T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CAM-SERAMİK BSCCO SÜPERİLETKEN SİSTEMDE WHİSKERLERİN ELDESİ, FİZİKSEL, MANYETİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

SERDAR ALTIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

MALATYA
Temmuz 2005

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü' ne,

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

Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

_____

(İmza)

Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI

_____

(İmza)

Doç. Dr. H. İbrahim ADIGÜZEL

_____

(İmza)

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../.....

Prof. Dr. Ali ŞAHİN

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CAM-SERAMİK BSCCO SÜPERİLETKEN SİSTEMDE WHİSKERLERİN ELDESİ, FİZİKSEL, MANYETİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Serdar ALTIN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilimdalı
80 + ix sayfa

2005

Danışman: Prof. Dr. M. Eyyüphan Yakıncı

Bu çalışmada cam-seramik yöntemi kullanılarak BSCCO sisteminde nano/mikro boyutlarda Bi-2212 whiskerler üretilmiştir. Üretilen whiskerelerin Fiziksel, mikroyapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Bi konsantrasyonunun whisker büyümesine katkısı ve yapıda meydana getirdiği değişiklikler araştırılmıştır.

Whisker oluşumu için optimum kompozisyonun $Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ olduğu, whisker boyutlarının diğer kompozisyona göre daha uzun olduğu bulunmuştur. Fakat Bi miktarı artırılarak üretilen whiskerlerde süperiletkenlik ve mikro yapısal açıdan çok az miktarda farklılıklar bulunmuştur. Bi miktarının daha da artırılmasıyla whisker oluşumunun duruduğu gözlenmiştir. Bunun yanında oluşan whiskerlerin $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ fazında olduğu ortaya çıkmıştır. Farklı kompozisyonlar için üretilen whiskerlerde kritik akım değerleri ve geçiş sıcaklıklarının yaklaşık aynı olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Süperiletkenlik, BSCCO süperiletken, Whisker, Kritik akım yoğunluğu

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PRODUCTION OF GLASS-SERAMICS BSCCO SUPERCONDUCTING WHISKERS AND DETERMINATION OF PHYSICAL, MAGNETIC AND ELECTRICAL PROPERTIES

Serdar ALTIN

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

80 + ix pages

Supervisor: Prof. Dr. M. Eyyüphan Yakıncı

In this study, nano/micro size Bi-2212 whiskers have been fabricated using conventional melt-quenching technique. Physical, microstructural and magnetic properties of the whiskers obtained were investigated. The effects of the excess Bi-amount in the system on the growth of the whiskers and on the superconducting properties were also examined.

The optimum nominal composition for the whisker formation was found to be $Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$.in which the length of the whiskers was longer than that of the other compositions. However, less difference in the superconducting and microstructural properties was obtained, compared to the whiskers containing excess Bi (for the 4223 and 5223 systems). It was observed that the whiskers did not form in the system with the further increase of the Bi-amount. The main phase obtained in all the samples prepared was Bi-2212. The critical current density, J_c, and superconducting transition temperature, T_c, of the whiskers produced in different initial compositions were found to be almost equal.

Key words: Superconductivity, BSCCO superconductors, whiskers, critical current density.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında İnönü Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi 2005/51 no'lu proje kapsamında yapılmış olup, projenin maddi olanakları kullanılmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında yaptığım deneyler, deneysel sonuçlarımın yorumlanması ve her türlü yardımını esirgemeyerek bana büyük bir sabırla yön veren tez danışmanım **Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI'** ya,

Manyetik ölçümlerin alınmasında ve yorumlanmasında bana yardımcı olan sayın bölüm başkanımız **Prof. Dr. Selçuk ATALAY**'a

Konu hakkında bilgilerini benimle paylaşan ve her türlü desteğini esirgemeyen **Yrd. Doç. Yakup BALCI**'ya,

Deneysel ölçümlerimin alınmasında ve teknik konularda her türlü desteğini gördüğüm **Dr. M. Ali AKSAN**'a,

Deneysel sonuçlarımın grafiksel çizimlerinde bana yardımcı olan **Emine BAYAZİT**'e,

Bana her zaman çalışmalarımda destek olan Annem, Babam ve Kardeşlerime **TEŞEKKÜR** ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET……		**i**
ABSTARCT…….		**ii**
TEŞEKKÜR……		**iii**
İÇİNDEKİLER……		**iv**
ŞEKİLLER DİZİNİ……..		**vi**
TABLOLAR DİZİNİ……...		**viii**
SEMBOLLER……..		**ix**
1.	**GİRİŞ…….**	**1**
2.	**SÜPERİLETKENLİK VE GENEL ÖZELLİKLER …….**	**2**
2.1.	Teorik Çalışmalar..……...	**5**
2.1.1.	BCS Teorisi…….	**6**
2.1.2	Elektron-Elektron Çekici Etkileşmesi…….	**6**
2.1.3.	Cooper Çiftleri…….	**7**
3.	**SÜPERİLETKEN SİSTEMLER……**	**9**
3.1.	$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ sistemi……...	**10**
3.2.	YBaCuO (YBCO) Süperiletken Ailesi……	**10**
3.3.	Tl-Bazlı Süperiletken Ailesi……	**11**
3.4.	HgBaCaCuO Süperiletken Ailesi……	**13**
3.5.	BiSrCaCuO Süperiletken Ailesi (BSCCO)…….	**15**
3.5.1.	n=1 ($Bi_2Sr_2CuO_{8+y}$) yapısı……...	**15**
3.5.2.	n=2 ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_6$) yapısı……	**17**
3.5.3.	n=3 ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$) yapısı……...	**18**
4.	**SÜPERİLETKEN MALZEME ÜRETİM TEKNİKLERİ……**	**20**
4.1.	Katıhal Reaksiyon Tekniği……..	**20**
4.2.	Sol-Gel Yöntemi……..	**21**
4.3.	Cam- seramik yöntemi…….	**21**
4.3.1.	Cam-Seramikler……...	**22**
4.4.	Whiskerler……	**25**
5.	**SÜPERİLETKEN WHİSKERLER……**	**27**
5.1.	Süperiletken Whiskerler Üzerinde Yapılan Çalışmalar……..	**28**
6.	**DENEYSEL YÖNTEMLER…….**	**37**
6.1.	Örneklerin Hazırlanması……..	**37**
6.2.	Isıl İşlemler……..	**37**
6.3.	Diferansiyel Termal Analizleri (DTA) ……..……..	**38**
6.4.	Termogravimetrik Analizler (TGA) ……...	**38**
6.5.	X-Işını Kırınımı Analizleri (XRD)……..	**39**
6.6.	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)……..	**39**
6.7.	EDAX Analizleri…….	**40**
6.8.	Manyetik Ölçümler……..	**40**
7.	**DENEYSEL ÖLÇÜM SONUÇLARI……..**	**41**
7.1.	Termal Analiz Sonuçları……..	**41**
7.1.1.	$Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonuna Ait DTA Analizi……...	**41**
7.1.2.	$Bi_4Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonuna Ait DTA Analizi……...	**43**
7.1.3.	$Bi_5Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonuna Ait DTA Analizi……..…..	**46**
7.2.	TGA analiz sonuçları…….	**48**
7.2.1.	$Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonunun TGA Analiz Sonuçları……..…..…	**48**

7.2.2. $Bi_4Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonunun TGA Analiz Sonuçları…… **49**
7.2.3. $Bi_5Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonunun TGA Analiz Sonuçları…… **49**
7.3. X-Işını sonuçları……..…….… **50**
7.3.1. $Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonu XRD sonuçları…….. **50**
7.3.2. $Bi_4Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonu XRD sonuçları…….. **52**
7.3.3. $Bi_5Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonu XRD Sonuçları…….. **54**
7.4. Mikroyapısal Analizler…….. **55**
7.4.1. $Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonu…… **55**
7.4.2. $Bi_4Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonu…… **61**
7.4.3. $Bi_5Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonu…… **65**
7.5. Manyetik Ölçüm Sonuçları……. **67**
7.5.1. Manyetizasyon- Sıcaklık (M-T) Ölçüm Sonuçları……. **67**
7.5.2. M-*H* Ölçüm Sonuçları…….. **69**
8. **SONUÇLARIN YORUMLANMASI……** **71**
8.1. Termal Analiz sonuçları…… **71**
8.2. XRD Sonuçları…….. **72**
8.3. SEM Analizleri…….. **72**
8.4. EDX Analizleri…….. **74**
8.5. Manyetizasyon- Sıcaklık (M-T) Ölçüm Sonuçları……. **74**
8.6 M-*H* Ölçüm Sonuçları……... **75**
8.7 Genel Sonuç…… **75**
8.8 İleri çalışmalar……. **75**
9. **REFERANSLAR……..** **76**
ÖZGEÇMİŞ…… **80**

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Fonon değişimiyle oluşan elektron- elektron etkileşmesinde Momentumun korunumu…… **7**

Şekil 3.1. Süperiletken malzemelerin tarihsel gelişimi…… **9**

Şekil 3.2. $La_{2-x}Sr_xCuO_4$'nun kristal yapısı ve uzay parametreleri……. **10**

Şekil 3.3. YBCO a) ortorombik b)tetragonal kristal yapısı ve uzay Parametreleri…… **11**

Şekil 3.4. TBCCO veTSCCO'nun kristal yapıları…… **13**

Şekil 3.5. Hg bazlı süperiletken grubunun kristal yapıları…… **14**

Şekil 3.6. BSCCO n=1 fazının kristal yapısı…… **16**

Şekil 3.7. BSCCO n=2 fazının kristal yapısı…… **17**

Şekil 3.8. BSCCO n=3 fazının kristal yapısı…… **19**

Şekil 4.1. Cam oluşumu için sıcaklık hacim ilişkisi, Tg cam geçiş sıcaklığı Tm ise erime sıcaklığıdır…… **22**

Şekil 4.2. Cam yapının ısıl işlemle birlikte yavaş bir şekilde kristal yapı haline gelmesi…….. **24**

Şekil 5.1. Bi-3223 kompozisyonundan üretilen whiskerler **27**

Şekil 7.1. Bi-3223 kompozisyonuna ait DTA analizi……... **42**

Şekil 7.2. Bi-3223 kompozisyonu için Kissinger metoduna göre $\ln(\alpha / T_x)$'nin karşı $1000/T_x$'e karşı grafiği…… **42**

Şekil 7.3. Bi-3223 kompozisyonu için Augiss-Bennet metoduna göre $\ln(\frac{\alpha}{T_x - T_0})$'nin 1/ T_x'e karşı grafiği…… **43**

Şekil 7.4. Bi-4223 kompozisyonuna ait DTA analizi…… **44**

Şekil 7.5. Bi-4223 kompozisyonu için Kissinger metoduna göre $\ln(\alpha / T_x)$'nin karşı $1000/T_x$'e karşı grafiği ……. **45**

Şekil 7.6. Bi-4223 kompozisyonu için Augiss-Bennet metoduna göre $\ln(\alpha / T_x)$'nin karşı $1000/T_x$'e karşı grafiği …….. **45**

Şekil 7.7. Bi-5223 kompozisyonuna ait DTA analizi…… **46**

Şekil 7.8. Bi-5223 kompozisyonu için Kissinger metoduna göre $\ln(\alpha / T_x)$'nin karşı $1000/T_x$'e karşı grafiği ……. **47**

Şekil 7.9 Bi-5223 kompozisyonu için Augiss-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ karşı 1000/T grafiği…… **47**

Şekil 7.10. $Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ kompozisyonuna TGA analizi…… **48**

Şekil 7.11 $Bi_4Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ kompozisyonuna TGA analiz…… **49**

Şekil 7.12. $Bi_5Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ kompozisyonuna TGA analizi…….. **50**

Şekil 7.13. Bi-3223 kompozisyonundan farklı ısı işlem süreleri için elde edilen whiskerlerin XRD sonuçları…… **51**

Şekil 7.14. Bi-4223 kompozisyonundan farklı ısıl işlem süreleri için elde edilen whiskerlerin XRD analizi…… **52**

Şekil 7.15. Bi-5223 kompozisyonundan elde edilen whiskerlere ait XRD sonucu. **55**

Şekil 7.16. Bi-3223 kompozisyonundan 810^0 C'de a), b) 2,5 saat c), d)5 saat e), f)10 saat ısıl işlem sonucunda elde edilen malzemelerin SEM fotoğrafları……. **57**

Şekil 7.17. Bi-3223 kompozisyonundan 810^0 C'de a), b) 20 saat c), d) 40 saat e), f) 60 saat ısıl işlem sonucunda elde edilen malzemelerin SEM fotoğrafları…… **58**

……...
Şekil 7.18. Bi-3223 kompozisyonundan 810^0 C'de a),80 saat b) 80 saat çatlaktan büyüyen c), d) 120 saat e), f)1800 saat ısıl işlem sonucunda elde edilen malzemelerin SEM fotoğrafları…….. **59**
Şekil 7.19. Bi-3223 kompozisyonundan 810^0 C'de a), b) 240 saat ısıl işlem sonucunda elde edilen malzemelerin SEM fotoğrafları…… **60**
Şekil 7.20. Bi-4223 kompozisyonundan 805^0 C'de a), b) 40 saat c), d)60 saat e), f)80 saat ısıl işlem sonucunda elde edilen malzemelerin SEM fotoğrafları……. **63**
Şekil 7.21. Bi-4223 kompozisyonundan 805^0 C'de a), b) 120 saat c), d) 180 saat ısıl işlem sonucunda elde edilen malzemelerin SEM fotoğrafları……. **64**
Şekil 7.22. Bi-5223 kompozisyonundan 80 saat a), b) 795^0 C c), d) 800^0 C e), f) 805^0 C ısıl işlem sonunda elde edilen malzemelerin SEM resimleri… **66**
Şekil 7.23. Bi-3223 kompozisyonundan a)40, b)80, c)120 ve d)180 saat ısıl işlem sonucunda üretilen whiskerlere ait M-T eğrileri…… **67**
Şekil 7.24. Bi-4223 kompozisyonundan üretilen whiskerlere ait M-Tgrafiği……. **68**
Şekil 7.25. Bi-3223 kompozisyonundan a)40, b)80, c)120 ve d)180 saat ısıl işlem sonucunda üretilen whiskerlere ait (M-H) histerisizleri…….. **69**
Şekil 7.26. Bi-4223 kompozisyonundan üretilen whiskerlere ait M-H ölçüm sonucu…….. **70**

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1.	Sızma derinliğinin I. Ve II. Tip süperiletkenlerdeki değeri……	**5**
Tablo 3.1.	Tl sistemi için bazı kritik akım ve geçiş sıcaklıkları……	**12**
Tablo 3.2.	Bi-2201 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemde bulunan en yakın oksijen atomlarının sayısı……	**16**
Tablo 3.3.	n=2 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemde ki en yakın oksijen atomlarının sayısı……	**18**
Tablo 3.4.	Bi-2223 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemde bulunan en yakın oksijen atomlarının sayısı……	**19**
Tablo 7.1.	Bi-3223 kompozisyonuna ait farklı ısıtma hızlarındaki kristalleşme ve kısmi erime sıcaklıkları……	**41**
Tablo 7.2.	Bi-4223 kompozisyonunu ilk kristalleşme ve kısmi erime sıcaklıklarının ısıtma hızı ile değişimi……	**44**
Tablo 7.3.	Bi-5223 kompozisyonuna ait farklı ısıtma hızlarındaki kristalleşme ve kısmi erime sıcaklıkları……	**46**
Tablo7.4.	Whisker üretimi için yapılan deneysel sıcaklık ve süre parametreleri..	**51**
Tablo7.5.	Whisker oluşumu için sıcaklık ve süre belirleme çalışması……	**53**
Tablo7.6.	Whisker oluşumu için sıcaklık ve süre belirleme çalışması……	**54**

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
Eg	Enerji Aralığı
n_s	Süperelektron sayısı
I_s	Çekirdeklenme Oranı
H	Aktivasyon enerjisi
ΔG	Birim Hacim Başına Gibbs Serbest Enerjisi

1.GİRİŞ

Yaklaşık yüz yıldır süperiletkenlik bilinmekte olup değişik branşlardaki bilim adamları tarafından farklı çalışma alanlarında incelenmiş ve hala da incelenmektedir. Süperiletkenlikteki en önemli ilerlemelerden biri LaBaCuO sistemi ile oksitli bileşiklerde süperiletkenliğin keşfi, sonra da YBCO, BSCCO, HgBaCuO veya TlBaCaCuO sistemlerinde süperiletkenliğin bulunmasıyla sıvı azot engelinin aşılması olmuştur [1-24].

Günümüzde süperiletken materyallerin teknolojide kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. 20. yüzyılın ortalarında Nb bazlı metal alaşımlarla yapılan güçlü süperiletken magnetler bu gün yerini yeni materyaller ile üretilmiş çok daha güçlü magnetlere, NMR, MR gibi cihazlara ya da hızlı trenlere bırakmaktadır. Mikro veya nano boyutta tasarlanan sensörler veya değişik devre elemanları ise teknoloji dünyasında yerini almaya başlamıştır. Bu uygulamaların başında SQUID'ler veya Josephson Junction'ları gelmektedir.

Bu gün mikro veya nano boyutta üretilebilen süperiletken whiskerler ise ilk olarak BSCCO süperiletken sisteminin cam seramik yöntemiyle I. Matsubara tarafından elde edilmiştir [24]. Ancak günümüzde nano ve mikro teknolojideki hızlı gelişmeler süperiletken whiskerlerin önemini artırmıştır. Whiskerlerin en önemli özelliği tek kristal (single crystal) formda olmaları ve 80-90 K arasında (üretilen kompozisyona bağlı olarak) süperiletken faza keskin bir şekilde geçebilmeleridir. Kristal kusurlarından veya safsızlık fazlarından arınmış bir durumda olmalarından ve c-ekseni boyunca büyümelerinden dolayı birçok uygulama için ideal özellikleri sağlamaktadır. Yaklaşık 0.1 mm ile 20 mm uzunluğunda ancak nano veya en fazla mikro boyuttaki genişlik ve kalınlığa sahip olmaları whiskerlerin çok küçük boyutta tasarlanabilecek sistemlerde rahatlıkla kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada $Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$, $Bi_4Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ve $Bi_5Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonları cam-seramik yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve whisker oluşumu araştırılarak oluşan whiskerlerin fiziksel ve süperiletkenlik özellikleri araştırılmıştır.

2. SÜPERİLETKENLİK VE GENEL ÖZELLİKLER

Süperiletkenlik makroskobik kuantum mekaniksel bir durumdur [1]. Süperiletkenlik kavramı ilk olarak 1911 yılında Onnes'un metalik civanın 4.15 K'de sıfır dirence sahip olduğunu bulmasıyla ortaya çıkmıştır [2]. Onnes önce deneyleri sırasında yaptığı bir hatadan dolayı civanın direncinin sıfır olduğunu düşünmüş fakat dikkatli ve titiz bir tekrarlama sonucunda bulduğu sıfır direnç özelliğinin gerçekten de elektronik olarak yeni bir faz olduğunu anlamıştır. Daha sonra teorik olarak saf metaller ve alaşımlar için çok düşük sıcaklıklarda fermi yüzeyi yakınlarındaki elektronların bağlı çiftler formuna sahip olduğu bulunmuş, bu çiftler Cooper çiftleri olarak adlandırılmış ve süperiletkenlik bu temel üzerinde açıklanmaya çalışılmıştır. Sıcaklık mutlak sıfırdan itibaren arttırıldıkça elektron çiftlerinin sayısı kritik sıcaklık değerine (T_c) kadar azalma eğilimi gösterir. T_c değeri geçildiğinde ise elektron çiftleri bozulur ve malzemenin süperiletkenlik özelliği kaybolup yapı dirençli özellik gösterir.

Süperiletkenliğin diğer şaşırtıcı bir özelliği de malzeme süperiletken fazda iken manyetik alan uygulandığında uygulanan alanı dışlamasıdır. Bu olay Meissner ve Ochsenfeld tarafından [3] 1933 yılında keşfedilmiştir ve Meissner etkisi olarak adlandırılmıştır. Malzemeye manyetik alan uygulandığında malzeme yüzeyine yakın kesimlerde manyetik akı oluşur. Bu akı dolayısıyla örnek yüzeyinde bir manyetik alan indüklenir. Bu alan dışardan uygulanan alana göre ters yöndedir ve belli limit dahilinde dışardan uygulanan alanın örneğe girmesine engel olur (Meissner etkisi). Meissner etkisi uygulanan manyetik alan kritik manyetik alan değerini geçtikten sonra kaybolur ve malzeme normal duruma (dirençli hal) geçer. Süperiletken malzemeler manyetik alan altındaki davranışlarına göre iki farklı özellik gösterirler ve I. ve II. Tip olarak adlandırılırlar. I. Tip süperiletkenler de kritik alan değeri, H_c, tektir ve H_c değerinde süperiletken fazdan normal faza keskin bir geçiş gözlenir. II. tip süperiletkenler de H_{c1} ve H_{c2} olmak üzere iki farklı kritik alan değeri vardır. I. tipte olduğu gibi ilk kritik alan değeri olan H_{c1}'den sonra hemen normal dirençli duruma geçmez. H_{c1} ve H_{c2} arasındaki bölgede süperiletkenlik devam eder ve ancak H_{c2} geçildikten sonra tam olarak normal duruma geçilir. Bu bölge "mixed state" olarak tanımlanır. Karışık durumda (mixed state) süperiletken hala sıfır dirence sahiptir ancak kuantize akı çizgileri malzemenin içinde bazı bölgelere girebilir [4].

H*T*S (Oksit bazlı yüksek sıcaklık süperiletkenler) ve geleneksel (Metal yada alaşım) süperiletkenler arasındaki belirgin farklar vardır. HTS'lerin keşfiyle birlikte

geleneksel süperiletkenlere uygulanan deneyler ve teoriler hızlı bir şekilde tekrarlanmıştır. Fakat sonuçlar karmaşıklık ve zıtlıklar içermektedir.

Teknolojik açıdan süperiletkenliğin önemli bir özelliği de taşıyabildikleri akım değerinin diğer malzemelere göre çok daha yüksek oluşudur. En iyi iletken metalik malzemeyle bile karşılaştırıldıklarında çok daha yüksek akım taşıyabildikleri görülür (Cu ile karşılaştırıldığında alan başına 10-100 kat arası). Süperiletken numunenin süperiletkenliğini bozmadan taşıyabileceği maksimum akıma kritik akıma, J_c, denir. Kritik akım değeri sıcaklığın azalmasıyla artmaya başlar ve mutlak sıfırda maksimum değerine ulaşır. Kritik akım yoğunluğu yarı deneysel olarak M-H eğrisi yardımıyla Bean'ın [6] geliştirdiği denklemlerle hesaplanabilir.

$$J_m = \frac{30(\Delta M)}{d} Acm^{-2}$$

veya

$$J_m = \frac{20(\Delta M)}{a(1-\frac{a}{3b})} Acm^{-2} \qquad 2.1$$

Genel olarak tanecik büyüklüğüne göre hesaplama yapılacak olursa birinci ifade ve küp veya dikdörtgenler prizması şekline sahip örnekler için de ikinci ifade kullanılabilir. Bu ifadelerde $\Delta M = M_+ - M_-$ (M-H eğrisinde M_+ pozitif manyetizasyon ve M_- negatif manyetizasyonu gösterir), d tanecik büyüklüğü, a ve b ise numunenin boyutlarıdır. Bununla birlikte deneysel olarak da J_c belirlenebilir. Öyle ki süperiletken malzemede belirli bir akım değerinden sonra potansiyel (diğer bir ifadeyle direnç) oluşur. Potansiyelin ilk oluşmaya başladığı durumdaki akım yardımıyla J_c bulunabilir.

