57 (1956) 217
 - [131] J.A. Augus, J.E. Bennett, *J. Therm. Anal.* 13, (1978) 283
 - [132] T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* 2, (1970) 301
 - [133] M Avrami, *J. Chem. Phys.* 9, (1941) 177
 - [134] C.P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* 8, (1962) 250
 - [135] H. Uemoto, M. Mizutani, S. Kishida and T. Yamashita, *Physica C*, 392, (2003) 512
 - [136] S. Kishida, M. Mizutani, M. Okabe, H. Imoa, *Physica C*, 408, (2004) 874
 - [137] H. Uemoto, H. Tanaka, T. Hirao, S. Kishida, S-J. Kim and T. Yamashita, *Physica C*, 378, (2002) 303
 - [138] I. Matsubara, R. Funahashi, T. Adaniya, *Journal Of Materials Science Letters* 17, (1998) 981
 - [139] I. Matsubara, H. Kageyama, H. Tanigawa, T. Ogura, H. Yamashita And T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys*, 28, (1989) L1121
 - [140] C. Woods, S. Cooke, J. Helme and C. Caldwell, "Gravity Modification by High Temperature Superconductors," *Joint Propulsion Conference*, AIAA 2001-3363, 2001
 - [141] T. Hasebe, Y. Tanaka, T. Yanagiya, T. Asano, M. Fukutomi and H. Maeda, *Japan. J. Appl. Phys.* 31, (1991) L21
 - [142] C. Park , W. Wong-Ng, L.P. Cook, R.L. Snyder, P.V.P.S.S. Sastry, A.R. West, *Physica C*, 304 (1998) 265
 - [143] B. Gilbert, H. Zhang, F. Huang, M. P. Finnegan, G. A. Waychunas and F. Banfield, *Geochem. Trans*, 4, (2003) 2
 - [144] P. Badica and K. Togano, *J. Mater. Res.* 20, (2005) 3358
 - [145] E. S. Machlin, "Thermodynamics and Kinetics", *Giro*, 1991
 - [146] Y. Cai, S.K. Chan, I.K. Sou, Y.F. Chan, D.S. Su and N. Wang, *Adv. Mater.* 18, 109, 2006
 - [147] S. J. Tjong, "Nanocrystalline Materials", *Elsevier*, 2006
 - [148] S.B. Zhang , S.H. Wei, *Phys. Rev. Lett.* 92, (2004) 86102,
 - [149] T. D. Aksenova, P. V. Bratukhin, S. V. Shavkin, V. L. Melnikov, E. V. Antipova, N. E. Khlebova and A. K. Shikov, *Physica C*, 205, (1993) 271
 - [150] T. H. Lang, D. Buhl, D. Schneideir, S. Al-Wakeel and L. J. Gaukler, *J. Electroceram.* 1, (1997) 133
 - [151] E. Cecchetti, P. J. Ferreira and J. B. Vander Sande, *Supercond. Sci. Technol.* 13, (2000) 1270,
 - [152] W. Zhang and E. E. Hellstrom, *Physica C*, 218, (1993) 141
 - [153] A.P. Malozemoff, J. Maguire, B. Gamble and S. Kalsi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 9 (1999) 2469
 - [154] E. A. Dobisz, F. A. Bout and C. R. K. Mrrian, "In Nanomaterials: synthesis, Properties and Applications", *IOP, Bristol*, 1996
 - [155] E. I. Givargizov, "Higly Anisptropic Crystals", *Reidel Pub. Co. Tokyo*, 1987
 - [156] R. D. Ray and E. E. Hellstrom, *Physica C*, 251, (1995) 27
 - [157] T. Kasuga, M. Ono, K. Tsuji, Y. Abe, K. Nakamura and E. Inukai, *J. Mater. Res.* 9, (1994) 1098

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Aksaray’da doğdu. İlk Orta ve Lise eğitimini Aksaray, Bingöl ve Gaziantep illerinde tamamladı. 1999 yılında Öğrenci Seçme Sınavı (ÖSS) ile İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü Kazandı. 2003 Yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü ikincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsüne bağlı olarak Fizik Anabilim dalında Yüksek lisansa başladı. Prof. Dr. M. Eyyuphan Yakıncı danışmanlığında “Cam-Seramik BSCCO Süperiletken Sistemde Whiskerlerin Eldesi, Fiziksel, Manyetik ve Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi” isimli Yüksek Lisans Tezini 2005 yılında bitirdi. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizik Anabilim dalında Doktora programına kayıt yaptırdı. 2005 yılında İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Merkezinde (İBTAM) XRD sisteminde Sözleşmeli Personel olarak işe başladı.