Uyum uzunluğu (Coherence Lenght) kavramı ilk olarak Pipard [3] tarafından 1953 yılında ortaya atılmıştır. Uyum uzunluğu süperiletken içinde konuma bağlı manyetik alan olduğunda elektron yoğunluğunun yaklaşık olarak sabit kaldığı uzunluktur. Yani süperiletkenliğin oluşabileceği en küçük boyut veya elektron çiftlerinin bir arada bulunabileceği mesafedir. Süperiletken numune içinde safsızlık varsa, elektronlar daha fazla saçılacağından uyum uzunluğu azalır. Saf bir süperiletkende uyum uzunluğu karakteristik bir özelliktir ve $\xi = 0.39h\upsilon_f/\pi E_g$ bağıntısıyla hesaplanır. Burada V_f fermi enerjisindeki elektronların hızı, E_g ise BCS teorisinden tanımlanan $E_g = [(\hbar^2/2m)k_f q_0]$ denklemi ile ifade edilir. Uyum uzunluğu

YBaCuO için 2,2 nm ve BiSrCaCuO için 4,2 nm olarak bulunmuştur [7]. Uyum uzunluğu T_c'nin altındaki bir sıcaklık için aşağıdaki denklemle de hesaplanabilir [7] ;

$$\frac{1}{\xi(T)} = \frac{1}{\xi(0)} + \frac{1}{\rho(T)} \qquad 2.2$$

Bu denklemde ρ ortalama serbest yoldur. Daha önce açıklandığı gibi süperiletken bir numuneye dış bir alan uyguladığımızda numunenin mükemmel diamanyetizma özeliğinden dolayı uygulanan alanı dışlaması için yüzey akımları oluşur. Bu oluşan akımların değeri aynı zamanda uygulanan dış manyetik alanın numunenin içine sızmasıyla ilişkilidir. Numune süperiletken haldeyken uygulanan dış manyetik alanın numunenin içine girme miktarına sızma derinliği denir ve λ ile gösterilir. London teorisine göre sızma derinliği;

$$\lambda = [mc^2/4\pi n_s e^2]^{1/2} \qquad 2.3$$

ile verilir. Burada m elektron kütlesi, n_s süperelektron sayısıdır. Sızma derinliği aynı zamanda sıcaklıkla da değişir. Gizburg-Landau teorisine göre;

$$\lambda(T) = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1-(\frac{T}{T_c})^4}} \qquad 2.4$$

Geçiş sıcaklığı yakınlarında;

$$\lim_{T \to T_c} \lambda(T) = \frac{\lambda_{GL}(0)}{\sqrt{1-(\frac{T}{T_c})}} \qquad 2.5$$

şeklinde hesaplanır. Burada $\lambda_{GL} = \lambda_0/2$ ve λ_0, sıfır kelvindeki sızma derinliğidir. Birinci tip süperiletkenlerde sızma derinliği izotropik iken ikinci tip süperiletkenler için sızma derinliği anizotropiden dolayı eksensel olarak farklı değerlere sahiptir, Tablo 2.1, [8].

Ginzburg-Landau parametresi, κ, ise sızma derinliğinin uyum uzunluğuna oranı olarak tanımlanır ($\kappa=\lambda/\xi$). κ' nın $1/\sqrt{2}$' den küçük yada büyük olmasına göre süperiletken malzememler I. tip veya II. tip süperiletkenler olarak ayrılırlar. Eğer $\kappa<(1/2)^{1/2}$ ise malzeme I. tip, $\kappa>(1/2)^{1/2}$ ise malzeme II. tip süperiletkendir [1].

Tablo 2.1. *Sızma derinliğinin I. Ve II. Tip süperiletkenlerdeki değeri* [1]

I.tip Süperiletken	λ_0 **(nm)**	**II.tip Süperiletken**	$\lambda_{a.b}$ **(nm)**	λ_c **(nm)**
Al	50	$Ca_{1,85}Sr_{0,5}CuO_4$	80	400
In	65	$YBa_2Cu_3O_7$	30	200
Sn	50	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	25	500
Pb	40			
Nb	85			

2.1.Teorik Çalışmalar

1911 yılında elektriksel direncin sıfır olarak gözlenmesi ve 1932'de manyetik akının dışlanmasının bilinmesine rağmen 1957 yılına kadar süperiletkenlik mekanizmasını tam olarak açıklayan teori geliştirilememiştir. Bu konuda ilerlemelerin çoğu 1935'de London ve 1950'de Gizburg- Landau teorisi ile başlamıştır. 1957'ye kadar süperiletkenliğin keşfinden tam 46 yıl sonra herkes tarafından kabul gören metal ve alaşım süperiletkenler için mikroskobik teori Bardeen, Cooper, Schrieffer (BCS) tarafından ortaya atılmıştır. BCS yaklaşımından sonra bu konuda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ancak özellikle yüksek sıcaklık süperiletkenleri açıklayan tam ve geçerli bir teori hala ortaya konulamamıştır. Bu teorik çalışmalar içerisinde en çok dikkat çekenleri aşağıda verilmiştir;

1-Anderson [9] tarafından 1987 yılında Resonating Valance Bond (RVB)teorisi.

2-Afleck ve Marston [10,11,12] tarafından 1988 yılında Staggered Flux Phase (SFP) teorisi, daha sonra bununla alakalı Wen ve arkadaşları [13] tarafından 1996'da Spin Gap phase ve 2001'de Kishine ve arkadaşları [14] Vorticeler üzerinde çalışmışlardır.

3-Zaanen ve Gunnarson [15] tarafından Stripes teorisi.

4-Vojta ve Sachdev [16] spin dalga yoğunluğu (SDW) teorisi

5-Varma [17] tarafından 2000 yılında Time-Reversal Symmetry Breaking teorisi

6-Chakravarty [18] tarafından 2001 yılında d-Density Wave (DDW) teorisi

7-Frantz [19] tarafından 2002 yılında QED3 phase teorisi

8-Laughin [20] tarafından Gossamer Superconductivity teorisi

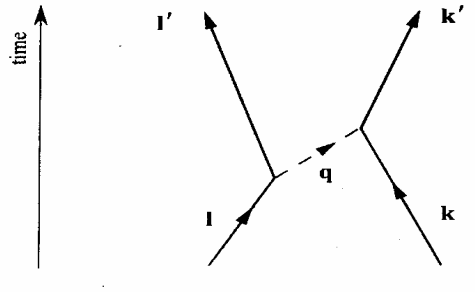
2.1.1. BCS Teorisi

Bu teori termal düzensizliklerin ve Coulomb itmesinin üstesinden gelen düzenli elektronlar düşüncesini temel almaktadır [21]. Elektronlar istatistiksel olarak aynı enerji ve momentumda aynı durumda olmayı tercih ederler. BCS teorisinin temel düşüncesi, elektron çiftlerinin örgü ile etkileşerek Cooper çiftlerini oluşturması ve oluşan çiftlerin momentum uzayında birbirlerine göre ters yönde ve aynı büyüklükte momentuma sahip olduğunu söyler. Düşük sıcaklıklarda bütün Cooper çiftleri aynı kuantum durumunda hareket ettikleri için süperakımı oluştururlar. Teorinin önemli noktalarından biri de, fermi yüzeyinin sonsuz küçük çekici bir kuvvet için kararsız ve bu çekici kuvvetin kaynağında fonon çiftlenimi olmasıdır. Bu durumda sistemin kinetik enerjisi artar fakat potansiyel enerji daha fazla azalacağı için sistemin toplam enerjisi azalır. Çiftlenen elektronlar aynı büyüklükte fakat zıt yönde momentuma sahip olurlar ve sistemdeki toplam momentum da korunur. Bu sonuç süperiletkenler için beklenen bir durumdur.

2.1.2. Elektron-Elektron Çekici Etkileşmesi

BCS teorisine göre elektronlar arası çekici etkileşme ilk olarak 1950'de Fröhlich [22] tarafından açıklanmıştır. Fononlar yardımı ile elektronların birbirini çekebileceği düşüncesi temel alınarak bu etkileşim açıklanmıştır. Fononlar yardımı ile elektronların çekilmesi çoğu metal ve alaşımlarda süperiletkenliğin oluşum sebebi olarak düşünülür, Şekil 2.1.

Çekici etkileşmenin elektronların örgünün pozitif iyonlarıyla polarize olduğunda artacağı düşünülür. Bu olay "overscreened" olarak adlandırılır. Overscreened dış bir elektrik alana sebep olur ve ikinci elektrona çekici bir kuvvet uygular.



Şekil 2.1 *Fonon değişimiyle oluşan elektron- elektron etkileşmesinde momentum korunumu.*

Overscreening için iki yol vardır: İlk olarak iç kuvvetler tarafından kararsız olan örgünün Overscreening ile yaratılan elektrik alan kuvvetiyle karalı hale getirilebilmesidir. İkinci olarak kararlı örgüde yük yoğunluğunun osilasyonu örgü rezonans frekansının altında ise overscreening oluşmasıdır. Yük osilasyonu elektronun fonon yaratmasıyla ve daha sonra ikinci bir elektronun absorbsuyonu ile arttırılabilir. Saçılan elektronların momentumundaki maksimum değişim, değişen fononların momentumundan kaynaklanır [21]. Eğer metal debye sıcaklığının çok altında bir sıcaklıkta ise q fermi dalga vektörü k_f'den çok daha küçüktür. Aynı zamanda elektron tamamen dolu durumdan boş duruma doğru saçılmış olmalıdır. Dolayısıyla saçılma olayı fermi yüzeyi etrafında $\hbar w_D$ genişliğinde ince bir kabukta olur [22].

2.1.3.Cooper Çiftleri

Cooper'a göre T=0'da fermi denizine iki elektron eklendiğinde bu elektronlar serbest elektron gazı olmadan birbirleri ile $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ potansiyeli aracılığıyla etkileşebilirler. Eklenen elektronlar zıt momentum ve dalga vektöründe ($\vec{k}$ ve $-\vec{k}$) durumunda düşünülür. Dolayısıyla iki elektronun kütle merkezi için dalga fonksiyonu:

$$\Psi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \sum_k g(\vec{k}) \exp[i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] \qquad 2.6$$

şeklinde olur. $\Psi(\vec{r}_1-\vec{r}_2)$ exchange durumunda simetrik Pauli dışlamasını sağlamak ve elektronların ayırt edilemeyeceğini göstermek için toplam dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır ve dolayısı ile elektronlar zıt spine sahip olmalıdır.

Elektron elektron etkileşimi için V($\vec{r}_1 - \vec{r}_2$) potansiyel kullanılarak hesaplanan enerji değeri denklem 1.7'deki gibi elde edilir [23].

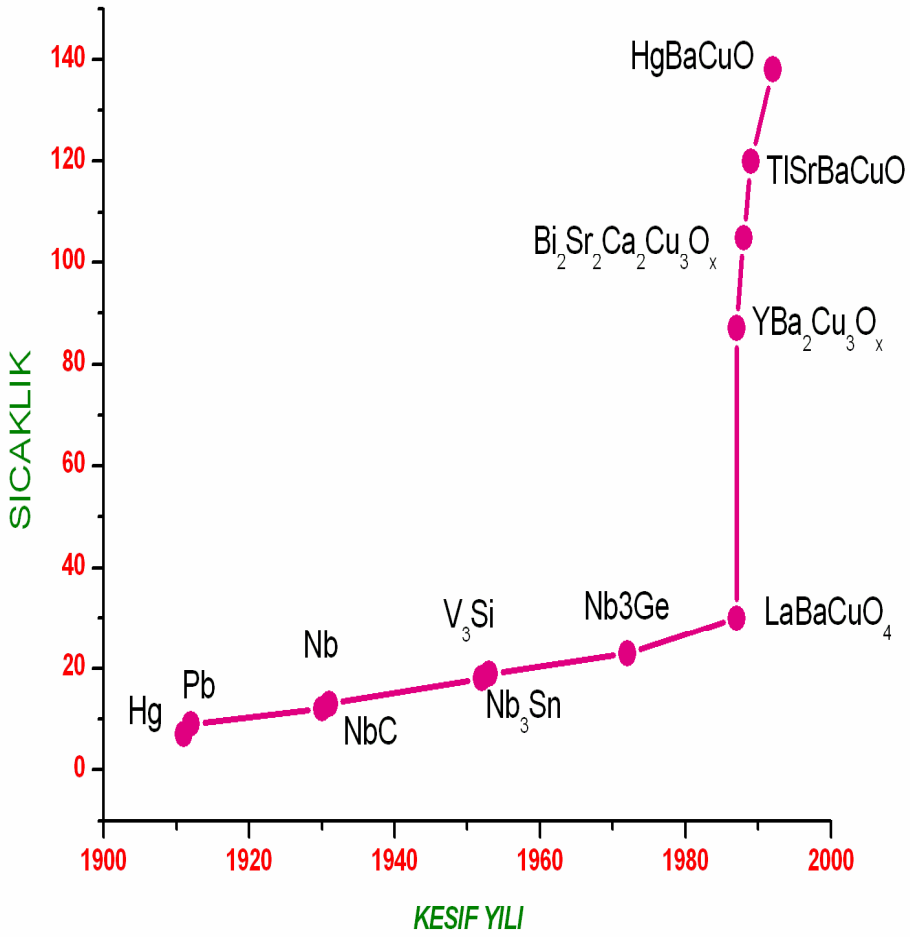
$$W = \frac{2\hbar w_D}{[1-\exp(2/N(0)V)} \qquad 1.7$$

Denklemde N ifadesi fermi yüzeyindeki serbest elektron durum yoğunluğunu göstermektedir. Bu ifade de enerji bütün pozitif potansiyel değerleri için, $V>0$, negatiftir ve çekici etkileşme olarak bilinir. Bu durum sistemin enerjisini düşüren birbirlerine bağlı iki elektronunu oluşumuna izin verir ve fermi denizi kararsız hale gelir. Çünkü fermi seviyesinin üstüne yerleşen iki elektronun perturbasyonları enerji olarak daha uygundur.

Çiftlenim olayı sistemin enerjisi negatif yönde değişmeyene kadar devam edecektir. Bu durumda zıt yönde momentuma sahip şekilde çiftlenen elektronlar varsayımı saçılma için durum sayısıyla çiftlerin artan bağ enerjisinin dikkate alınmasıyla elde edilir [23].

3.SÜPERİLETKEN SİSTEMLER

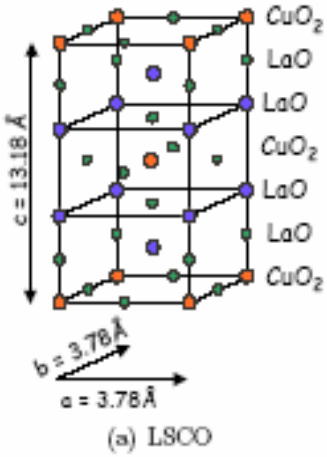
Süperiletkenliğin keşfi 1911 yılında metalik cıva ile başlamış ve günümüze kadar bu konuda çalışmalar halen devam etmektedir. Yüksek sıcaklık süperiletkenler, HT_c, veya oksitli süperiletkenler dönemi ise La bazlı süperiletkenin 1986 yılında keşfiyle başlamıştır. Tarihsel olarak bu malzemelerin gelişimi Şekil 3.1.'de verilmiştir. Bugüne kadar tespit edilmiş en yüksek süperiletken faz geçiş sıcaklığına sahip malzeme civa bazlı HgBaCuO süperiletken ailesidir.



Şekil 3.1. *Süperiletken malzemelerin tarihsel gelişimi [24].*

3.1 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ Sistemi

Yüksek sıcaklık süperiletkenlik La sisteminin Bednorz ve Müler tarafından 1986 yılında keşfi ile başlamıştır. Bu süperiletken malzeme oksit bazlı süperiletkenler içinde mekanik olarak en sert olanıdır. Tek kristal formda kolayca elde edilir ve süperiletken faz geçiş sıcaklığı, T_c, 30 K civarındadır. Genel formülü $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ şeklinde olan malzemenin kristal yapısı düzlemsel yapıda olup tetragonal simetriye sahiptir, Şekil 3.2. Yapıda bakır oksijen düzlemi sayısı bir tanedir. LaSrCuO sisteminde süperiletken durum için baskın yük taşıyıcıları hollerdir [4,24]. Sızma derinliği $La_{1,85}Sr_{0,5}CuO_4$ (T_c=40 K) için λ_{ab}= 800 Å, λ_c= 4000 Å ve uyum uzunluğu değerleri ξ_{ab}= 40 Å ve ξ_c= 7 Å dur [1]. La_2CuO_x için a=b=3,78 Å ve c=13,18 Å olarak belirlenmiştir [25].

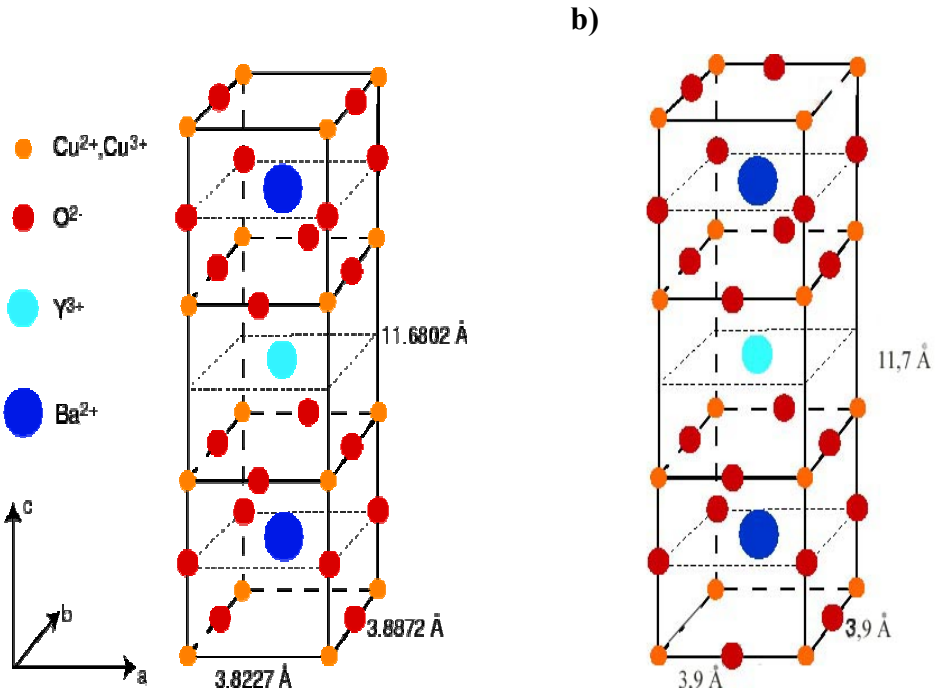


Şekil 3.2. *$La_{2-x}Sr_xCuO_4$'nun kristal yapısı ve örgü parametreleri [24].*

3.2. YBaCuO (YBCO) Süperiletken Ailesi

1987 yılında Wu [26] tarafından bulunan YBCO 77 K sıvı azot sıcaklığını aşan ilk süperiletken malzemedir. Maksimum geçiş sıcaklığı, T_c, 90 K civarındadır. Saf ve tek fazlı olarak elde edilmesi kolay olup kristalografik açıdan da diğer süperietkenlere kıyasla daha düzenlidir. Kristal formasyonunda kare düzlem ve zincir düzlem şeklinde yapılaşmanın olduğu bilinmektedir. Yitriyum bazlı bu sistemde kritik sıcaklığın üstünde yük taşıyıcılar holler ve elektronlar iken kritik sıcaklığın altında süperiletken fazda yük taşıyıcıları elektronlardır [25]. YBaCuO sistemi yapısındaki oksijen miktarına ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak tetragonal veya ortorombik yapıda kristal simetrisine

sahiptir. Yapısal olarak oksijen miktarına aşırı duyarlıdır. Oksijen ortamında ısıl işlem uygulandığında yapı $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ formunda oluşur ve süperiletkendir.



Şekil 3.3. *YBCO a) ortorombik b) tetragonal kristal yapısı ve birim hücre parametreleri [25,27].*

Oksijensiz ortamda veya eksik oranda oksijenle ısıl işleme tabi tutulursa tetragonal yapıda ve süperiletken olmayan faz elde edilir. Ortorombik ve tetragonal yapı için kristal parametreleri ve yapılar Şekil 3.3'de verilmiştir. YBCO için sızma derinliği λ_{ab}= 300 Å, λ_c= 5000 Å ve uyum uzunluğu ξ_{ab}= 30 Å ve ξ_c= 4 Å olarak bulunmuştur [25].

3.3. Tl-Bazlı Süperiletken Ailesi

Tl bazlı süperiletkenler grubu 1988 yılında Sheng ve Herman [27] tarafından bulunmuştur. Bu süperiletken ailesi iki farklı gruptan oluşmaktadır. Bunlardan ilki TlSrCaCuO ailesidir ve BSCCO süperiletken ailesine çok benzer bir yapı gösterir. BSCCO'da Bi yerine Tl alınmasıyla elde edilmiştir. Genel formülü $TlSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ şeklindedir. n= 1,2,3 olmak üzere üç farklı fazı vardır, Şekil 3.4. Toksit bir malzemedir

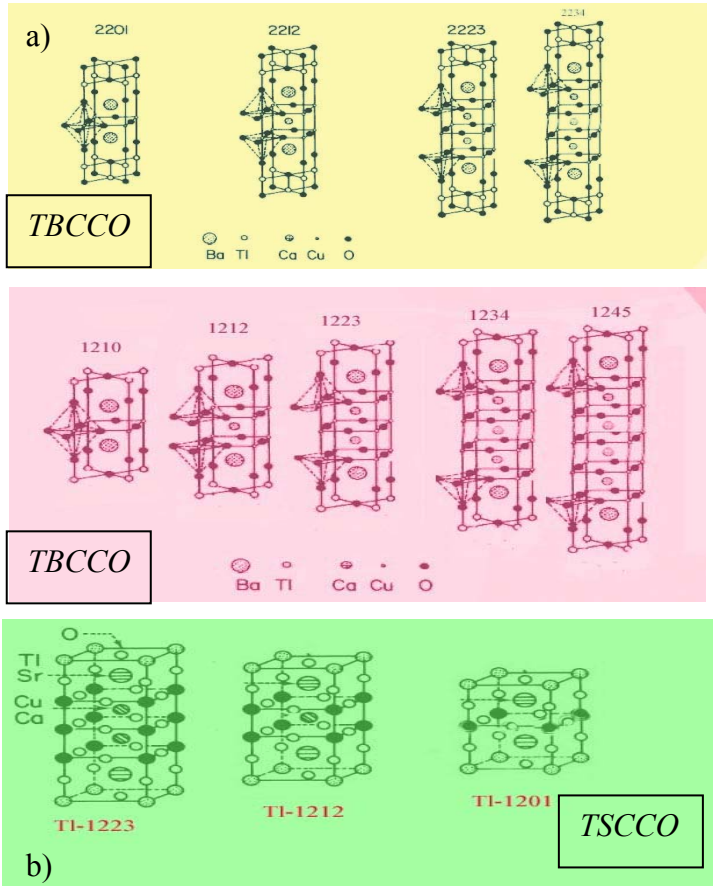
ve üretimi zordur. İkincisi ise TlBaCaCuO ailesidir. Tl-O düzlemi sayısına göre iki ana gruba ayrılır ve genel formülü $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$ şeklindedir. m=1 için n=1,2,3,4,5 ve m=2 için n=1,2,3,4 farklı değere sahip fazları vardır.

m=1 için yapı tetragonaldir ve birim hücre parametreleri a=b= 3,8 Å ve c=5.4 Å +3.4n (n=1-5) Å olarak bulunmuştur. m=2 için kristal yapısı tetragonal simetriye sahiptir. n=1 için a=b= 3,9 Å, c= 23,2 Å, n=2 için a=b= 3,9 Å, c= 29,4 Å, n=3 için a=b= 3,9 Å ve c= 36,0 Å'dur [26,27,28,29,30].

Tl bazlı süperiletken üzerinde yapılan çalışmalarda belirlenen bazı geçiş sıcaklıkları ve kritik akım değerleri Tablo 3.1.'de gösterilmiştir [31].

Tablo 3.1. *Tl sistemi için bazı kritik akım ve geçiş sıcaklıkları [*26,27,28,29,30,*31].*

Bileşik	**Faz**	T_c	J_c **(A/cm^2)(T=10 K)**
TBCCO	1201	50	-
TBCCO	1212	82	-
TBCCO	1223	133	$2\ 10^4$- $1{,}1\ 10^5$
TBCCO	1234	127	-
TBCCO	2201	90	-
TBCCO	2212	105	-
TBCCO	2223	127	$2{,}66\ 10^4$
TBCCO	2234	119	-
T(B,S)CCO	1223	-	$2{,}8\ 10^4$

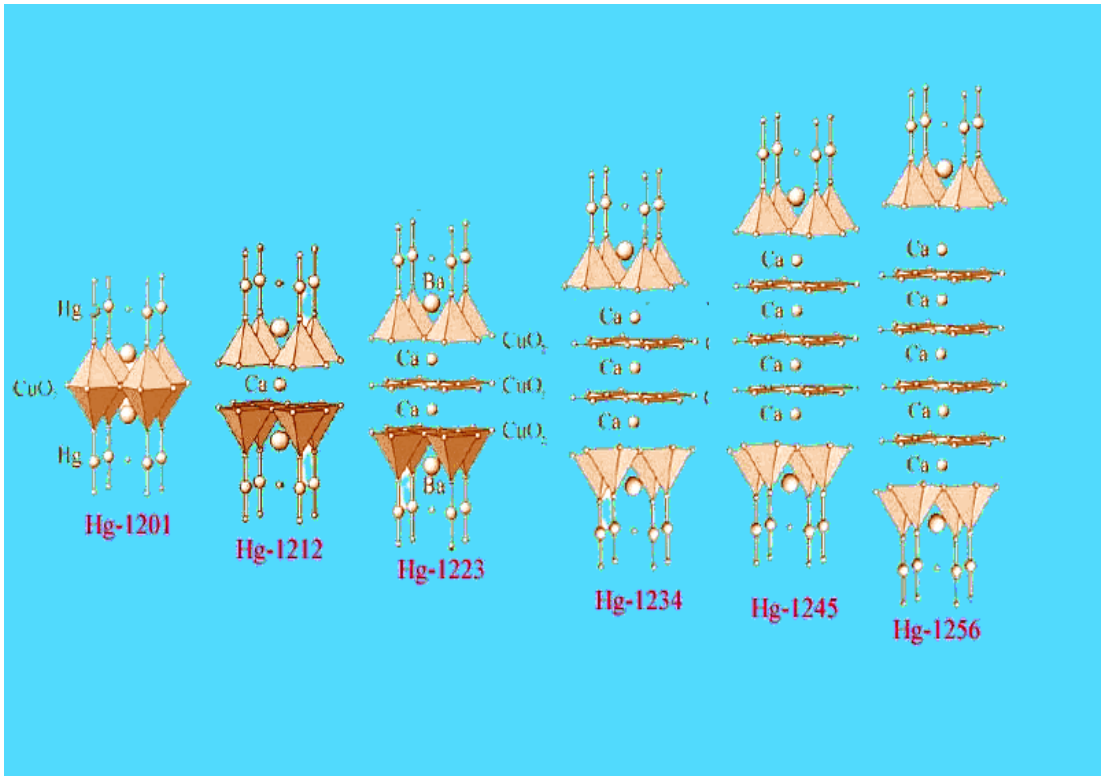


Şekil 3.4. a) TB*CCO ve b)TSCCO'nun kristal yapıları [31].*

3.4.HgBaCaCuO Süperiletken Ailesi

Civa bazlı süperiletken ailesi ilk olarak 1993 yılında S. N. Putilin ve arkadaşları tarafından [26] bulunmuştur. Genel formülü $Hg_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+\delta}$ şeklindedir. m=1 için altı farklı fazı vardır, Şekil 3.5. Hg-1201 fazı için geçiş sıcaklığı T_c 97 K , Hg-1212 fazı için geçiş sıcaklığı T_c 128 K, Hg-1223 fazı için T_c 135 K Hg-1234 fazı için T_c 127 K, Hg-1245 fazı için T_c 110 K ve Hg-1256 için 107 K civarındadır. m=2 için ise üç farklı fazı vardır. Hg-2212 fazı için geçiş sıcaklığı 44 K, Hg-2223 fazı için T_c 45 K ve Hg-2234 fazı için T_c 114 K'dir. Bu süperiletken grubunda basıncın büyük etkisi vardır. Basıncın artmasıyla birlikte kritik geçiş sıcaklığı artarken bakır oksijen düzlemleri arasındaki uzaklık fazlar arasında oransız bir şekilde değişmektedir. Yüksek basınç altında yapılan ölçümlerde T_c 160 K'ye kadar çıkarılmıştır [26,32,33,34]. Hg–1201 için sızma derinliği λ_{ab}= 160 nm, uyum uzunluğu ξ_{ab}=2,0 nm, Hg–1223 için sızma derinliği λ_{ab}= 150 nm, uyum uzunluğu ξ_{ab}=1,7 nm, Hg–1234 için sızma derinliği λ_{ab}= 130 nm ve

uyum uzunluğu ξ_{ab}= 1,8 nm olarak bulunmuştur [35]. Civa bazlı süperiletken sistemde süperiletken durumda baskın yük taşıyıcıları hollerdir [34, 35].



Şekil 3.5. *Hg bazlı süperiletken grubunun kristal yapıları [27].*

Hg bazlı süperiletken grubunun kristal yapıları BSCCO süperiletken ailesi ile büyük benzerlik göstermektedir ve BSCCO'da olduğu gibi Cu-O düzlem sayısının artmasıyla kritik sıcaklık artmaktadır. Hg-1201 fazında 1 tane, Hg-1212 fazında 2 tane, Hg-1223 fazında 3, Hg-1234'te 4 tane ve Hg-1245'te 5 tane bakır oksijen düzlemi vardır. m=2 fazı için Hg-2212 fazında iki tane, Hg-2223 fazında 3 tane ve Hg-2234 fazında 4 tane bakır oksijen düzlemi vardır. Ancak tek bakır oksijen düzlemi ile en yüksek geçiş sıcaklığına ulaşan ve bütün süperiletkenler arasında en yüksek T_c'ye sahip süperiletken civa bazlıdır [12]. Bütün fazlar tetragonal simetriye sahip olup bunlardan bazılarının kristal parametreleri m=1 ve n=1 için a=b=3.8755 Å ve c=9.4952 Å, n=2 fazı için a=b=3.8601 Å ve c=12.725 Å ve n=3 fazı için a=b=3.888 Å ve c=16.102 Å olarak belirlenmiştir [36].

3.5. BiSrCaCuO Süperiletken Ailesi (BSCCO)

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 [37]. BSCCO yapısının keşfinden kısa bir süre sonra genel formülü $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$ olarak elde edilmiştir.

Daha sonraki araştırmalar yapıdaki bakır atomunun miktarının kritik sıcaklık değerini direkt olarak etkileyen bir parametre olduğunu göstermiştir. Bu yapıda n=1, 2 ve 3 olmak üzere üç farklı faz vardır.

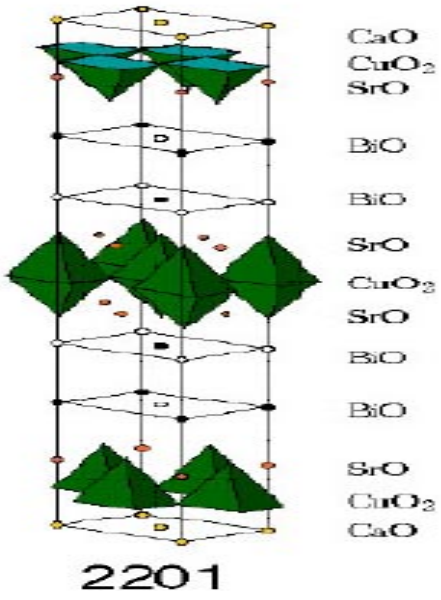
Bu sisteme ait kristal yapıların birbirlerine çok benzediği, tek farkın yapıdaki $CuO_2 - Ca - CuO_2$ tabaka sayısına bağlı olduğu anlaşılmıştır. Genel olarak yapının ortorombik ya da tetragonal yapıda olduğu görülmüştür. Bi bazlı süperiletken grubunda süperiletken durum için yük taşıyıcıları hollerdir [35].

3.5.1. n=1 ($Bi_2Sr_2CuO_{8+y}$) Yapısı

BSCCO ailesinin düşük sıcaklık 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 3.6.

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, Tablo 3.2.

Bu faz genelde tetragonal yapıya sahiptir. Fakat ortorombik simetri de gösterebilmektedir. Birim hücre parametreleri tetragonal yapı için a=b= 5.4 Å, c=24.4 Å, ortorombik faz için a=b=3.9 Å, c=24.4 Å'dur [26].



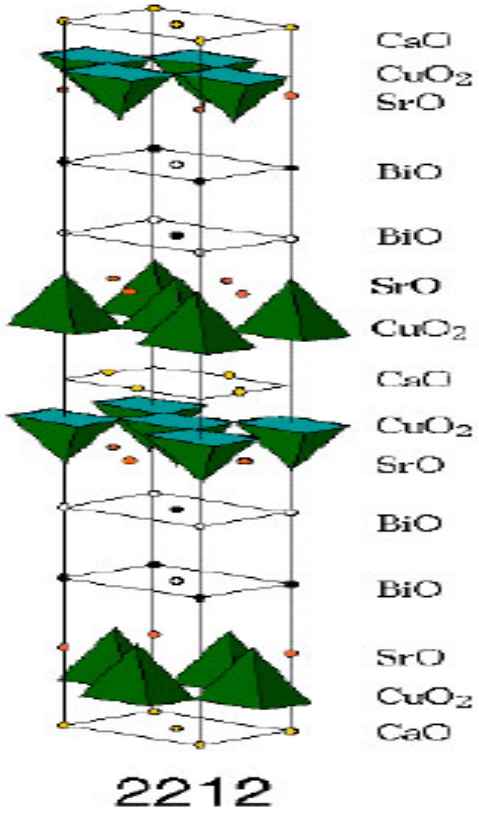
Şekil 3.6. BSCCO *n=1 fazının kristal yapısı [38]*

Tablo 3.2. *Bi-2201 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemde bulunan en yakın oksijen atomlarının sayısı* [38].

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

3.5.2. n=2 ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_6$) Yapısı

n=2 fazının geçiş sıcaklığı 80-90 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 3.7. Düzlemdeki bakır atomu kare piramidin köşelerine yerleşmiş beş oksijen atomuyla çevrilidir. Birim hücrede iki tane CuO düzlemi vardır. Oluşan bağlar, bağ uzunlukları ve oksijen miktarları Tablo 3.3'de verilmiştir. Bu faz için birim hücre ortorombik ve tetragonal olmak üzere iki tür simetri gösterebilmektedir. Ortorombik yapıda birim hücre parametreleri a=5.39 Å, b=5.41 Å, c=30.8 Å'dır. Tetragonal yapıda ise a=b=5.39 Å, ve c=30.6 Å'dır [39]. Bi-2212 fazı için uyum uzunluğu değeri ξ_{ab} = 4 Å, ξ_c = 0,2 Å ve sızma derinliği değerleri λ_{ab}=250 Å, λ_c=5000 Å'dur [1].



Şekil 3.7. BSCCO *n=2 fazının kristal yapısı [38].*

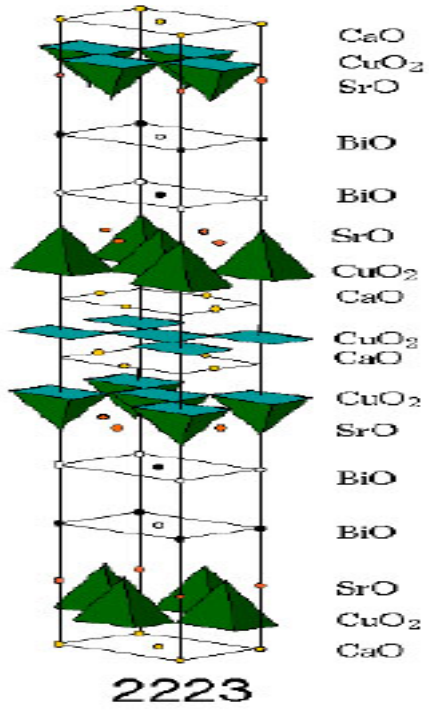
Tablo 3.3. *n=2 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemde ki en yakın oksijen atomlarının sayısı* [40].

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

3.5.3. n=3 ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$) Yapısı

Bu 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/CuO_2/CaO/CuO_2/CaO/CuO_2/SrO/BiO şeklinde c-ekseni boyunca düzlemsel bir istiflenme söz konusudur, Şekil 3.8.

Oluşan bağlar, bağ uzunlukları ve oksijen miktarları Tablo 3.4'de verilmiştir. Birim hücre tetragonal ve a=b=5.4 Å ve c=37.1 Å'dır [39]. Bu faz için uyum uzunluğu değeri ξ_{ab} = ~13 Å, ξ_c = ~2 Å ve sızma derinliği değerleri λ_{ab}=2000 Å, λ_c=10000 Å'dur [41,42].



Şekil 3.8. BSCCO n=3 fazının *kristal yapısı [38]*

Tablo 3.4. *Bi-2223 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemde bulunan en yakın oksijen atomlarının sayısı [40].*

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

4. SÜPERİLETKEN MALZEME ÜRETİM TEKNİKLERİ

Süperiletken malzemeler hazırlanan kompozisyonun veya süperiletken sistemlerin farklı özelliklere ve duyarlılığa sahip olmalarından dolayı farklı üretim teknikleri kullanılarak üretilebilmektedirler.

Dolayısıyla hazırlanan süperiletken malzemeye göre hangi yöntemin kullanılması gerektiği iyi analiz edilmelidir. Bu yöntemler süperiletken malzemeler göz önüne alındığında bazıları için çok iyi sonuç verirken bazıları için daha kötü sonuçlar verebilmektedirler. Bu yöntemlerin en yoğun kullanılanları katıhal reaksiyonu, sol-gel ve cam-seramik yöntemleridir. Ayrıca tek kristal üretimi için bazı konvansiyonel yöntemler bulunmaktadır.

4.1.Katıhal Reaksiyon Tekniği

Süperiletken malzeme hazırlamak için kullanılan en genel yöntemlerden biridir. Öncelikle oksit bazlı stokiyometrik tozlar alınır ve 1-2 saat kadar homojenliğe ulaşmak için öğütülür. Öğütülen tozlar için kalsinasyon işlemi 10-100 saat arası malzemeye göre değişen sıcaklıklarda yapılır. Bu işlem istenilen homojen kompozisyonu elde etmek için (özellikle karbonatlardan arınmak için) birkaç defa tekrarlanabilir. Son ısıl işlemden sonra malzeme ince toz haline gelinceye kadar öğütülür ve uygun bir basınç altında pelet haline getirilir. Elde edilen pelet yapının kristal formasyonunun oluşumunun tamamlanması için belirli bir sıcaklıkta 1-400 saat arası belirli bir gaz atmosferinde son ısıl işleme tabi tutulur.

Burada kullanılan gaz atmosferinin ortamı önemlidir. Eğer malzeme çabuk oksitlenen türden ise kullanılacak gaz argon veya hidrojen gibi eğer yapının oksijene ihtiyacı varsa oksijen gazı gibi uygun bir atmosfer seçilmelidir. Soğutma işlemi de önemli bir faktördür ve yavaş olması malzemede çatlaklar ve dislokasyonların oluşmaması için gereklidir. Eğer hızlı soğutma yapılırsa malzemede çatlaklar dislokasyonlar oluşabilir.

Aynı zamanda crucible seçimi de önemlidir. Yüksek sıcaklıklarda, seçilen crucible'den malzemeye doğru difüzyon gerçekleşeceği için dikkat edilmesi gereken bir parametredir [43, 44].

4.2.Sol-Gel Yöntemi

Süperiletken elde etme yöntemlerinden bir diğeri sol-gel yöntemidir. Bu metot düzenli ve uygun şartlarda yapıldığı taktirde katıhal reaksiyon yöntemine göre daha iyi sonuçlar verir. Çünkü karıştırılan meteryal sıvılaşmış formda olduğu için moleküler seviyede homojen yapı elde edilir. Bu yöntemde toz hazırlama birkaç kademede gerçekleşir. Başlangıç nitratları yada asetatları 2-10 saat karıştırılır ve 60-120^{0}C de ısıl işleme tabi tutulur. Elde edilen yapı viskoz halde sol şeklindedir. Daha sonra 90-150^{0}C de tekrar ısıtılır. Bu durumda elde edilen malzeme jel halindedir.

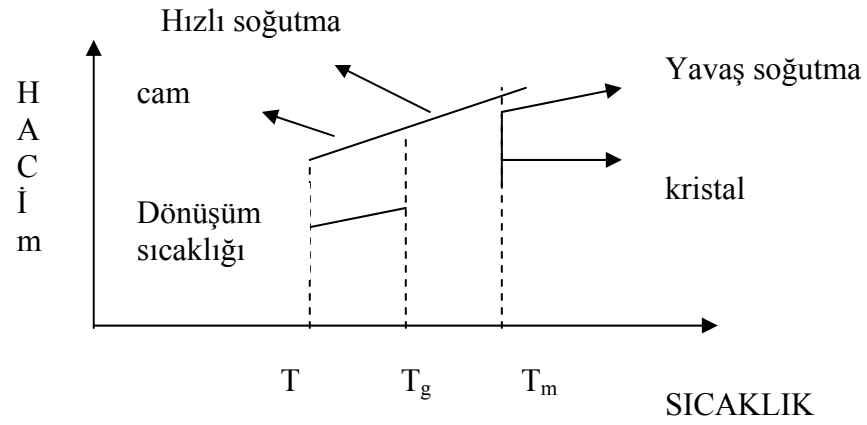
Bu işlemler sonunda ulaşılan tanecik boyutu oldukça küçüktür ve reaksiyonlar açısından daha uygundur. 250–500^{0}C de 10–5 saat ısıl işlem ile yapıdaki su, nitratlar ve asetatlar ayrılır. Kullanılan süperiletken malzemeye göre farklı yüksek sıcaklıklarda son ısıl işleme tabi tutulur. Bu yöntemde nitratlarının/asetatlarının kullanılması malzemenin ince toz haline gelmesi açısından sisteme ekstra oksijen sağlaması ve erime sıcaklığını düşürmesi bakımından avantajlıdır. Fakat nitratların/asetatların kullanılması, sıvı olması ve uzun hazırlama süresi gerektirmesi ve stokiyometrik oranlara ulaşmanın zorluğu açısından da dezavantajlıdır [45, 46].

4.3.Cam- seramik Yöntemi

Cam-seramik yöntemiyle süperiletken malzeme hazırlamak katıhal reaksiyon yöntemi kadar kolaydır. Hazırlanmak istenilen numunenin oksitli bileşikleri stokiyometrik oranlarda alınır ve agat havanda 2-3 saat öğütülür. Elde edilen tozlar alümina potaya konarak 1050–1300^{0}C arasında 10 dakika–3 saat arasında eritme işlemi uygulanır. Eriyik halindeki malzeme daha önceden soğutulmuş bakır/çelik/aliminyum levhalar arasına dökülerek ani soğutma yapılır. Bu işlemler sonucunda elde edilen malzeme 0,3–3 mm kalınlıkta cam (amorf) haldedir.

Bu metotta kullanılan eritme kabı çok önemlidir. Çünkü eritme sırasında bir kısım malzeme potadan eriyiğin içine difüz eder. Kullanılan pota üretilmek istenen malzeme içinde safsızlıklar ya da istenilen özelliklere negatif etki yapabilir. Elde edilen amorf yapılar belirli bir sıcaklıkta ve sürede kristalleşmenin gerçekleşmesi için ısıl işleme tabi tutularak cam seramik materyal elde edilir. Bu metodun avantajları ise elde edilen malzemenin aşırı yoğun olması, kimyasal homojenlik, mikro yapının istenilen şekilde olması, değişik şekil ve büyüklükte malzeme üretilebilmesidir. Bu yöntemin

dezavantajı ise eritme işleminden dolayı istenilen stokiyometriden sapmanın oluşabilmesi ve her süperiletken sistem veya kompozisyon için uygulanamamasıdır [47, 48].



Şekil 4.1. *Cam oluşumu için sıcaklık hacim ilişkisi, T_g cam geçiş sıcaklığı T_m ise erime Sıcaklığıdır [49].*

4.3.1 Cam-Seramikler

Cam üretimi 16. ve 17. yüzyıldan beri bilinmektedir [49]. Camlar homojen, şeffaf, izotropik ve kırılgan malzemelerdir. Cam üretimi eriyik halindeki malzemenin ani soğutulması ile elde edilir. Cam oluşumunda önemli faktörlerden birisi kristalleşme kinetiğini etkileyen soğutma hızıdır. Soğutma hızı yavaş olursa cam faz yerine yarı kristal ya da kristal faz oluşur, Şekil 4.1. Cam malzemelerde uzun düzen parametresi yoktur ve genel olarak periyodik bir yapı mevcut değildir, Şekil 4.2. Yapıda kısmi kristalleşme olsa da genel olarak periyodik bir düzenlenim mevcut değildir. Cam yapıya ısıl işlem uygulanması ile birlikte kristalleşme yani periyodik bir düzenlenme başlar ve kristalleşme tamamen bitene kadar devam eder. Cam malzemeler termodinamik açıdan kristal yapıya göre daha büyük kinetik enerjiye sahiptir ve yüksek viskoziteden dolayı yarı kararlı malzemelerdir. Eğer uygun şartlar sağlanırsa kristalleşebilirler. Kristalleşme için sürücü kuvvet, kristal ve süpercooled sıvı (amorf/cam) arasındaki "Gibbs serbest enerji" farkıdır. Bu optimum şarlarda yapıda kristalleşmeye öncülük eden çekirdeklenme merkezleri oluşur. Kararlı durum için çekirdeklenme oranı (I_s), termodinamik ve kinetik katkının fonksiyonu olarak denklem 4.1 de verildiği gibidir.

$$I_s = A \cdot D_{eff} \exp(-\Delta G^* / kT) \qquad 4.1$$

Burada D_{eff} etkin difüzyon, T sıcaklık, A sabit bir değerdir. Yüksek sıcaklıklarda difüzyon viskozitenin tersi ile orantılıdır. Çekirdeklenmenin aktivasyon enerjisi

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma^3 / \Delta G^2 \qquad 4.2$$

şeklindedir. Burada σ sıvı-katı arasındaki ara yüzey enerjisi, ΔG kristalleşme için sürücü kuvvettir. Termodinamik yaklaşımın yanında viskozite çekirdeklenmenin başlaması ve kristal büyümesi için anahtar bir parametredir. Eriyiğin artan viskozitesi atomların mobilitesini düşürür. Dolayısıyla bu olay kristalleşmeyi etkiler [49,50].