SCI Index’e Giren Makaleler

Yazar(lar)		Makale Başlığı	Dergi Adı	Cilt/Sayı/ Sayfa	Tarih
1.	S.Altın, M.E. Yakıncı, Y. Balci and M.A.Aksan,	Fabrication and properties of superconducting single crystal cross-(micro)whiskers junction	Physica C	460–462 1337–1338	2007
2.	M.E.Yakıncı , M.A Aksan, Y. Balci and S Altın	Effects of thickness on the grain alignment and Jc properties of (Hg _{0.8} Re _{0.2}) Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x superconductor thick films	Physica C	460–462, 1386–1387	2007
3.	E.Bayazit, S. Altın, M.E. Yakıncı, M.A. Aksan and Y. Balci	The effect of Mo addition on the microstructure and Jc properties of MgB ₂ tapes fabricated by PIT method	Journal of Alloys and Compounds	457, 42–46	2008
4.	M.A. Aksan, S. Altın, Balci Y and M.E.Yakıncı	Structural characterization and transport properties of the HTc Bi ₂ Sr ₂ (Ca,Cd)Cu ₂ O _{8+δ} glass-ceramic rods	Materials Chemistry and Physics	106/428- 436	2007

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

	Yazar(lar)	Makale Başlığı	Dergi Adı	Cilt/Sayı/ Sayfa	Tarih
1.	S. Altin, M. Eyyüphan Yakinci, Y. Balci And M. A. Aksan	Electrical Properties of Superconducting Cross- (nano) Whiskers	Turkish Journal of Physics	V25,N5 325-328	2005
2.	S. Altin, M. A. Aksan, Y. Balci, Z.D. Yakinci and M.E.Yakinci	Crystallization Kinetics of Superconducting BiSrCaCuO Single Crystal Whiskers	Balkan Physics Letters	2008 Special Issue, 466-469	2008
3.	S. Altin, M. A. Aksan, Y. Balci, Z.D. Yakinci And M. E. Yakinci	Comparison of Fabrication Methods for Bi-2212 Superconductor Single Crystal Whiskers	Balkan Physics Letters	2008 Special Issue, 470-473	2008
4.	S. Altin, M. A. Aksan, Y. Balci And M. E. Yakinci	Pinning Properties Of Bi-2212 Single Crystal Whiskers	IOP, Journal of Physics: Conference series	153, 012004	2009
5.	Z. D. Yakinci, Y. Balci, S. Altin, M. A. Aksan And M. E. Yakinci	Magnetoresistance properties of MgB ₂ thick films on YSZ substrate using spray pyrolysis method	IOP, Journal of Physics: Conference series	153, 012001	2009

Ulusal ve Uluslararası Kongrelerde Sunulan Bildiriler

	Yazar(Lar)	Bildiri Başlığı	Kongre Adı, Tarihi
1.	S. Altin, M. Eyyüphan Yakinci, Y. Balci Ve M. A. Aksan	BSCCO Cam-Seramik Süperiletken Çubuklardan Whisker Üretimi Ve Genel Karakterizasyonu	III. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Sempozyumu, Bolu, Türkiye, 2005
2.	S. Altin, M. Eyyüphan Yakinci, Y. Balci And M. A. Aksan, Nanotr-I,	Electrical Properties Of Superconducting Cross-(Nano) Whiskers	NanoTr-I, Nanoscience And Nanotechnology, Ankara, Turkey, 2005
3.	S. Altin, Y. Balci, M. A. Aksan, M. E. Yakinci,	Effects Of Nano Al ₂ O ₃ Grains On The Growth Of Single Crystal Bi-2212 Superconducting Nano Whiskers	NanoTr-II , Nanoscience And Nanotechnology, Ankara, Turkey, 2006
4.	S. Altin , M. E. Yakinci, M. A. Aksan And Y. Balci,	Fabrication And Properties Of Superconducting Single Crystal Cross-(Micro)Whiskers Junction	8th International Conference On Materials And Mechanisms Of Superconductivity And High Temperature Superconductors (M2S-