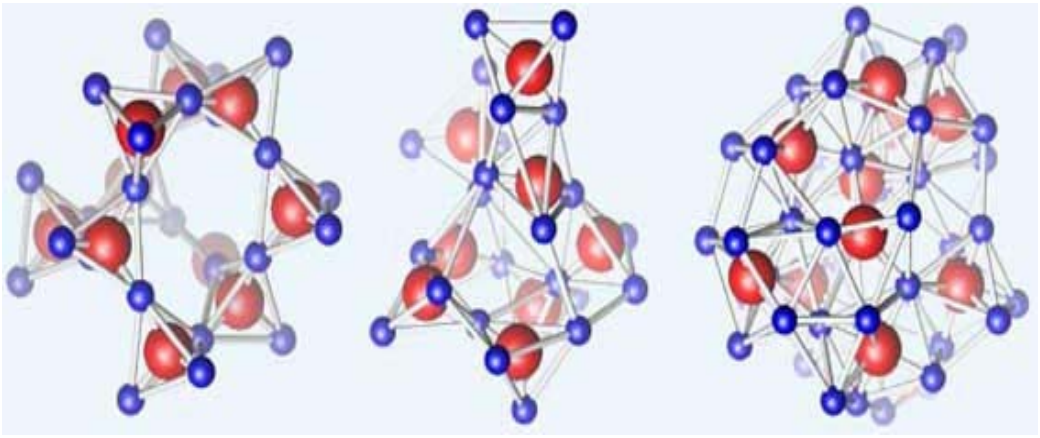
Oluşan çekirdeklenme merkezleri heterojen ve homojen olmak üzere iki farklı türdedir. Homojen çekirdeklenmede bütün hacim elemanları yapısal, enerji ve kimyasal olarak aynıdır. Yapı içinde bu tür çekirdeklenme çok nadir gerçekleşir. Homojen çekirdeklenmede kristalleşmenin yapı içinde her yerde aynı oranda oluşması beklenir. Heterojen çekirdeklenmede oluşan kristaller kimyasal (stokiyometrik) açıdan farklıdır. Dışardan eklenen malzemeler kristalleşmede etkilidir. Bu tip çekirdeklenmede malzeme içinde kusurlar çatlaklar ve dislokasyonlar kolaylıkla oluşabilmektedir.

Çekirdeklenmeden sonra kristalleşmenin olabilmesi için zamana ve yeterli sıcaklığa ihtiyaç vardır. Buna ek olarak kristalleşme için ısıtma hızı da önemli bir parametredir. Yüksek ısıtma hızları malzeme içinde termal zorlamalardan dolayı çatlaklara sebep olabilir [51].

Cam-seramik yöntemi ilk olarak Komatsu ve arkadaşları tarfından Bi-Sr-Ca-Cu-O süperiletken ailesinde kullanılmıştır [51]. Bu yapının cam-seramik yöntemi ile iyi sonuç vermesi yapıdaki Bizmut'un cam yapıcı bir oksit olmasıdır. Diğer süperiletken sistemleri bu yöntem kullanılarak hazırlanamamaktadır.

İlk olarak cam seramikler Ramur tarafından [52] 1738 yılında üretilmiştir. Ancak cam malzemelerle alakalı teoriksel çalışmalar ilk olarak Zacharisen tarafından [54] 1932 yılında Random Network teorisi ile başlamıştır. Zacharisen'e göre cam 20 Å boyutunda nano kristallerden oluşur. 1942 yılında Dietzel [55] coulomb etkileşmelerine göre camları sınıflandırmaya çalışmıştır. 1947 yılında Sun [56] "Single Bond Strength" yaklaşımı ile camları cam yapıcı, cam modifier ve intermediate olarak üçe ayırmıştır. 1971 yılında Stanworth iyon büyüklüklerine göre cam oluşumunu açıklamaya

çalışmıştır. 1979 yılında W. L. Mcmillan [50] cam-seramikler hakkında detaylı bir çalışma ile cam malzemelerin kristalleşme kinetikleri üzerinde çalışarak camların ve cam-seramiklerin fiziksel özelliklerini açıklamaya çalışmıştır.



Şekil 4.2. *Cam yapının ısıl işlemle birlikte yavaş bir şekilde kristal yapı haline gelmesi* [53].

Cam-seramiklerde yapının aktivasyon enerjisi genel olarak kabul görmüş iki farklı yaklaşım kullanılarak yarı deneysel olarak hesaplanır. Bunlar Kissinger ve Augiss-Bennet metotlarıdır. Her iki metotta da cam malzemenin kristalleşme ısıl işlemi boyunca dışarı verdiği ya da aldığı enerjinin ısıtma hızı ve uygulanan sıcaklıkla değişimi baz alınarak aktivasyon enerjisi (DTA analizi kullanılarak) hesaplanır. Kissinger metodu [57] temel alınarak yapılan hesaplamalar denklem 4.1. ile yapılmaktadır;

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

Bu denklemdeki; T_x Kristalleşme sıcaklığı, α Isıtma hızı, R ideal gaz sabiti, E_a aktivasyon enerjisi şeklindedir. Aktivasyon enerjisi hesabı için T_x sıcaklığı malzemeden malzemeye değişen ilk kristalleşmenin başladığı sıcaklık değeridir. Farklı ısıtma hızlarında alınan DTA sonuçları değerlendirilerek $\ln(\alpha/T_x)$'nin $1/T_x$'ye karşı grafiğe geçirilir ve bu eğimden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Augiss-Bennet metoduna [58] göre aktivasyon enerjisi hesaplamaları ise denklem 4,2 kullanılarak yapılmaktadır.

$$\ln(\frac{\alpha}{T_x - T_0}) = -\frac{E_a}{RT_X} + sbt \qquad 4.2.$$

Burada; T_x Kristalleşme sıcaklığı, T_0 mutlak sıcaklık (273,5 K), α Isıtma hızı, R ideal gaz sabiti, E_a aktivasyon enerjisi şeklindedir. Bu metotta da Kssinger metodunda olduğu gibi parametreler DTA analizlerinden belirlenerek $\ln(\alpha/T_x\text{-}T_0)$' nin $1/T_x$'e karşı grafiğinin eğimi kullanılarak kristalleşme aktivasyon enerjisi elde edilir.

4.4. Whiskerler

Whiskerler ilk olarak 1946 yılında H. L. Cobb [59] tarafından Cd elektro-kaplaması sırasında üretilmiştir. 1953 yılında Frank [60] ve J. D. Eshelby birbirlerinden bağımsız olarak whiskerlerin çatlaklardan büyüdüğünü bulmuşlardır. Her ikisine göre whiskerler yüzey oksidasyonu ile oluşan negatif gerilimden dolayı ortaya çıkmaktadır. 1954 yılında Fisher, Darken ve Carroll [61] Sn whisker üretimi ve büyümesi üzerine yaptıkları çalışmada whiskerlerin tek kristal olarak büyüdüğünü ve lineer büyüme oranına sahip olduğunu bulmuşlardır. 1963 yılında Glazunova ve Kudryavtsev Sn whiskerler üzerine yaptıkları çalışmalarda iç stresin whisker oluşumu için gerekli olduğunu ve ana matrixin kalınlığının da whisker oluşumuna etkisinin olduğunu bulmuşlardır. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda whisker oluşumunun iç gerilim, ısısal gradyent, kimyasal gradyent ısıl işlem sırasında uygulanan gaz atmosferi, tane büyüklükleri, sıcaklık ve nem gibi etkilerle de oluştuğu görülmüştür [62,63,64,65,66,67]. Fakat whisker oluşum mekanizması hala tam olarak açıklanamamaktadır.

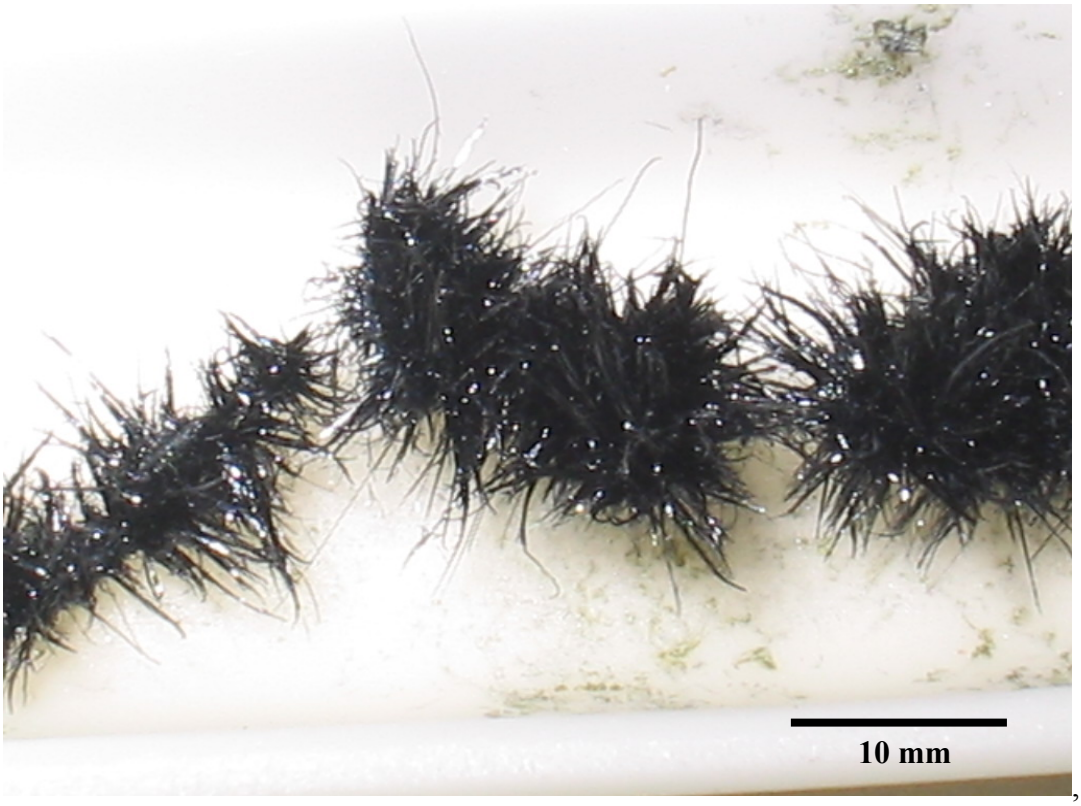
Süperiletken whiskerlerin elde edilmesinde hazırlanan malzemenin yoğun olması gerekir. Bu konuda yapılan çalışmaların büyük bir kısmında cam-seramik yöntemi kullanılmıştır. Whisker oluşumunu hızlandıran yoğun malzemeler elde edilmesi ve üretimin maliyet bakımından düşük olması cam seramik yöntemini daha genel hale getirmiştir. Nadiren de olsa katı hal reaksiyon yöntemi ile whisker elde edilmeye çalışılmıştır fakat, çok daha fazla ısıl işlem tekrarlanması gerektirdiği için ve elde edilen whiskerlerin cam-seramik yöntemiyle elde edilenlere göre daha küçük boyutlarda olmasından dolayı kullanışlı bir yöntem olmadığı saptanmıştır. Cam-seramik yöntemi ile elde edilen amorf yapılarda whiskerlerin çekirdeklenme merkezlerinden büyümeye başladığı gözlenmiştir. Aynı zamanda whiskerlerin oluşumu için cam-

seramik yönteminin kullanılmasının diğer bir sebebi ise atomların mobilitesinin yüksek olmasından dolayı daha kısa sürede daha uzun whiskerler oluşturulabilmesidir. Ancak whisker oluşumu ve oluşan whiskerlerin boyutları için en önemli faktörlerin sıcaklık ve süre olduğu bir çok araştırmacı tarafından belirlenmiştir [68,69,70,71,72,73,74,75].

5. SÜPERİLETKEN WHİSKERLER

Süperiletken malzemelerin teknolojiye aktarılabilmesi için kullanılan malzemenin fiziksel, elektriksel ve manyetik özelliklerinin ideal özelliklere yakın olması gerekir. Yani süperiletken malzemenin olabildiğince kristal kusurları, çatlaklar, dislokasyonlar ve safsızlıklardan arındırılmış olmalıdır.

Bu özelliklere sahip ince/kalın filmler, şeritler, kablolar ve değişik boyut ve şekillerde bulk malzemeler tek kristal veya polycrystal formda üretilmiş ve teknolojide de kullanıma sunulmuştur. Ancak bunlarla birlikte özellikle BSCCO sisteminde cam-seramik yöntemi kullanılarak tek kristal formda nano/mikro boyutlarda whisker'lar da üretilmekte olup günümüz teknolojilerinde kendisine çok değişik kullanım alanları bulabilmektedir.



Şekil 5.1. *Bi–3223 kompozisyonundan üretilen whiskerler.*

Genel olarak BSCCO whisker'lar n=2 formunda HT_c tek kristallerin özel bir şeklidir ve teknolojik uygulamalar için önemli malzemelerdir. Özelliklede junction, swich ve nano/mikro devre bağlantıları için ideal malzemeler oldukları bulunmuştur.

5.1 Süperiletken Whiskerler Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Özellikle BSCCO süperiletkenlerin keşfi ve cam-seramik formda üretilmeleri ile birlikte whiskerlarla çalışmalar I. Matsubara tarafından başlatılmış ve değişik boyutlarda üretilmiştir [68]. Ancak mikro-devre tasarımlar üzerine son yıllardaki gelişmeler ile birlikte tekrar ivme kazanmıştır. Bu çalışmaların başlıcaları şu şekilde sıralanmaktadır:

H. Jin ve arkadaşları [69] $(Bi,Pb)_2(Sr,Ca)_3Cu_2Ox$ whiskerlerin üretimi ve kritik akım yoğunluğu ölçümleri için çalışmalar yapmışlardır. Üretilen whiskerlerin metal ve alaşımlarda gözlenen esnek bir yapıya sahip olduklarını bulmuşlardır. Genel kompozisyon olarak $Bi_{1,8}Pb_{0,35}Sr_{1,9}Ca_{2,1}Cu_{3,1}O_x$ şeklinde hazırlanan toz kimyasallardan yola çıkılmış ve önce cam yapı elde edilmiştir. Daha sonra cam plakalar 825^0C'de oksijen ortamında 120 saat sinterlenmiş ve bu işlemler sonucu malzeme yüzeyinde whisker oluşumu gözlenmiştir. Oluşan whiskerlerin boyutları 1–8 mm boyunda 1–10 μm kalınlığında oldukları belirlenmiştir. EDAX analizi ile whiskerlar incelendiğinde yapının Bi–2212 kompozisyonuna sahip oldukları gözlenmiştir. Susceptibility ölçümlerin sonucunda kritik sıcaklığın 76,2 K olduğu bulunmuştur. Kritik akım değeri sıfır manyetik alanda 70 K 'da 20000 Acm^{-2} ve 63,4 K'da 29240 Acm^{-2} olarak ölçülmüştür.

M. Mizutani ve arkadaşları [70] Bi- tabanlı süperiletken whiskerlerin oluşumu sırasında değişik atmosfer etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada amorf tabakaların yüzeyine Al_2O_3 parçacıkları yerleştirilerek whisker elde edilmiştir. Bi:Sr:Ca:Cu:Al =1:1:1:2:0,75 şeklinde kompozisyon hazırlanmış ve eriyik üzerine Al_2O_3 parçacıkları yayılmış olan demir tabakalar üzerine dökülerek ani soğutma yapılmıştır. Elde edilen numuneler O_2, Ar ve hava ortamında ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Oksijenli ortamda gaz akış hızının whiskerlerin oluşumunda etkili olmadığı, Ar gaz ortamında whisker oluşmadığı gözlenmiştir ve hava ortamında oluşan whiskerlerin da oksijenli ortamla ile aynı olduğu bulunmuştur. X-ışını analizleri sonucunda üretilen whiskerlerin n=2 fazına sahip olduğu görülmüştür. Oluşum mekanizmasında çok fazla bir etki görülmese de O_2 gaz oranının T_c'yi değiştirdiği gözlenmiştir. Kritik akım yoğunluğuna O_2'nin etkisi değişik formatlarda bulunmuştur. $J_c=2x10^5$ A/cm^2 olarak ölçülmüştür. Ayrıca Al_2O_3 eklenmesinin J_c'yi arttırdığı bulunmuştur.

M. Tange [71] ve arkadaşları Bi-2212 whiskerlerin üretimi ve süperiletkenlik özellikleriyle ilgili çalışmalar yapmışlardır. Başlangıç kompozisyonu olarak da

Bi:Sr:Ca:Cu=2,2:1,8:1:2 materyalini almışlardır. Örnek 780 – 855 ^{0}C arası hava ortamında kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra elde edilen malzemeler tekrar toz haline getirilmiş ve pelet yapılmıştır. Bu peletler 865^{0}C'de 100 saat tekrar ısıl işleme tabi tutularak birkaç kez tekrar edilmiştir. Isıl işlem süresince O_2 ve Ar ortamında gaz oranları sırasıyla 30 ve 120 ml/sn olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu işlem sonucu elde edilen whiskerlerin boyu 0,4–1,6 mm ve kalınlığında 0,5–2 μm olarak ölçülmüştür. Whiskerlerin x-ışını analizi sonuçlarında yapıda sadece n=2 fazının bulunduğunu gözlemişlerdir. R-*T* ölçümlerinde sıfır alanda geçiş sıcaklığı 80 K, olarak belirlenmiştir.

M. Truccato ve arkadaşları [72] Bi-2212 whiskerlerin üretimi ve bunlara kontak yapma yöntemleri üzerine çalışmışlardır. Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=2:0,5:1,9:2,2:4, Bi:Sr:Ca:Cu=1:1:1:2 + %10 Al_2O_3 ve Bi:Sr:Ca:Cu=1,5:1:1:2 şeklinde üç farklı kompozisyon hazırlamışlardır. Tozların üçü de 1100^{0}C'de hava ortamında 30 dakika süreyle erime işlemine tabi tutulmuş ve soğuk bakır levhalar arasına dökülerek cam elde edilmiştir. Eritme sırasında alimüna potadan %2-3 miktarında Al_2O_3 malzemelerin içine karıştığı ve bunun whisker oluşumuna pozitif bir katkıda bulunduğu belirlenmiştir. Fakat alimüna miktarı artırıldığında bunun whisker oluşumuna engel olduğu anlaşılmıştır. Oluşan whiskerların boyutları 500 μm-5 mm boyunda ve 1–10 μm kalınlığında olduğu belirlenmiştir. T_c'yi ölçmek için kontak işlemi, optik mikroskopla özel bir kalıp yardımıyla lazerle kesilerek ve gümüş boya kullanılarak yapılmıştır. 10 μm genişliğinde 1 μm kalınlığında whiskerler safir taban üzerine yerleştirilerek özel bir maske yardımıyla kontak yapılmıştır. Geçiş sıcaklığı 80 K olarak belirlenmiştir.

M. Tange ve arkadaşlarının [73] diğer bir çalışmasında Bi–2212 whiskerlerin üretimi ve karakterizasyonu hakkında çalışmışlardır. Başlangıç kompozisyonu Bi:Sr:Ca:Cu= 2,2:1,8:1:2 formunda alınarak whisker oluşma sıcaklığı ve kısmi O_2/Ar gazı basıncı değiştirilerek optimum whisker oluşum değerlerini belirlemeye çalışmışlardır. Bu bileşim için ideal oluşum sıcaklığı 875^{0}C ve optimum gaz basıncı %20 olarak belirlenmiştir. Ortalama 1,39 mm uzunluğunda ve 1,8 μm kalınlığında whiskerler elde edilmiştir. R-T ölçümlerinde T_c'nin 81,5 K ve ΔT_c değerinin 6,8 K olduğu, manyetik ölçümlerde ise T_c'nin 84,9 K ve ΔT_c'nin 7 K olduğu belirlenmiştir.

M. Yamada ve arkadaşları [74] Bi–2212 whiskerlerin oluşumuna M(Ag, Pb, K ve Li) katkılanmasının etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada whisker üretimi için fiziksel faktörler araştırılmıştır. Belirlenen oranlarda hazırlanan numune MgO potalar içerisine konarak 1200^{0}C'de 2 saat eritildikten sonra bakır levhalar arasına dökülerek

ani soğutma yapılmıştır. Sinterleme zamanı 800-890^{0}C arasında hava ortamında 100 saat olarak belirlenmiştir. Sinterleme zamanı değiştirildiğinde Ag, Pb, K ve Li katkılanmaları için optimum whisker oluşum sıcaklığı sırasıyla 850, 870, 865, 860^{0}C olarak belirlenmiştir.

N. Hoshi ve arkadaşları [75] Bi-2212 whisker oluşum mekanizmasını araştırmışlardır. Başlangıç kompozisyonu Bi:Sr:Ca:Cu:Al=1:1:1:2:x ve Bi:Sr:Ca:Cu:Ag = 2:2:2:3:x (x=0.5,0.6,0.7,0.75) olarak alınmıştır. Al katkılanmış whiskerlerin 1 cm ve Ag katkılanmış whiskerin 700 μm civarında uzunluğa sahip olduğunu gözlemişlerdir. Whiskerin kristal yapıları araştırıldığında yapının tek kristal Bi–2212 olduğu anlaşılmış, Al ve Ag'nin de whisker'ların yapısına girmediğini gözlemişlerdir. Al eklenmiş kompozisyondan elde edilen whiskerden R-*T* ölçümü yapılmış ve T_c=80 K olarak belirlemişlerdir. Ag katkılı whiskerde R-*T* ölçümü whisker boyutlarının küçük olmasından dolayı yapılamamıştır. Yapılan analizlerde Bi açısından zengin fazın whisker oluşumuna önemli katkıda bulunduğu gözlenmiştir.

T. Hatano ve arkadaşları [76] saf oksijen akışı olmadan Bi–2212 whisker üretimi üzerinde çalışmışlardır. Başlangıç kompozisyonu olarak Bi:Sr:Ca:Cu=3:2:2:4 almışlardır. Eriyik halindeki malzeme paslanmaz çelik levhalar arasına kalınlığı 0,5 cm olacak şekilde dökülerek ani soğutma yapılmıştır. O_2/N_2 gaz ortamında 830-860^{0}C'de 1-5 gün süre ısıl işlem yapmışlardır. Elde edilen whiskerların x-ışını analizleri yapının tek kristal ve (00*l*) yönelimine sahip olduğunu göstermiştir. R-*T* sonuçları da kritik geçiş sıcaklığının 75 K olduğunu göstermiştir. Oksijen kısmi basıncı P_{O2} değiştirilerek whisker oluşumuna etkisini araştırılmışlar. Bi-2212 whisker oluşumu için ideal oksijen basıncının 0,7 bar olduğu belirlenmiştir.

Y Takano ve arkadaşları [77] cross-whisker junctionlar üretmişler ve bunları kullanarak Josephson özellikleriyle düzen parametrelerini araştırmışlardır. Bu çalışmada aynı zamanda kritik akım yoğunluğunun çapraz whiskerlar arasındaki açıya bağımlılığı da araştırılmıştır. MgO taban üzerine çapraz olarak yerleştirilen whiskerların arasındaki açı 90-20^0 şeklinde değiştirilmiş ve her açı değeri için kritik akım değeri ölçülerek grafiğe geçirilmiştir. Whiskerların birbirlerine bağlanması için 850^{0}C'de 30 dakika Ar-%70 O_2 gaz ortamında ısıl işlem uygulanmıştır. 50 K'da alınan kritik akım değerlerinin açıyla değişimine bakıldığında 90^0 C'de kritik akımın maksimum olduğu gözlenmiştir. R-*T* ölçümleri de belirli açı değerleri için alındığında kritik geçiş sıcaklığında farklılıklar gözlenmiştir.

Y. Takano ve arkadaşları diğer bir çalışmalarında [78] josephson junction için cross-whisker üretim yöntemi üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada Bi–2212 whisker üretimi için başlangıç kompozisyonu olarak 3224 oranlarında olacak şekilde malzeme alınmış ve 1200^0C'de 30 dakika eritme işleminden hemen sonra ani soğuma yapılarak amorf bir yapı elde edilmiştir. Elde edilen amorf tabakalar 850^0C'de 120 saat N_2-%70 O_2 gaz karışımı altında tekrar ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemler sonucu elde edilen whisker'ların boyutlarının ortalama olarak 10–35 μm uzunluğunda ve 10-4 μm kalınlığında olduklarını belirlemişlerdir. MgO taban üzerine yerleştirilen whiskerlar çapraz şekilde yerleştirilerek whiskerların birleşmesi için tekrar 850^0C'de 120 saat N_2-%70 O_2 gaz karışımı altında ısıl işleme tabi tutmuşlardır. Bu elde edilen whiskerlarla kritik akım yoğunluğu belirlemek için dört kontak yöntemiyle I-V ölçümleri alınmıştır. Kritik akım değerini 5 K'de 1170 Acm^{-2} olarak hesaplamışlardır.

H. Jin ve J. Kötzler [79] BSCCO whisker oluşumuna La katkılanmasının etkisini araştırmışlar ve $Bi_2Sr_2Ca_{0,9}La_{0,1}Cu_2O_{\delta+8}$ kompozisyonu hazırlamışlardır. $Sr_2Ca_{0,9}La_{0,1}Cu_2O_{\delta+8}$ kompozisyonu 930^0C'de 28 saat ısıl işlemden sonra Bi_2O_3 ile karıştırılarak öğütülmüştür. Al_2O_3 pota içinde 800^0C'de 6 saat daha sonra 1030^0 C'de 6 saat ateşlenerek ve tekrar soğutularak 930^0 C'ye düşülmüştür. Daha sonra 5^0 C/h hızla 830^0 C ve 1^0 C/h ile oda sıcaklığına düşülmüştür. Bu ısıl işlemler sonucunda 1-4 mm uzunluğunda, 5-80 μm kalınlığında ve 1-10 μm genişliğinde süperiletken whiskerler elde edilmiştir. Üretilen whiskerlerin x-ışını analizlerinde (*00l*) düzlemlerine ait yansımalar elde edilmiştir. Bu çalışmada whiskerlerin oluşumu için düşük sıcaklık gradyentine ihtiyaç olduğu belirlenmiştir.

Satoru Kishida ve arkadaşları [80] cam seramik yöntemi ile üretilen amorf tabakalara Al_2O_3 eklenmesinin whisker oluşumuna etkisini araştırmışlardır. Bi:Sr:Ca:Cu:Al= 1:1:1:2:0,75 kompozisyonunu cam seramik yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Ani soğutma işleminde soğutulmuş demir tabakalar üzerine Al_2O_3 parçacıkları yaymışlardır. Ayrıca whisker oluşumuna oksijen gaz akışının etkisini araştırmışlar ve oksijen gaz akışının whisker oluşumuna etkisinin olmadığını bulmuşlardır. Hava ortamı ve %100 O_2 ortamında elde edilen whiskerlerin aynı olduğu gözlenmiştir. Ar ortamında whisker oluşumunun büyük bir derecede azaldığı gözlenmiştir. Elde edilen whiskerlerin hem n=2 hem de n=3 fazını içerdiği bulunmuştur. Kritik akım yoğunluğu hesaplamalarında oksijen gaz akışının etkin bir parametre olduğunu gözlemişlerdir. Al_2O_3'ün whisker oluşumunu hızlandırdığı bulunmuştur.

Ichiro Masubara ve arkadaşları [81] whisker oluşumuna oksijen gaz akışının etkisini araştırmışlardır. Bi-2212 + Al_x (x=0,5-1) kompozisyonunu hazırlamışlar ve cam seramik yöntemini kullanarak 2-10μm kalınlığında, 20-2 mm uzunluğunda whiskerler üretmişlerdir. Bu çalışmada oksijen gaz akışının whisker oluşumu için gerekli bir parametre olduğu bulunmuştur. Bi ve Cu bakımından fakir bölgelerde whisker oluşumunun fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada kritik geçiş sıcaklığı 80 K olarak belirlenmiştir.

R. Jayavel ve arkadaşları [82] modifiye edilmiş ısıl işlem yöntemiyle whisker oluşumu üzerinde çalışmışlardır. Bi-2212 kompozisyonu hazırlanmış ve cam seramik yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen amorf yapılar 885^0 C'de 60-120 h ve 200-300 ml/sn oksijen ortamında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isı işlemde soğutma işlemi kademeli olarak yapılmıştır. Yapılan çalışmada en uzun elde edilen whiskerin 10mm, 80μm eninde ve 5 μm kalınlığında olduğu belirlenmiştir. Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı 76 K olarak ölçülmüştür. Geçiş sıcaklığının düşük olması nedeni ile üretilen whiskerlerin overdoped bölgede olabileceği yorumu yapılmıştır.

A. Krapf ve arkadaşları [83] süperiletken whisker üretimi üzerinde çalışmışlardır. Başlangıç kompozisyonu olarak Bi-2212 seçilmiş ve cam seramik yöntemi kullanılmıştır 930^0 C'de 100 saat eritme işleminden sonra eriyik saatte 0,3 K hızla 820^0 C sıcaklığa düşürülmüştür. Bu işlem sırasında whiskerlerin 880^0 C'de oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan whiskerlerin 1-5 μm genişliğe, 10-150 μm kalınlığa ve 2-7 mm uzunluğa sahip oldukları bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda whiskerlerin esnek olduğu, geçiş sıcaklığının 81,5 K olduğu ve Bi-2212 fazına sahip olduğu bulunmuştur.

Hua Jin ve arkadaşları [84] süperiletken whisker oluşumu ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi üzerine çalışmışlardır. $Bi_{1,8}Pb_{0,35}Sr_{1,9}Ca_{2,1}Cu_2O_x$ kompozisyonu hazırlanarak 1100^0 C'de 15 dakika eritilerek ani soğutma yapılmıştır. Daha sonra elde edilen amorf yapılar 830^0 C'de 158 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Aynı zamanda diğer bir amorf yapıya 820^0 C'de 121 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Bu işlemler sonucunda 820^0 C'de ısıl işlem gören numunede whisker oluşumu gözlenmiş diğer numunede ise bilinen BSCCO yapısı olan yapraksı oluşum meydana gelmiştir. Oluşan whiskerlerin süperiletken faz geçiş sıcaklığı 107- 80 K aralığında ve R-*T* grafiklerinde basamaklı yapının oluştuğu gözlenmiştir. Bu da whiskerlerin içinde hem n=2 hem de n=3 fazının varlığını göstermiştir. Whiskerlerdeki kritik akım yoğunluğu değerleri 63,4 K'de 29000 A cm^{-2} olarak ölçülmüştür.

H. Tanaka ve arkadaşları [85] Bi- süperiletken whiskerlerin üretimi ve XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy) yöntemi ile malzemenin yüzeyindeki elementler arasındaki kimyasal bağ yapısını incelemişlerdir. Bunun için $Bi_1Sr_1Ca_1Cu_2Al_{0,75}$ kompozisyonu hazırlanmış ve cam seramik yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen amorf yapılar 886^0 C'de 100 saat oksijen ortamında whisker oluşumu için ısıl işleme tabi tutulmuştur. Whiskerlerin boylarının yaklaşık olarak 5 mm uzunluğunda 0,3 mm eninde ve 10 μm kalınlığında olduğu bulunmuştur. XPS sonuçlarına göre Bi Süperiletken whiskerlerin yüzeyinin yalıtkan özellik gösterdiği gözlenmiştir. Süperiletken Junction yapımı için whiskerlerin oksijen ortamında tekrar ısıl işleme tabi tutularak yüzeyin tekrar süperiletken hale geldiği bulunmuştur.

M Tange ve arkadaşları [86] yüksek saflıkta ve kalitede süperiletken whisker üretimi üzerinde çalışmışlardır. Başlangıç kompozisyonu olarak Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1,8:2 hazırlanmış ve cam-seramik yöntemi kullanılmıştır. Optimum whisker oluşum sıcaklığı 875^0 C olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında üretilen whiskerlerin 1,39±0,005 mm uzunluğunda ve 10,2±2,5×1,8±1 μm kesit alanına sahip olduğu belirlenmiştir. R-*T* ölçümlerinde geçiş sıcaklığı 81.5 K olarak belirlenmiştir. Bu ölçüm sonuçlarına göre yapı içerisinde Bi-2223 fazının oluşmadığı ve geçişi arlığının da 6,8 K olduğu belirlenmiştir.

Ichiro Matsubara ve arkadaşları [87] yaptıkları çalışmada Bi bakımından Zengin bölgelerin whisker oluşumuna etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada $BiSrCaCu_2Al_xO_y$(x=0,5-1) kompozisyonları hazırlanmıştır. Cam seramik yöntemi ile elde edilen amorf tabakalar 865^0 C'de 40-320 saat arasında ısıl işleme tabi tutularak whisker oluşumu araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen whiskerlerin oluştuğu ana matrixte yapılan EDX analizi Bi:Sr:Ca:Cu:Al=36:25:12:21:6 olarak belirlenmiştir. Yapılan SEM çalışmalarında da whiskerlerin Bi miktarı açısından zengin bölgelerde büyüdüğü ortaya çıkarılmıştır. O_2 gaz akışının whisker oluşumuna etkisi araştırılmış ve gaz akışının termal ısı gradyentine sebep olduğu ve whisker oluşumunu pozitif etkilediği bulunmuştur.

Y.Q. Zhou ve arkadaşları [88] whisker üretimi ve oluşum mekanizması üzerinde çalışmışlardır. Başlangıç kompozisyonu olarak $Bi_{1,8}Pb_{0,35}Sr_{1,9}Ca_{2,1}Cu_{3,1}O_x$ seçilmiş ve cam seramik yöntemi kullanılmıştır. Yapılan çalışmada whiskerlerin iç stresten oluştuğu belirlenmiştir. Whisker oluşumu için O_2 ve Al'nin gerekli olduğu bulunmuştur. Yapılan çalışmada whisker oluşumu için ana matrix kalınlığının etkisi araştırılmış ve ana matrix kalın olduğunda whisker oluşumunun azaldığı, fakat ana matrix ince olduğunda whisker

oluşumunun arttığı bulunmuştur. Isıl işlem sırasında whisker oluşumunun incelenmesinde belirli bir süre sonra yapı içerisindeki iç stres azalacağından dolayı whisker büyüme hızının azalacağı ve belirli bir süre sonra iç stres tamamen kaybolacağından whisker büyümesinin duracağı bulunmuştur.

R.Javayel ve arkadaşları [89] Vapour-Liquid-Solid mekanizması ile Bi-2212 whisker üretimi üzerinde çalışmışlardır. Whisker üretimi için cam seramik yöntemi ile amorf yapılar elde edilmiş ve elde edilen amorf yapılara 880^0 C'de oksijen ortamında ısıl işlem uygulanmıştır. Yapılan bu çalışma sonucunda 2 mm uzunluğunda whisker elde edilmiştir. Yapılan SEM ve EDX incelemelerinde Bi ve Ca bakımından zengin bölgelerde whisker oluştuğu gözlenmiştir. Üretilen whiskerlerin stokiyometrisi $Bi_{2,45}Sr_{1,29}Ca_{1,53}Cu_{1,67}$ ve $Bi_{2,77}Sr_{1,27}Ca_{2,53}Cu_{0,67}$ olarak belirlenmiştir. R-*T* ölçümlerinde T_c 78 K olarak belirlenmiştir.

P. B. Mozhaev ve arkadaşları [90] whisker yapısı ve D.C elektriksel özellikleri üzerinde çalışmışlardır. Bi-2234 ve Bi- 6658 %0-5 Pb kompozisyonları hazırlanmıştır. Whisker üretimi için cam seramik yöntemi kullanılmıştır. Üretilen whiskerlerin boyutları 7 mm uzunluğunda 10-100 μm kalınlığında ve 1-3 μm genişliğindedir. SEM analizlerinde whiskerlerin tabakalı üst üste binmiş yapılardan oluştuğu belirlenmiştir. TEM analizlerinde whiskerlerin büyüme ekseni yönünde herhangi bir grain sınırına sahip olmadığı bulunmuştur. R-*T* ölçümlerinde geçiş sıcaklığı 96 – 73 K olmak üzere merdiven şeklinde olduğu gözlenmiştir. Bu da yapıda n=2 ve n=3 fazının her ikisinin de var olduğunu göstermiştir. 4,2 K'de kritik akım yoğunluğu Jc ~ 10^5 A/cm^2 olarak belirlenmiştir.

F. Hamed ve arkadaşları [91] süperiletken whiskerler üzerine farklı bir yöntemle kontak yapılması ve *ab*- ve *c*- düzlemine göre geçiş sıcaklığının belirlenmesi üzerinde çalışmışlardır. Whiskerler üzerinde gümüş boya ile yapılan kontak ile yapı içerisine gümüşün difuz ettiği düşüncesi ile pirinç ana malzemesine sahip özel bir kalıp ile kontaklama işlemi yapılmıştır. Bu işlemde kullanılan whiskerin boyutu 1 mm uzunluğunda, 20 μm kalınlığında ve 0,1 μm genişliğinde seçilmiştir. Bu yöntemde whisker üzerine sekiz ayrı kontak yapılmıştır. Kontaklardan dört tanesi *c*- ekseni boyunca geçiş sıcaklığının belirlenmesi diğer dört tanesi ise *ab*- düzlemi boyunca kritik sıcaklığın belirlenmesi için kullanılmıştır. *c*- ekseni boyunca alınan R-*T* ölçümlerinde kritik sıcaklığa kadar whiskerler yarı iletken bir karekter göstermiş geçiş sıcaklığı olan 80 K'e geldiğinde direnç aniden sıfıra düşmüştür. *ab*- düzlemi boyunca yapılan

ölçümlerde whiskerlerin metalik karekter gösterdiği gözlenmiş ve geçiş sıcaklığı 60 K olarak belirlenmiştir.

I. Gorlova [92] whiskerlerin süperiletkenlik özellikleri ve oluşan dislokasyonlar üzerinde çalışmıştır. $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2$ kompozisyonundan whisker üretmiştir. Üretilen whiskerler 0,5-5 mm uzunluğunda, 1-15μm kalınlığında ve 0,1-0,5 μm genişliğinde elde edilmiştir. Üretilen whiskerlerin geçiş sıcaklığı 80 K olarak belirlenmiştir. Whiskerler ile bulk tek kristaller karşılaştırıldığında dislokasyon yoğunluğu whiskerlerde daha az olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada 5 μm'den ince olan whiskerlerin mükemmel bir yüzeye sahip olduğu fakat diğerlerinde büyüme yönünde yönelmiş kusurlar olduğu gözlenmiştir. Whiskerler single kristallerle karşılaştırıldığında daha mükemmel kristal yapıya sahip olduğu ve kusurlarından uzak olduğu belirlenmiştir.

D. J. Miller ve B. W. Veal [93] whisker oluşumuna kurşun elementinin etkisi ve iletkenlik özellikleri üzerinde çalışmışlardır. $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ kompozisyonunu hazırlanmış ve cam seramik yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen amorf yapılar O_2 gaz ortamında 840^0 C'de 5 gün ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemler sunucunda whiskerler üretilmiştir. Üretilen whiskerlerin boyutları 0,5-7 mm boyunda, 10-100 μm kalınlığında ve 1-10 μm genişliğindedir. Area controled diffraction yöntemi ile whiskerlerin uzun ekseninin *c*- ekseni olduğu gösterilmiştir. Yapılan manyetizasyon ölçümlerinde whiskerlerde iki farklı geçişi sıcaklığı belirlenmiştir. Sırasıyla 81 K, 107 K geçiş sıcaklıkları yapı içinde Bi-2212 ve Bi-2223 fazlarının her ikisinin de varlığını göstermiştir. Aynı zamanda direnç sıcaklık ölçümlerinden Termal aktivasyon kanununa göre ($R \alpha e^{-Eg/kT}$) aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Bu yönteme göre aktivasyon enerjileri Bi-2212 fazı için 20 meV, Bi-2223 fazı için 22 meV olarak belirlenmiştir.

H. Uemoto ve arkadaşları [94] Bi bazlı süperiletken whisker oluşum mekanizması üzerinde çalışmıştır. Al_2O_3 parçacıklarının whisker oluşumuna etkisini araştırmışlardır. Başlangıç kompozisyonu olarak Bi:Sr:Ca:Cu:Al= 1:1:1:2:0,75 hazırlanmış ve cam seramik yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen amorf yapılar üzerine Al_2O_3 parçacıkları yerleştirilmiş ve 870^0 C'de 2 saat ısıl işleme tabi tutulup Al_2O_3 ün etkisi araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada Al_2O_3 parçacıklarının whisker oluşumu için çekirdeklenme merkezi olduğu, elde edilen whiskerlerin 20-60 μm kalınlığında ve yaklaşık 5 μm genişliğine sahip olduğu bulunmuştur. Bu metotta uzun whiskerler elde edilememiştir. Yapılan analizler sonucunda bazı whiskerlerin Cu ve Ca açısından zengin olduğu anlaşılmıştır. Yapılan R-*T* analizlerinde elde edilen whiskerlerin geçiş sıcaklıkları 109 K ve 78 K olarak belirlenmiştir.

M. Mansori ve arkadaşları [95] sol-gel yöntemi ile whisker üretimi ve üretilen whiskerlerin fiziksel ve süperiletkenlik özellikleri üzerinde çalışmışlardır. Yapılan bu çalışmada $(Bi,Pb)_2Sr_2CaCu_2O_x$ kompozisyonu hazırlanmıştır. Gel halindeki karışımdan sıvı fazların uzaklaştırılmasından sonra elde edilen katılaşmış yapı 10^0 C/saat hızla 830^0 C sıcaklıkta 5 gün kadar ısıl işleme tabi tutulmuş ve daha sonra 10^0 C/saat hızla oda sıcaklığına inilmiştir. Üretilen whiskerlerin X-ray analizine göre kompozisyonunun başlangıç kompozisyonu ile aynı özelliğe sahip olduğu ve *c*- parametresinin literatür çalışmalarıyla aynı olduğu, c=30,76 Å, belirlenmiştir. Elektriksel ölçümlerde whiskerlerin geçiş sıcaklığı 90 K olarak belirlenmiştir.

Y. Q. Zhou ve arkadaşları [96] whisker oluşumuna sıcaklık gradyentinin etkisini araştırmışlardır. $Bi_{1,8}Pb_{0,35}Sr_{1,9}Ca_{2,1}Cu_{3,1}O_x$ kompozisyonu hazırlanmış ve cam seramik yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen amorf yapı whisker üretimi için 820-850^0 C arasında 3-5 gün ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem sırasında fırın içerisinde farklı sıcaklık gradyentleri oluşturularak whisker oluşumuna etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada en uygun sıcaklık gradyent değerleri 2-5^0 C/cm aralığında elde edilmiştir. Bu gradyent aralığı aşıldığında whiskerlerin büyümesinin negatif etkilendiği gözlenmiştir. M-*T* ve R-*T* ölçümlerinden geçiş sıcaklıkları 78 K ve 108 K olarak belirlenmiştir.

P. Badica ve arkadaşları [97] whisker oluşumuna termal gradyentin etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada başlangıç kompozisyonu olarak Bi:Sr:Ca:Cu= 3:2:2:4 kompozisyonu hazırlanmış ve cam seramik yöntemi kullanılmıştır. Yapılan çalışmada termal gradyentin whisker oluşumunu yüksek miktarda etkilediği ve alümünanın ısıl işlem süresini düşürdüğü gözlenmiştir. Uzun whiskerlerin ana matrixe 20-60 derecelik açılarla büyüdüğü gözlenmiştir. X ışını analizlerinden whiskerlerin saf Bi-2212 fazına sahip olduğu, manyetik ve elektriksel ölçümlerde ise geçiş sıcaklığının 76 ve 98 K olduğu bulunmuştur. Kritik akım yoğunluğu ~10^4 Acm^{-2} olarak bulunmuştur.

V. N. Timofeev ve I. G. Gorlova [98] Bi-süperiletken whisker üretimi ve yapıda oluşan kusurlar üzerinde çalışmışlardır. Bi-2212 kompozisyonu hazırlanarak 0,5-5 mm uzunluğunda, 1-1,5 μm kalınlığında ve 0,1-0,5 μm genişliğinde whiskerler üretilmiştir. Geçiş sıcaklığı 80 K olarak belirlenmiştir. Üretilen whiskerler üzerinde yapılan çalışmalarda whiskerlerde dislokasyonlar gözlenmiştir. Bazı whiskerlerde düzlem şeklinde yapılaşmalarda gözlenmiştir.

6.DENEYSEL YÖNTEMLER

6.1. Örneklerin Hazırlanması

$Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$, $Bi_4Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ve $Bi_5Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonlarına sahip olan örnekleri hazırlamak için %99.99 saflıktaki Bi_2O_3, $SrCO_3$, $CaCO_3$ ve CuO kimyasal bileşikleri uygun stokiyometrik oranlarda tartılarak, Agad havanda 1.5-2 saat süre ile oda sıcaklığında homojen bir karışım elde edinceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışımlar α-Al_2O_3 (alümina) potalarda SiC ısıtma elemanına sahip programlanabilir yüksek sıcaklık eritme fırınında eritilmiştir.

Eritme işleminde 1200 ^{0}C'ye sabit 10 C/dk ısıtma hızı ile çıkılarak 1,5-2 saat süre bu sıcaklıkta kimyasal tozların birbiri ile reaksiyona girip sıvı faza geçmesi sağlanmıştır. Bu işlem sonunda hazırlanan tozlar akkor eriyik halinde elde edilmiştir. Eriyik daha önceden soğutulmuş ve yüzeyi parlatılmış 1 cm kalınlığında bakır plaka üzerine dökülerek üzeri aynı özelliklerde diğer bir bakır plaka ile kapatılıp ani soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Hızlı soğutma sonunda 1- 2 mm kalınlığında, farklı boyutlarda siyah ve parlak amorf plakalar elde edilmiştir.