			HTSC-VIII), Dresden, Almanya, 2006
5.	M. A. Aksan, S. Altın, Y. Balci, M. E. Yakıncı,	Transport Properties Of HTc BiSrCa(CuPr)O System	6th International Conference Of The Balkan Physical Union, İstanbul-Türkiye, 2006.
6.	E. Bayazit, M.A. Aksan, M. E. Yakıncı, S. Altın	Magnetic Properties Of Mo Substituted MgB ₂ Superconductor Tapes,	6th International Conference Of The Balkan Physical Union, İstanbul-Türkiye, 2006
7.	C. Aksu Canbay, S. Altın, A. Aydogdu, Y. Aydogdu And E. Yakıncı	Electrical And Optical Properties Of ZnO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ Composite Prepared By Sol-Gel Method	6th International Conference Of The Balkan Physical Union, İstanbul-Türkiye, 2006
8.	S. Altın, Z.D. Yakıncı, Sinem Türkoğlu, M. Özabacı, M. A. Aksan, Y. Balci, M. E. Yakıncı	İnce Nikel Tellerin Süperiletken MgB ₂ İle Kaplanması Ve Genel Karakterizasyonu	II. Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara, 2008
9.	M. Özabacı, S. Altın, F. G. Küçükler, Z.D. Yakıncı, E. Bayazit, M. A. Aksan, Y. Balci, M. E. Yakıncı	“Dip Coating” Yöntemi İle Şerit MgB ₂ Süperiletkenlerin Eldesi Ve Karakterizasyonu	II. Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara, 2008
10.	Z.D. Yakıncı, E. Bayazit, N. Türk, S. Altın, M. Özabacı, S. Altın, M. A. Aksan, Y. Balci, M. E. Yakıncı	“Çökelme Yöntemi” Kullanılarak MgB ₂ Kalın Filmlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu	II. Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara, 2008
11.	S. Altın, M. A. Aksan, Y. Balci And M. E. Yakıncı	Crystallization Kinetics Of Superconducting BISRCACUO Single Crystal Whiskers	24 th International Physics Congress Malatya-Turkey, 2007
12.	S. Altın, M. A. Aksan, Y. Balci And M. E. Yakıncı	Comparison Of Fabrication Methods For Bi-2212 Superconductor Single Crystal Whiskers	24 th International Physics Congress Malatya-Turkey, 2007
13.	M. A. Aksan, R. Öztürk, S. Altın, Y. Balci And M. E. Yakıncı	Thermal Properties In The Ce Substituted BSCCO-2223 Htc System Prepared By Glass-Ceramic	International Conference On Superconductivity And Magnetism Antalya, Turkey, 2008
14.	M. Özabacı, Z. D. Yakıncı, S. Altın, M. A. Aksan, Y. Balci And M. E. Yakıncı	Magnetoresistance Properties Of MgB ₂ Thick Films On YSZ Substrate Using Spray Pyrolysis Method	International Conference On Superconductivity And Magnetism Antalya, Turkey, 2008
15.	S. Altın, M. A. Aksan, Y. Balci And M. E. Yakıncı	Pinning Properties Of Bi-2212 Single Crystal Whiskers	International Conference On Superconductivity And Magnetism Antalya, Turkey, 2008
16.	Z. D. Yakıncı, Y. Balci, S. Altın, M. A. Aksan And M. E. Yakıncı	Effects Of Izostatic And Biaxial Pressure During The Preparation Of MgB ₂ Tapes	International Conference On Superconductivity And Magnetism Antalya, Turkey, 2008

Diğer Etkinlikler

1-	24 th International Physics Congress Malatya-Turkey, 2007, <i>Yerel Organizasyon Komitesi Üyesi</i>
2-	International Conference On Superconductivity And Magnetism (ICSM-2008) Antalya, Turkey, 2008, <i>Yerel Organizasyon Komitesi Üyesi</i>