6.2. Isıl İşlemler

BSCCO cam-seramik süperiletkenler ısıl işlem süresine ve sıcaklığına oldukça duyarlıdır. Buna ek olarak BSCCO whiskerler sıcaklık ve ısıl işlem süresine çok daha hassastır. Whisker üretilmesi için ısıtma ve soğutma rampaları da oluşumu etkileyen faktörlerdendir. Her bir kompozisyonun yaklaşık ısıl işlem aralıkları Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Thermo Gravomerik Analizlerle (TGA) belirlenmiştir. Whisker üretimi için elde edilen amorf plakalar alümina botlar içine yerleştirilip PID kontrollü ve 3 bölge ısıtmalı $\pm 1.0^0$C kontrol hatasına sahip mikro işlemcili Protherm marka 5 cm çaplı ve 80 cm uzunluğunda tüp fırınlarda hava ortamında gerçekleştirilmiştir.

Whiskerlerin üretimi için 3 dakika -240 saat ve 785-825^{0}C arasında (kompozisyona göre değişmektedir) hava ortamında ısıl işlemler uygulanmıştır. Farklı sıcaklık değerinin ve ısıl işlem sürelerinin whisker büyümesine büyük bir etki gösterdiği bulunmuştur. Isıl işlem sıcaklığının ±2 C değişimi bile whisker oluşumunu etkilediği ve ısıl işlem süresinin whisker boyutlarını değiştirdiği gözlenmiştir.

6.3. Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)

Amorf bir malzemede meydana gelen kimyasal reaksiyonlar veya yapısal değişimler dışarıya enerji yayılması veya absorblanması olarak gözlenir. Bu enerji karşımıza ısı olarak çıkar. Isısal olarak amorf malzemelerde kristalleşme olayı kristal örgünün serbest enerjisi sıvı fazdan daha azdır ve ekzotermik bir etki ortaya çıkarır. Kristalin erimesi olayı ise endotermik bir olaydır. Kimyasal reaksiyonlarda da ekzotermik veya endotermik etkiler oluşabilir. Dolaysıyla DTA, yapı içerisindeki endotermik ve ekzotermik gelişmeleri ortaya çıkararak faz dönüşümlerini belirleyen bir deneysel yöntemdir.

DTA sisteminde referans malzeme ile örnek aynı anda ısıtılır. Referans malzeme ve numunedeki ısı değişimi farklı olacağından örnekte bir kimyasal reaksiyon ya da faz değişimi olursa örnek ile referans malzeme arasında bir sıcaklık farkı oluşur. Bu iki madde arasındaki net ısısal fark elektromotor kuvvette (emk) değişim meydana getirir. Analizler sırasında örneklerde meydana gelen emk farkı yani ısı değişimi (mJ/sn) sıcaklık farkının ölçülmesinden belirlenir. Endotermik faz dönüşümleri grafikte çukurlar olarak karşımıza çıkar. Ekzotermik olaylarda ise pikler oluşur. Çukur veya pik oluşumunda ΔH (aktivasyon enerjisi) pozitif ise örnek ısı alır (endotermik pik), negatif ise örnek ısı verir (exzotermik pik) .

Yaptığımız çalışmalarda amorf halde üretilen örnekler agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiş ve 25 mgr kadarı DTA analizleri için kullanılmıştır. Tüm ölçümler hava ortamında, 25 mgr örnek kullanılarak ve α-Al_2O_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.

6.4. Termogravimetrik Analizler (TGA)

İncelenen örnekte sıcaklıkla kütle değişimi olma ihtimali varsa TGA'dan yaralanılarak bu belirlenebilir. TGA analizlerinde örnekteki sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülür. TGA'dan elde edilen eğride grafik sıcaklıkla x-eksenine yaklaşıyorsa malzememizde sıcaklıkla bir kütle kaybının olduğu söylenir. Eğer sıcaklık artışıyla eğrimiz x-ekseninden uzaklaşıyorsa malzememizde sıcaklıkla bir kütle

artışının olduğu söylenir. Bu analizde madde ısıtılırken örneğin kütlesi eşzamanlı olarak mikro terazi ile tartılır. Hazırladığımız kompozisyonlarda TGA ölçümü 20mg amorf plakalar toz haline getirilerek hava ortamında Schimatzu TGA-50 cihazı ile yapılmıştır. TGA analizi sonuçları ile üretilen malzemelerin kütle kazançları ve kütle kazancının başlangıç sıcaklıkları belirlenmiştir.

6.5. X-Işını Kırınımı Analizleri (XRD)

Kristal malzemelerdeki değişik kristal yapıları (fazlar) veya kristal yapı parametrelerini tespit etmek için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılır. Bu yöntemin temeli Bragg yansımasına dayanır. Gönderilen x-ışını örnek üzerinden yansır (kırılır) ve bir detektör yardımıyla algılanan ışın software aktarılarak yansıma şiddetine karşılık 2θ değerinde grafiğe geçirilir. X-ışınları analizleri Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile CuK_α (λ=1.5405 Å) radyasyonu kullanılarak alınmıştır. Ölçümler için üretilen whiskerler pelet haline getirilmiş difraktometrenin örnek tutucusuna sabitlenerek ölçümler alınmıştır. Ölçümler boyunca 2θ=3-80^0 arası 3^0/dk sabit hızla taranmıştır.

6.6. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)

Elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların malzeme yüzeyine çarptırılıp yansıması prensibine dayanır. Bu yansıyan elektronlar ve buna bağlı olarak x-ışınları kullanılarak değişik analizler yapılıp yüzeyin topografisi elde edilir.

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

Elektron mikroskobu görüntüleri doğrudan örneklerin dış yüzeylerinden alınmıştır. SEM analizleri Leo Evo-40xVP model elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.

6.7. 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 ve açıda saçılırlar. Bu x-ışınları dedektöre ulaşır ve softwareler tarafından işlenerek kuantitatif ve kualitatif analizler yapılır. Yapı içerisinde oluşan fazların belirlenmesi, nokta analizi, mapping ve % atomik dağılımlarının belirlenmesi Leo Evo-40xVP sistemi ile kombine çalışan Rontech Xflash Dedector kullanılarak yapılmıştır.

6.8. Manyetik Ölçümler

Hazırlanan örneklerin Manyetizasyon-Alan (M-*H*) ve Manyetizasyon-Sıcaklık (susceptibility, M-*T*) ölçümleri Cryogenic Q-3398 Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sistemi kullanılarak alınmıştır. Her iki ölçüm için örneklerin ağırlıkları belirlenerek emu/g cinsinden sonuçlar elde edilmiştir. M-H ölçümünde manyetik alan 7 T gibi bir maksimum değerden başlanıp eşit değerdeki negatif alan değerine kadar ve daha sonra tekrar başlangıç alan değerine dönülerek malzemedeki manyetizasyonun değişimi alanın bir fonksiyonu olarak elde edilmiştir.

M-*H* ölçümleri –7 ile 7 T alan değeri arasında 10, 20 ve 30 K sabit sıcaklık değerlerinde yapılmıştır. Elde edilen M-*H* eğrilerinden kritik akım değerleri Bean formülü ile hesaplanmıştır. M-*T* ölçümlerinde ise örnekler 2 mT gibi küçük bir alan altında 100 K başlangıç sıcaklığından itibaren soğutulmaya başlanmış ve süperiletken faz dönüşümü ile birlikte T_c geçiş sıcaklığı belirlenmiştir.

7.DENEYSEL ÖLÇÜM SONUÇLARI

7.1. DTA Analiz Sonuçları

Amorf malzemelerin kristalleşme özelliklerinin incelenmesinde termal analiz yöntemleri önemli bir role sahiptir. Yapısal değişiklikler ve kristal fazların meydana gelmesi sırasında sistemdeki termodinamik olaylar hakkında bilgi sahibi olunur. Tez çalışması sırasında termal analizler hava ortamında oda sıcaklığından itibaren 900^0 C'ye kadar ısıtma gerçekleştirilerek alınmıştır

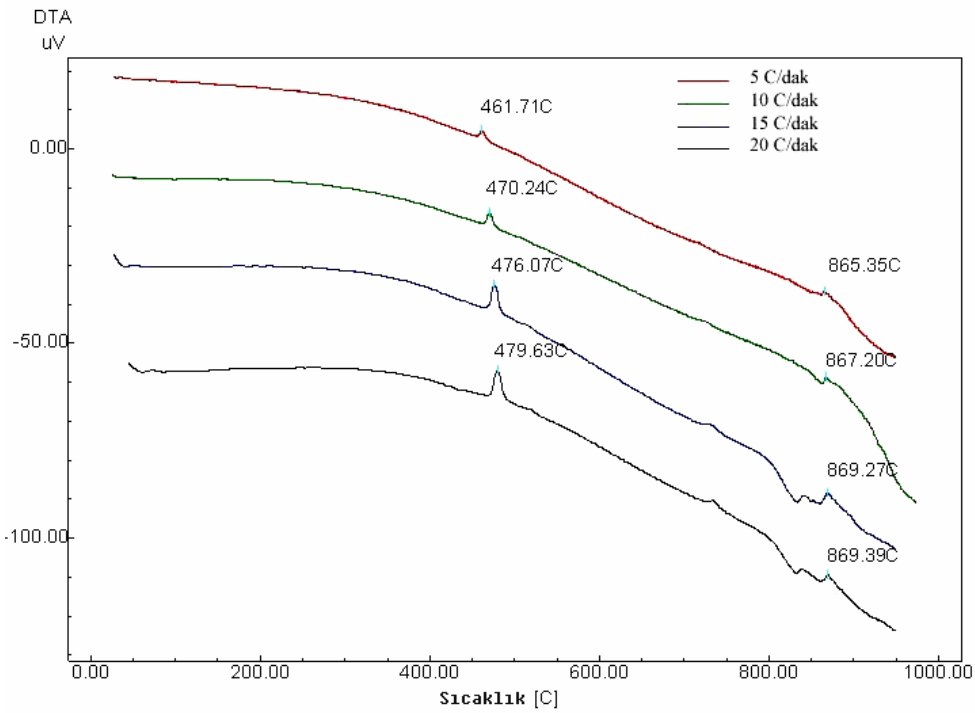
7.1.1. $Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonuna Ait DTA Analizi

DTA ölçümleri $Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ kompozisyonu kullanılarak daha önce elde edilmiş amorf haldeki tabakalardan 25 mg öğütülerek bu ölçüm için kullanılmıştır. DTA ölçümleri için 5, 10, 15, 20 C/dak ısıtma hızları kullanılmıştır.

Farklı ısıtma hızlarına karşılık ilk kristalleşme sıcaklıkları 462^0 C ile 479^0 C arasında değişirken kısmi erime sıcaklığının 865 ile 870^0 C arasında olduğu bulunmuştur, Tablo 7.1. Şekil 7.1.'de görülen ve 825 ile 850^0C arasında değişen endotermler ise n=2 fazının kristalleşme sıcaklığıdır. Elde edilen bu değerler BSCCO sistemi için daha önce laboratuarlarımızda elde edilen değerlerle paralellik göstermektedir.

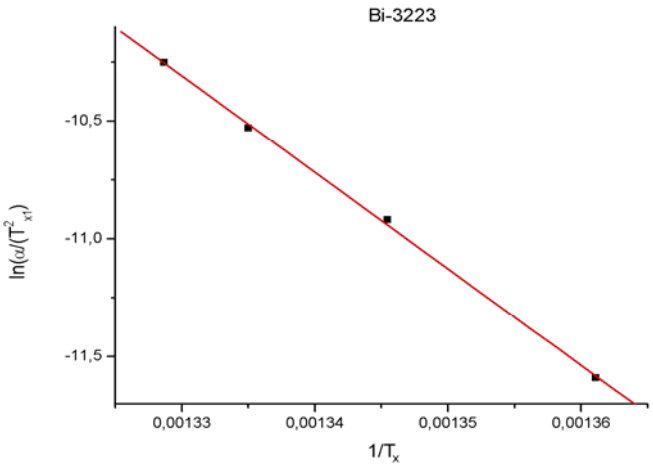
Tablo 7.1. *Bi-3223 kompozisyonuna ait farklı ısıtma hızlarındaki kristalleşme ve kısmi erime sıcaklıkları*

Isıtma hızı (^{0}C/dak)	**İlk kristalleşme sıcaklığı (^{0} C)**	**Kısmi erime sıcaklığı (^{0} C)**
5	462	865
10	470	867
15	476	869
20	479	870



Şekil 7.1. *Bi-3223 kompozisyonuna ait DTA grafiği.*

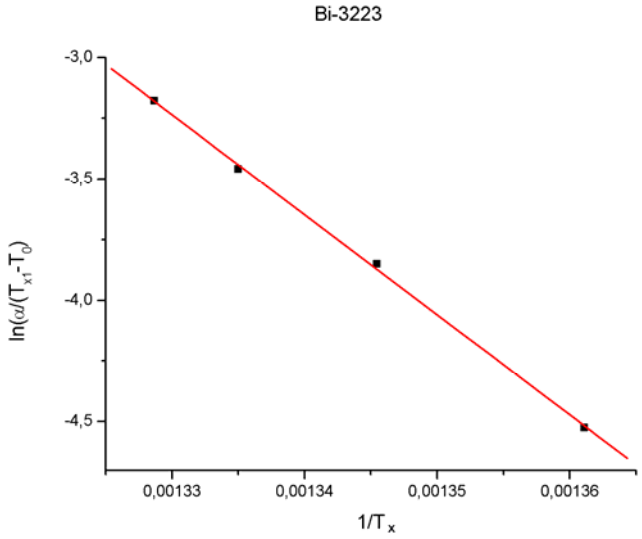
Şekil 7.1'de verilen DTA analiz sonuçları göz önünde bulundurularak ilk kristalleşme aktivasyon enerjileri iki farklı metot kullanılarak hesaplanmıştır. İlk olarak Kissinger metodu temel alınarak hesaplamalar yapılmıştır. ln (α/T_x)'in $1/T_x$ 'e karşı grafiği şekil 7.2 de verilmektedir. Denklem 4.1. kullanılarak yapılan hesaplamalarımız sonucunda Bi-3223 kompozisyonu için ilk kristalleşme aktivasyon enerjisinin 340,45 kJ/mol olduğu bulunmuştur.



Şekil 7.2. *Bi-3223 kompozisyonu için Kissinger metoduna göre* $\ln(\alpha / T_x^2)$ *'nin karşı* $1/T_x$ *'e karşı grafiği*

Aynı veriler ve Augiss-Bennet metodu kullanılarak elde edilen $\ln(\alpha/T_x\text{-}T_0)$'in $1/T_x$'e göre grafiği Şekil 7.3 de verilmiştir. Augiss-Bennet metoduna göre aktivasyon enerjisi değeri 343,044 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Her iki sonucun birbirlerine çok yakın çıkması hem deneysel hataların minimum olduğunu hem de yöntemlerin geçerliliğini ortaya koymaktadır.



Şekil 7.3. *Bi-3223 kompozisyonu için Augiss-Bennet metoduna göre* $\ln(\frac{\alpha}{T_x - T_0})$ *'nin* $1/T_x$*'e karşı grafiği.*

7.1.2. $Bi_4Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonuna Ait DTA Analizi

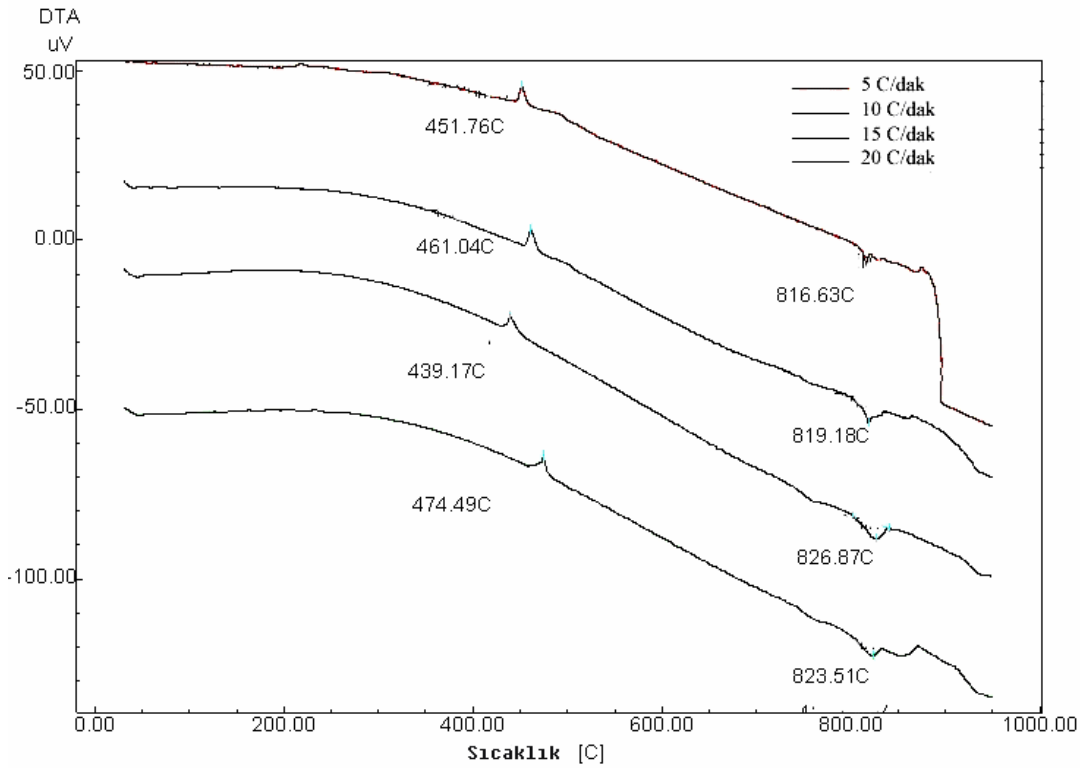
Bi-4223 stokiyiometrisi ile hazırlanmış cam örneklerimiz içinde bir önceki kompozisyon için kullanılan ısıtma hızlar kullanılmış ve elde edilen DTA sonuçları Tablo 7.2 ve Şekil 7.4 de verilmiştir.

Bu sistem için ilk kristalleşme sıcaklıkları 451^0 C ile 474^0 C arasında olup kısmi erime sıcaklıkları da 865 ile 870^0 C arasında bulunmuştur. Şekil 7.4 de görüldüğü gibi 816 ile 823^0 C arasında çıkan endotermik aktivitelerin n=2 fazının oluşum sıcaklığı olarak tespit edilmiştir.

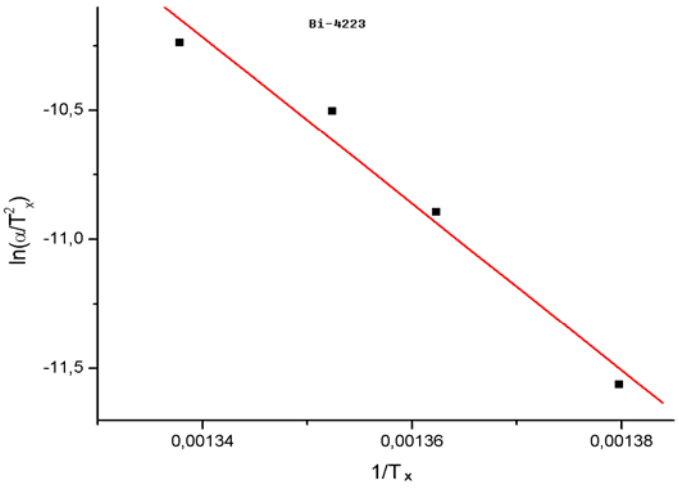
Tablo 7.2. *Bi-4223 kompozisyonunu ilk kristalleşme ve kısmi erime sıcaklıklarının ısıtma hızı ile değişimi.*

Isıtma hızı (C/dak)	İlk kristalleşme sıcaklığı (^{0} C)	Kısmi erime sıcaklığı (^{0} C)
5	451	865
10	461	867
15	439	869
20	474	870

Kissinger metoduna göre $\ln(\alpha / T_x)$'nin $1/T_x$'e karşı grafiği Şekil 7.5'de verilmiştir ve bu metoda göre yapılan hesaplamada aktivasyon enerjisi 267,9 kJ/mol olarak bulunmuştur.

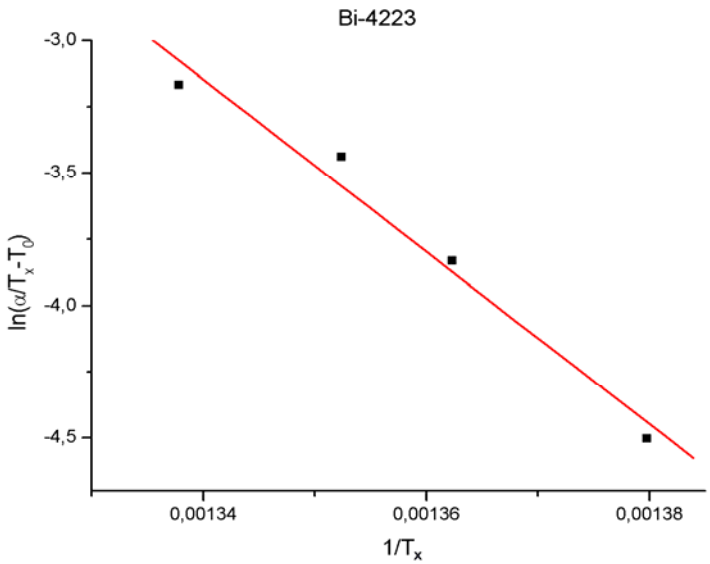


Şekil 7.4. *Bi-4223 kompozisyonuna ait DTA grafikleri.*



Şekil 7.5. *Bi-4223 kompozisyonu için Kissinger metoduna göre* $\ln(\alpha / T^2_x)$ *'nin karşı* $1/T_x$ *'e karşı grafiği.*

Augiss-Bennet metoduna göre $\ln(\alpha / T_x)$'nin karşı $1/T_x$'e karşı grafiği Şekil 7.6'da verilmiştir. Bu veriler yardımıyla aktivasyon enerjisi 270,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Her iki metodun sonuçlarının birbirleri ile uyum içerisinde olduğu bulunmuştur. Ancak, yapıda bizmut oranı artırıldıkça sistemin ilk kristalleşme piki ve kristalleşme aktivasyon enerjisini değeri oldukça düşmüştür.



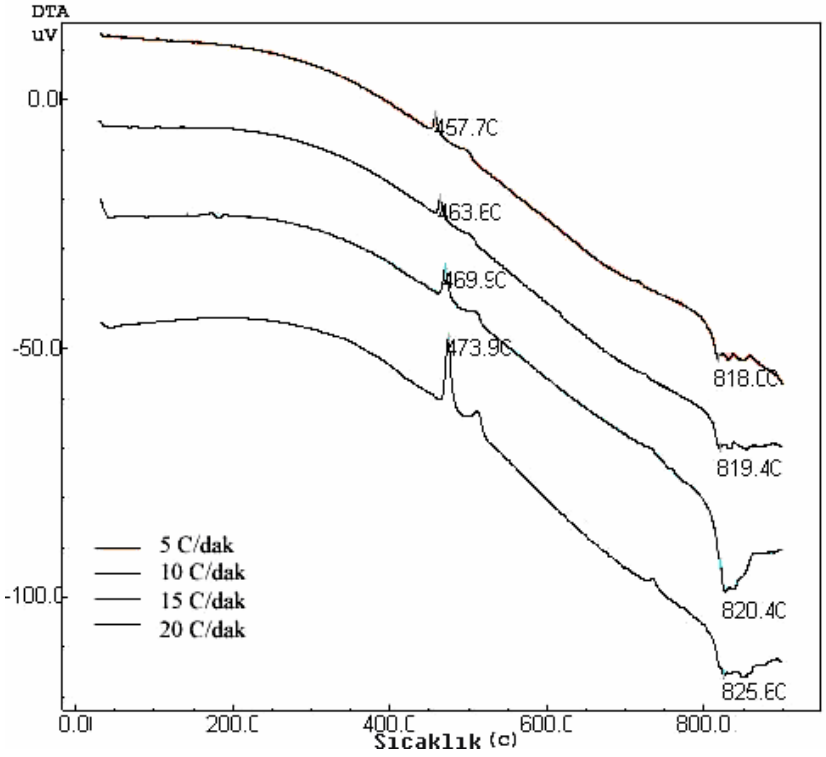
Şekil 7.6. *Bi-4223 kompozisyonu için Augiss-Bennet metoduna göre* $\ln(\alpha / T_x - T_0)$ *'nin karşı* $1/T_x$ *'e karşı grafiği.*

7.1.3. $Bi_5Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonuna Ait DTA Analizi

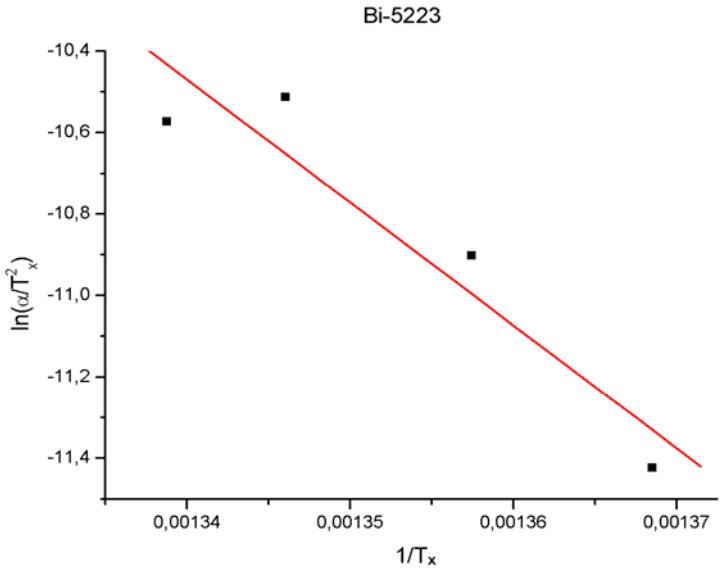
Bizmut miktarı en yüksek olan bu örneğimiz içinde öncekilerle aynı DTA ısıtma hızları kullanılmıştır. Elde edilen DTA verileri Tablo 7.3 de ve DTA grafikleri de Şekil 7.7 de verilmiştir. Verilerden görüldüğü gibi artan bizmut oranı ile birlikte ilk kristalleşme ve kısmi erime sıcaklıkları diğer kompozisyonlara göre oldukça düşmüştür.

Tablo 7.3. *Bi-5223 kompozisyonuna ait farklı ısıtma hızlarındaki kristalleşme ve kısmi erime sıcaklıkları.*

Isıtma hızı (C/dak)	**İlk kristalleşme sıcaklığı (^{0} C)**	**Kısmi erime sıcaklığı (^{0} C)**
5	458	818
10	464	819
15	469	820
20	473	826

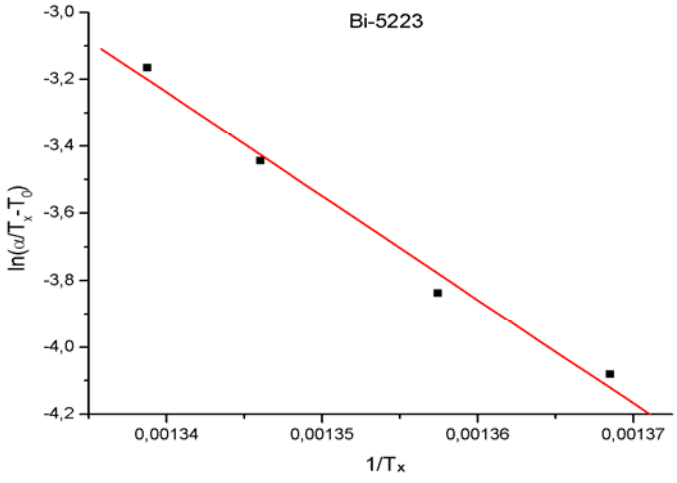


Şekil 7.7. *Bi-5223 kompozisyonuna ait DTA grafiği.*



Şekil 7.8. *Bi-5223 kompozisyonu için Kissinger metoduna göre* $\ln(\alpha / T_x)$ *'nin karşı 1/T'ye karşı grafiği.*

Kissinger metoduna göre $\ln(\alpha / T_x)$'e karşı $1/T_x$'in grafiği Şekil 7.8. de verilmiştir. Şekil 7.8 yardımıyla Kissinger metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjisi 250,9 kJ/mol olarak bulunmuştur. Augiss-Bennet metodu için $\ln(\alpha/T_x\text{-}T_0)$ karşı 1/T grafiği Şekil 7.9.'da verilmiştir. Augiss-Bennet metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisinin değeri ise 257,5 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 7.9 *Bi-5223 kompozisyonu için Augiss-Bennet modeline göre* $\ln(\alpha/T_x\text{-}T_0)$ karşı $1/T$ grafiği.

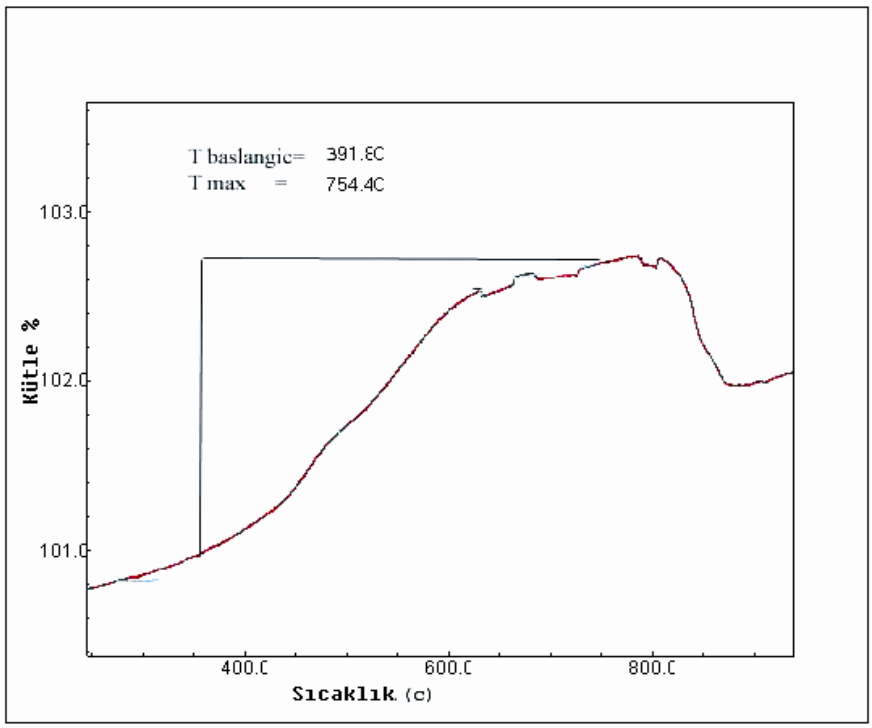
Bu sonuçlara göre BSCCO n=3 sisteminde Bi oranı artırıldıkça yapının termodinamik dengesi 20-40^0 C kadar aşağı çekilmektedir. Bu ise sistemin kristalleşme aktivasyon enerjisinin de aynı oranda düşmesi anlamına gelmektedir.

7.2. TGA Analiz Sonuçları

Örneklerin TGA analizleri için 20 mg cam plaka mümkün olduğunca ince tanecik boyutunda olacak şekilde öğütülerek hava ortamında ve sabit 10^0 C/dak. Isıtma hızı ile yapılmıştır.

7.2.1. $Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonunun TGA Analiz Sonuçları

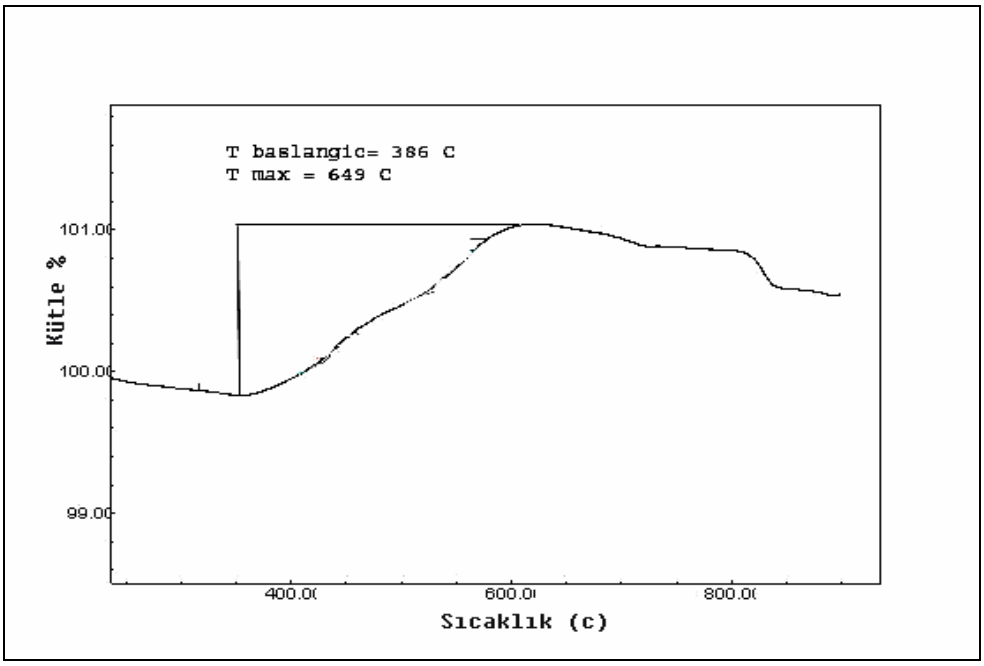
$Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonuna ait Termal Analiz Sonucu Şekil 7.10 da verilmiştir. Örnekler 391^0 C den itibaren oksijen almaya başlamış ve 754^0 C'de oksijen alımı maksimum seviyeye ulaşmıştır. Ancak 800^0 C den itibaren tekrar kütle kaybetmeye başlamıştır. 350^0 C ile 755^0 C arasında ısıtma işlemi boyunca kütle kazanma miktarı % 1,85 olmuştur.



Şekil 7.10. *$Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ kompozisyonunun TGA grafiği.*

7.2.2. $Bi_4Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonun TGA Analiz Sonuçları

Bizmut miktarının artırılması ile birlikte yapının oksijen almaya başladığı sıcaklık 386^0 C civarındadır. Kütle kazancının maksimum olduğu sıcaklık ise 650^0 C'dir. Bu kompozisyon için kütle kazancı miktarı ise %1,176 olarak hesaplanmıştır, Şekil 7.11. 630^0 C den itibaren ürettiğimiz malzemede tekrar kütle kaybı başlamış ve 820^0 C den itibaren de giderek hızlanmıştır. Bi miktarı artırıldıkça kütle kazancının sonlandığı sıcaklık giderek düşmeye başlamış ve kütle kazancı da buna paralel olarak azalmaya başlamıştır.

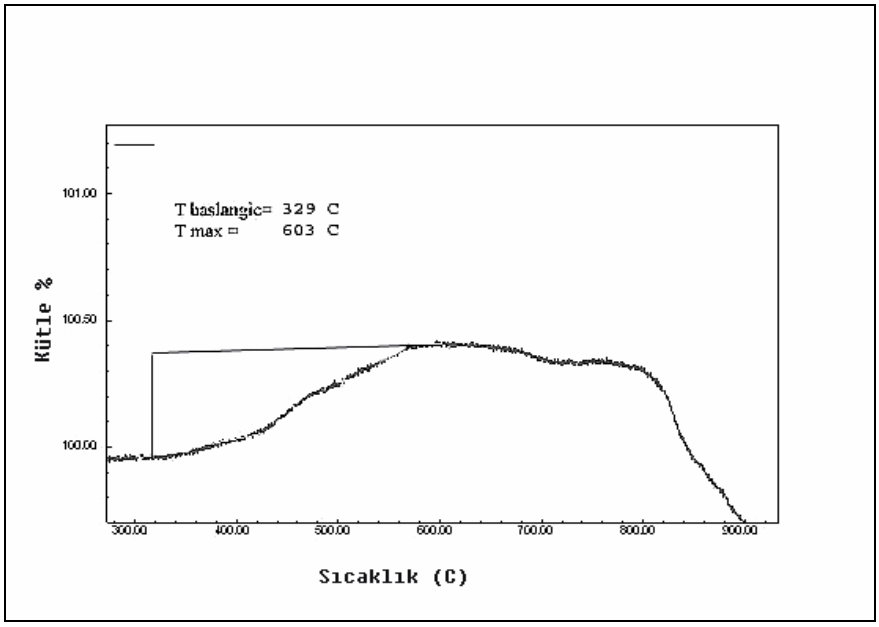


Şekil 7.11. *$Bi_4Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ kompozisyonuna TGA grafiği.*

7.2.3. $Bi_5Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonunun TGA Analiz Sonuçları

Genel yapıda Bi konsantrasyonu daha da artırıldıkça kütle kazancının maksimum olduğu sıcaklık değeri de buna paralel olarak düşük sıcaklıklara doğru gelmektedir. Şekil 7.12.'de görüldüğü gibi sistemin ilk oksijen alma sıcaklığının 330^0 C olduğu bulunmuş ve 600^0 C de ise maksimuma ulaşmıştır. Yapıdaki toplam kütle kazancının % 0,447 olduğu bulunmuştur. Kütle kaybı 600^0 C den itibaren 700^0 ye kadar

çok yavaş olmasına rağmen 820^0 Cden sonra oldukça hızlanmıştır. Bu durum malzemenin eridiği sıcaklık olarak daha önce DTA analizlerinde de bulunmuştur.



Şekil 7.12. *$Bi_5Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ kompozisyonuna TGA grafiği.*

7.3. X-Işını sonuçları

7.3.1. $Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonu XRD sonuçları

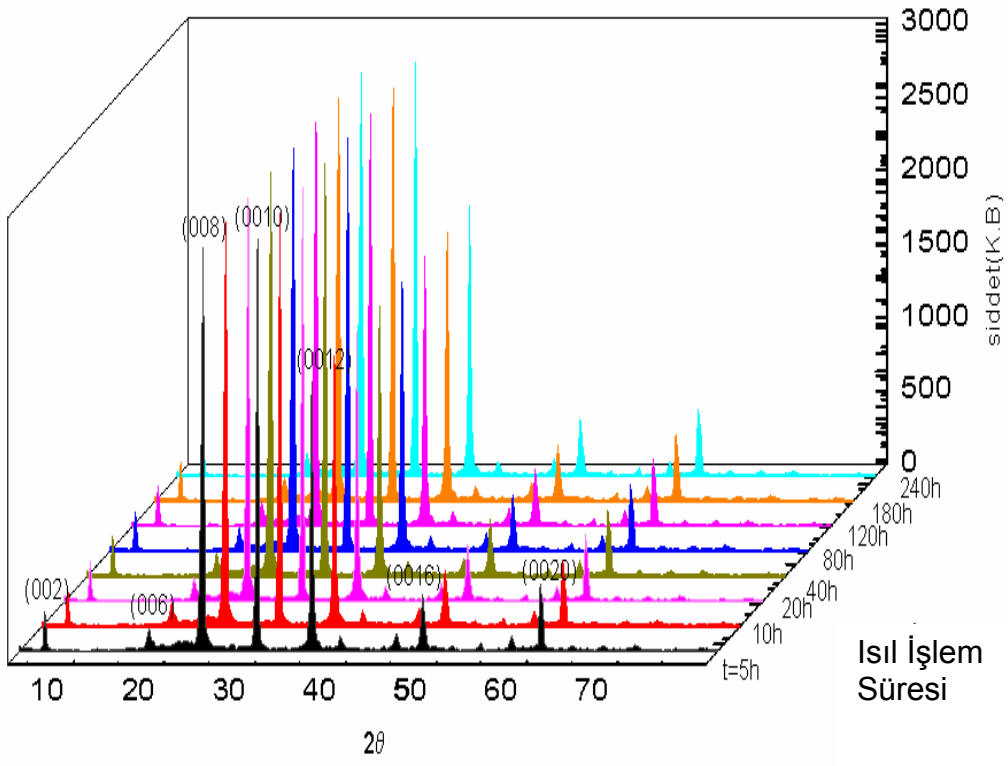
Eritme işlemi sonucunda elde edilen amorf tabakalar, DTA analizlerini de göz önünde bulundurarak whisker oluşumu için farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işlemler yapılmış ve optimum değerler bulunmuştur. $Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ kompozisyonunda whisker oluşumu için belirlenen optimum ısıl işlem parametreleri Tablo 7.4 de verilmiştir.

Isıl işlem sıcaklığının belirlenmesi çalışmasında 790–820^0C arası sıcaklık aralığı taranmış olup 810^0 C den $\pm 3^0$ C sapma durumunda whisker oluşumu gerçekleştirilememiştir. Optimumu sıcaklık değeri belirlendikten sonra whisker oluşumuna sürenin etkisi araştırılmış ve farklı sürelerde üretilen whiskerlerin x-ışını analizleri yapılmıştır. Şekil 7.13.'de görüldüğü gibi yapılan analizlerde farklı ısıl işlem sürelerinde elde edilen whiskerlerin saf Bi-2212 fazıyla aynı 2θ ve d değerlerinde piklere sahip olduğu ve kristal büyüme ekseninin de *c*-ekseni olduğu bulunmuştur. Farklı ısıl işlem süresi için elde edilen whiskerlerdeki analiz sonuçlarında herhangi bir safsızlık fazına rastlanmamıştır. Kristal simetrisinin tetragonal olduğu ve birim hücre

parametrelerinin de a=b= 5,4049 Å ve c=30,6012 Å oldukları hesaplanmıştır. Bu değerlerin literatürdeki tek kristal Bi-2212 fazıyla çok yakın olduğu gözlenmiştir.

Tablo7.4. *Whisker üretimi için kullanılan optimum sıcaklık ve zaman parametreleri.*

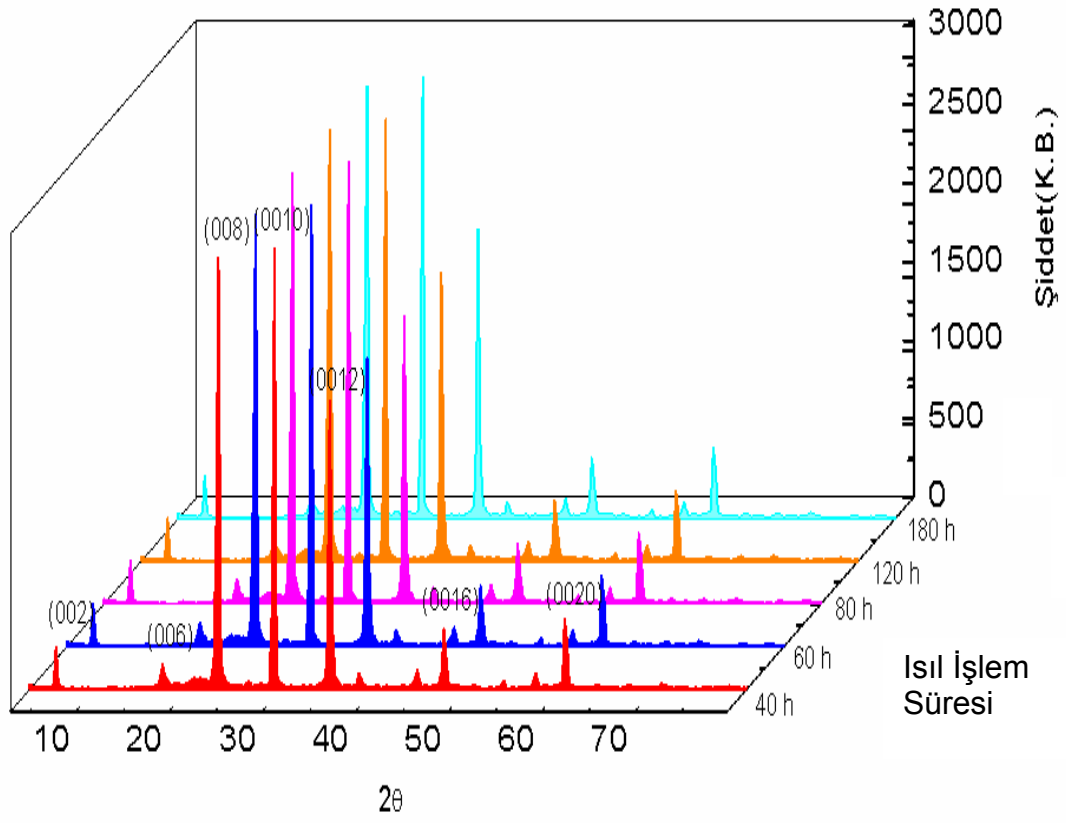
Isıtma Hızı (^{0}C/dakika)	**Isıl işlem zamanı (dakika)**	**Soğutma hızı (^{0}C/dakika)**	**Isıl işlem sıcaklığı (^{0}C)**
10	300	1	810
10	600	1	810
10	1200	1	810
10	2400	1	810
10	3600	1	810
10	4800	1	810
10	7200	1	810
10	10800	1	810
10	14400	1	810



Şekil 7.13. *Bi-3223 kompozisyonundan farklı ısı işlem süreleri için elde edilen whiskerlerin XRD sonuçları.*

7.3.2. $Bi_4Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonu XRD Sonuçları

Bi-4223 kompozisyonu kullanılarak hazırlanan whiskerlerin $Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ kompozisyonuna göre daha küçük boyutta olması veya daha zor ya da hiç üretilememesi probleminden dolayı taranan sıcaklık aralığı ve zaman ilişkileri Tablo 7.5. de daha geniş bir şekilde verilmiştir. Optimum sıcaklık ve sürenin 805^0 C ve 4800 dakika (80 saat) olduğu bulunmuştur. Şekil 7.14 den de görüldüğü gibi whiskerlerin saf Bi-2212 fazına sahip olduğu *c*- ekseni boyunca büyüdüğü ve herhangi bir safsızlık fazının bulunmadığı gözlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda kristal yapı parametrelerinin a=b= 5,4047 Å ve c=30,6014 Å olduğu ve yapının tetragonal simetri gösterdiğini bulunmuştur.



Şekil 7.14. *Bi-4223 kompozisyonundan optimum sıcaklık olan 805^0 C de farklı ısıl işlem süreleri için elde edilen whiskerlerin XRD grafiği.*

Tablo 7.5. *Whisker oluşumu için sıcaklık ve süre belirleme çalışması*

Isıtma hızı (^{0}C/dakika)	Soğutma hızı (^{0}C/dakika)	Isıl işlem Sıcaklığı (^{0}C)	Isıl işlem Süresi (dakika)	Whisker oluşumu
10	1	790	240	Gözlenmedi
10	1	790	3600	
10	1	795	4800	Gözlenmedi
10	1	798	4800	Mikro boyutta oluşum gözlendi
10	1	800	2400	Yüzeyde çekirdeklenmeler başlayıp mikron boyutunda oluşum gözlendi
10	1	800	7200	Düşük yoğunlukta ve uzunlukta oluşum gözlendi
10	1	805	3	Gözlenmedi
10	1	805	5	Gözlenmedi
10	1	805	10	Gözlenmedi
10	1	805	15	Gözlenmedi
10	1	805	20	Gözlenmedi
10	1	805	2400	Çok nadir uzun whiskerlar ve mikron boyutunda whiskerlar gözlendi
10	1	805	3600	Mikron boyutunda whiskerlara ek olarak malzemenin kenarlarından daha uzun whiskerlar gözlenmiştir.
10	1	805	4800	Uzun whisker oluşumu gözlendi oluşum yüzeye dik bir şekilde olmuştur.
10	1	805	7200	Sadece örneğin kenarlarından dışarı doğru uzun whiskerlar çok az sayıda gözlenmiştir.
10	1	805	9600	Whisker oluştuğu fakat azaldığı gözlendi
10	1	810	150	Gözlenmedi
10	1	810	3000	Gözlenmedi
10	1	820	2,5	Gözlenmedi

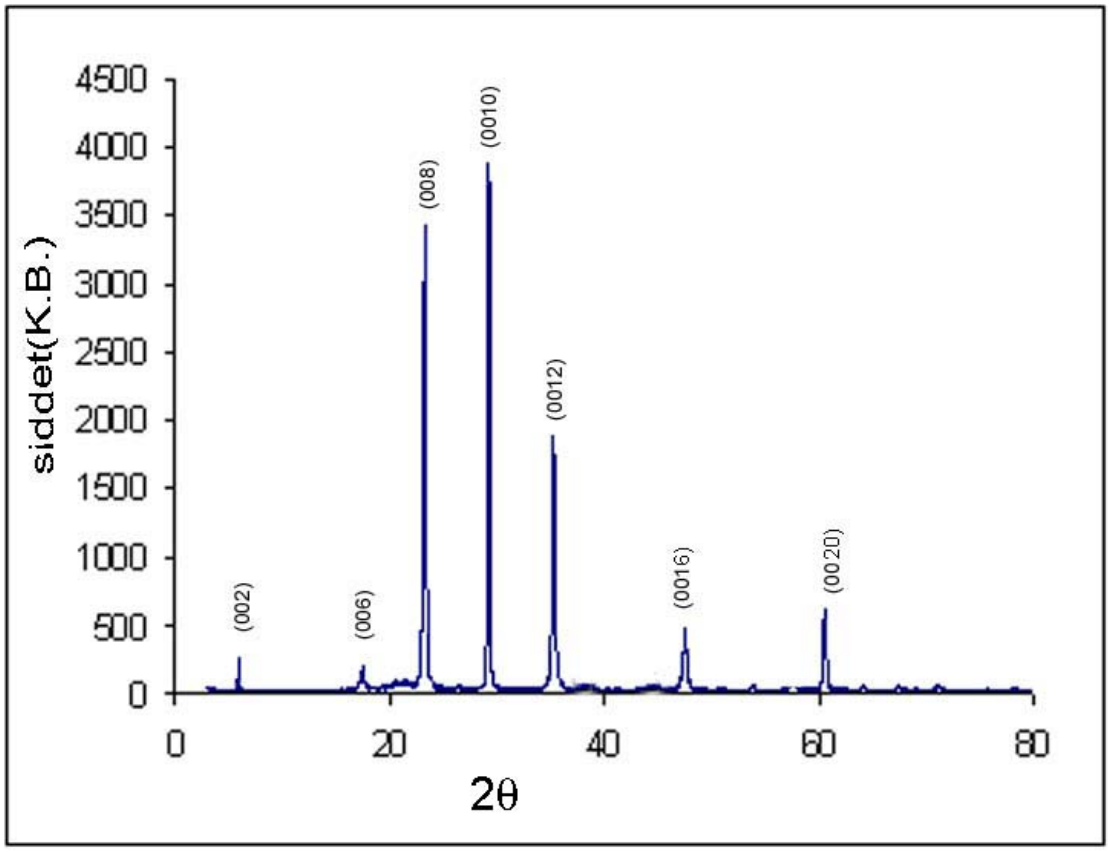
7.3.3. $Bi_5Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonu XRD Sonuçları

Bi–5223 kompozisyonu için de farklı ısıl işlem süre ve sıcaklıkları taranmıştır. Ancak sadece 800^0 C de 80 saat ısıl işlem yapılan örnekte nano ve mikro whiskerlerin oluştuğu ve 805^0 C den itibaren bunların kayıp olduğu gözlenmiştir. 785- 825^0 C ve değişik sürelerde yapılan ısıl işlemlerin sonucu Tablo 7.6 da verilmiştir.

800^0 C de ve 80 saat ısıl işlem gören örnekte büyüyen whiskerler için elde edilen X-ışını kırınım deseni şekil 7.15 de verilmiştir. X-ışını kırınım deseninden de görüldüğü gibi yapı saf Bi-2212 fazını tanımlamaktadır. Herhangi bir safsızlık piki gözlenmemiştir. kristal yapı parametrelerinin a=b= 5,4041 Å ve c=30,6018 Å olduğu ve yapının tetragonal simetri gösterdiğini bulunmuştur.

Tablo7.6. *Whisker oluşumu için sıcaklık ve süre belirleme çalışması.*

Isıtma hızı (^{0}C/dakika)	**Soğutma hızı (^{0}C/dakika)**	**Isıl işlem Sıcaklığı (^{0}C)**	**Isıl işlem Süresi (dakika)**	**Whisker oluşumu**
10	1	785	210	Gözlenmedi
10	1	785	3600	Gözlenmedi
10	1	785	4800	Gözlenmedi
10	1	790	4800	Gözlenmedi
10	1	800	4800	Nano ve mikro boyutta whisker oluşumu gözlendi
10	1	805	4800	Çok düşük yoğunlukta ve nano boyutta oluşum gözlendi
10	1	810	4800	Gözlenmedi
10	1	815	4800	Gözlenmedi
10	1	820	4800	Gözlenmedi
10	1	825	15	Gözlenmedi



Şekil 7.15. *Bi-5223 kompozisyonundan elde edilen whiskerlere ait XRD sonucu*

7.4. Mikroyapısal Analizler

7.4.1. $Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonu

$Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ kompozisyonuna ait SEM resimleri Şekil 7.16, 7.17 ve 7.18 de verilmiştir. Bi-3223 kompozisyonundan elde edilen whiskerlerin ve ana matrixin SEM sonuçlarını incelediğimizde whisker oluşumunun 810 ^{0}C'de 2,5 saat ısı işlemden sonra başladığı gözlenmektedir, Şekil 7.16 a ve b. Yapıda lokal olarak whisker oluşumunun başladığı fakat boyutlarının küçük olduğu gözlenmektedir. Whiskerlerin oluşumunun yanı sıra yapıda bilinen klasik BSCCO yapısı olan yapraksı yapılaşmasının da oluşumu gözlenmektedir. SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi oluşum belirli bir bölgeden başlayarak lokal bir genişleme göstermektedir.

Whiskerler üzerinde yapılan EDX analizi sonucunda % atomik oran olarak Bi: 32,67, Sr: 21,52, Ca: 21,80, Cu: 23,94 bulunmuştur.

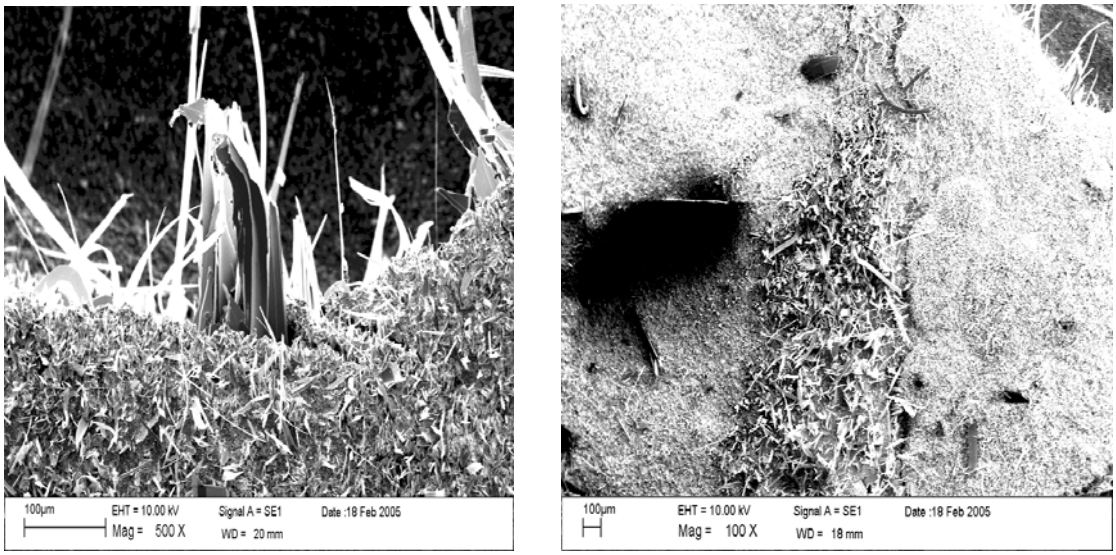
810 ^{0}C'de 5 saat ısıl işlem görmüş numunenin SEM analizi Şekil 7.17 c ve d.'de verilmiştir. 5 saat ısıl işlemden sonra malzemedeki lokal whisker oluşumunun ana matrix yüzeyine yayıldığı gözlenmektedir. Whisker oluşumunun arttığı ve oluşumun başladığı bölgelerde bakırın yoğun olduğu ve ilk büyüme noktalarının bakır üstünden başladığı EDX sonuçlarından bulunmuştur. Whiskerler üzerinde yapılan EDX analizi sonucunda yapının % atomik dağılımının Bi: 33,82, Sr: 20,52, Ca: 22,80, Cu: 23,94 şeklinde olduğu belirlenmiştir.

810 ^{0}C'de 10 saat ısıl işlem sonucunda elde edilen SEM sonuçları incelendiğinde whiskerlerin büyümesinin devam ettiği ve ana matrixe dik büyüdüğü gözlenmektedir, Şekil 7.16 e ve f. Isıl işlemin ilk safhalarında oluşan whiskerlerin mikro yapısal olarak şekil bozukluklarına sahip olduğu gözlenmiştir. Fakat yeni oluşmaya başlayan whiskerlerin ise yapısal olarak daha düzgün olduğu gözlenmektedir. Bu whiskerler üzerinde yapılan EDX analizi sonuçları yapının % atomik olarak Bi: 22,405, Sr: 14,512, Ca: 23,607, Cu: 29,474 olduğunu göstermiştir.

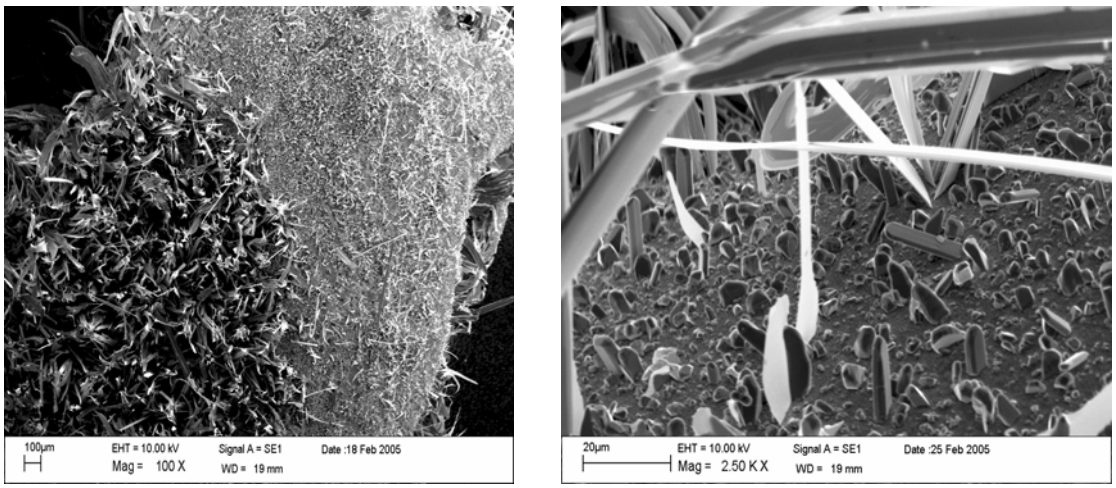
810 ^{0}C'de 20 saat ısıl işlem sonucu elde edilen whiskerlerin SEM sonuçları şekil 7.17 a ve b'de verilmiştir. 20 saat ısıl işlem sonucunda elde edilen whiskerlerin mikro yapısal olarak daha düzenli bir yapı sergilediği görülmektedir. Whiskerlerin bir kısmının 300 μm büyüklüğe ulaştığı ancak bazılarının da henüz büyümeye başladığı tespit edilmiştir. Whiskerler üzerinde yapılan EDX analizi sonuçları bu yapının Bi: 31,940, Sr: 17,829, Ca: 22,186 ve Cu: 28,043 olduğu sonucunu göstermiştir.

810 ^{0}C'de 40 saat ısıl işlem görmüş numunenin SEM fotoğrafları Şekil 7.17 c ve d'de gösterilmektedir. Whiskerler incelendiğinde ana matrix üzerinde her yerde büyüdüğü ve whisker boyutlarında gözle görülür bir artmanın olduğu (2-5 mm) gözlenmektedir. Aynı zamanda whiskerlerin büyümesinin devam ettiği ve yeni whiskerlerin oluşmaya devam ettiği bulunmuştur. Whiskerler üzerinde yapılan EDX analizi sonuçlarında % atomik dağılımın Bi: 27,803, Sr: 18,272, Ca: 10,563 ve Cu: 28,778 şeklinde olduğu belirlenmiştir.

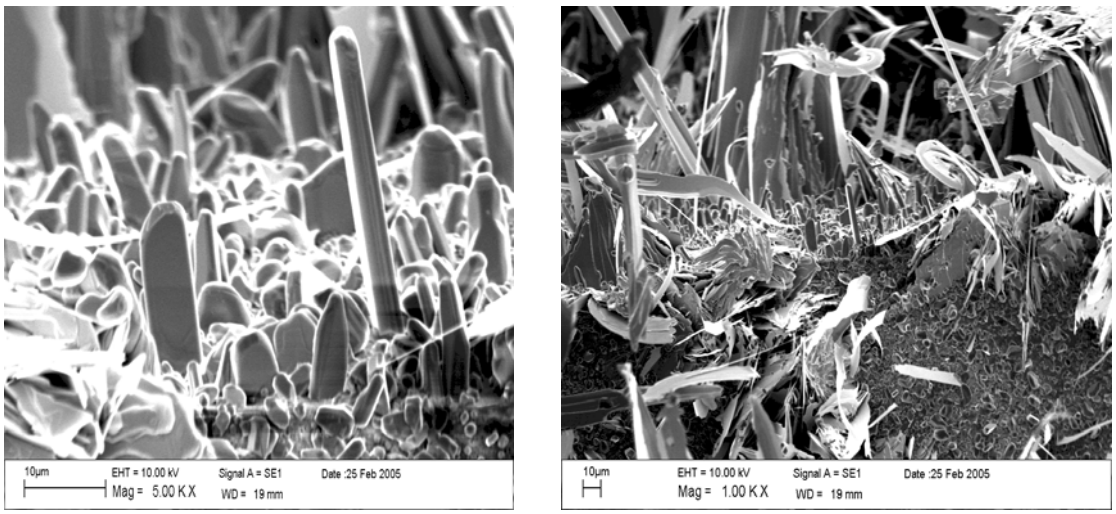
a) **b)**



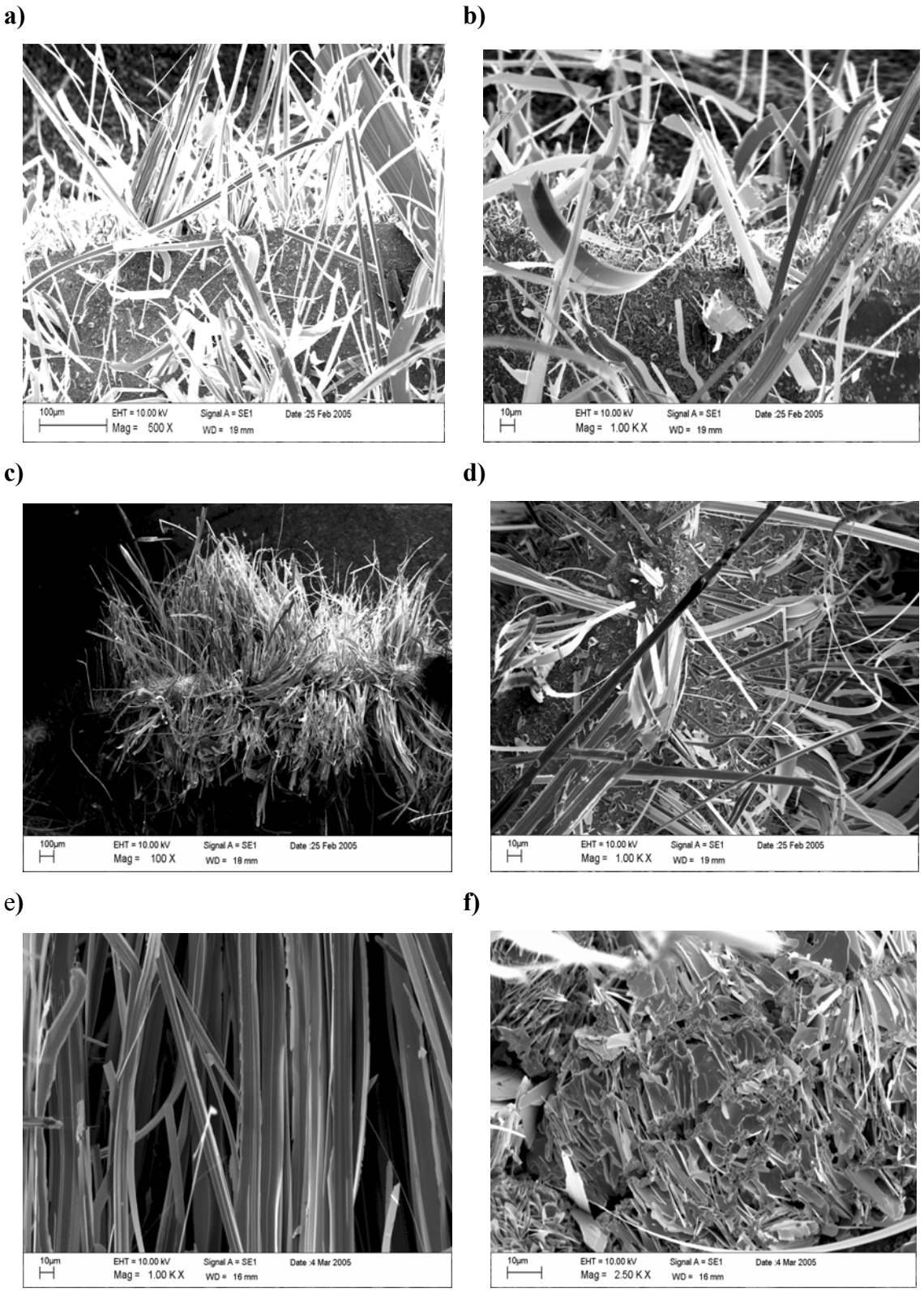
c) **d)**



e) **f**

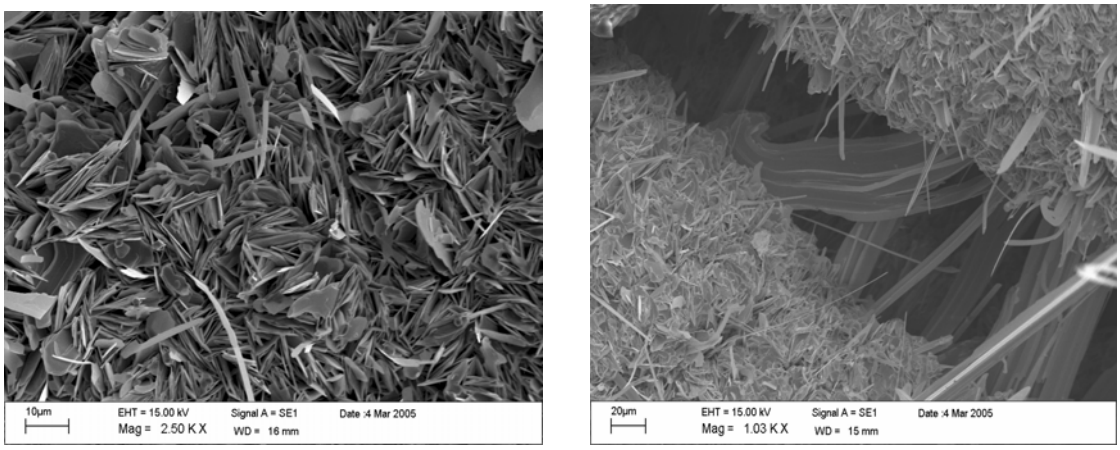


Şekil 7.16. *Bi-3223 kompozisyonundan 810 C'de a),b) 2,5 saat c),d) 5 saat e),f) 10 saat ısıl işlem sonucunda elde edilen malzemenin SEM fotoğrafları.*

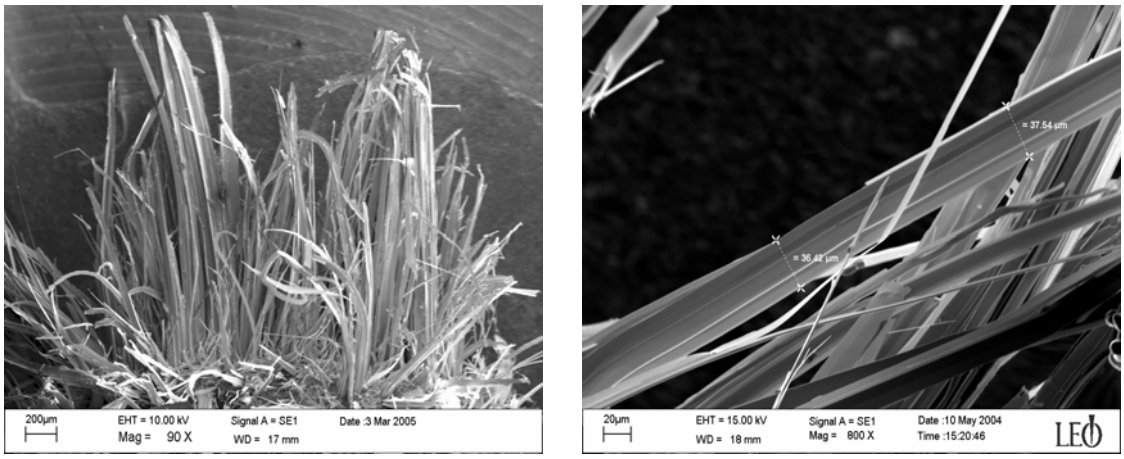


Şekil 7.17. *Bi-3223 kompozisyonundan 810 C'de a),b) 20 saat c),d) 40 saat e),f) 60 saat ısıl işlem sonucunda elde edilen malzemenin SEM fotoğrafları.*

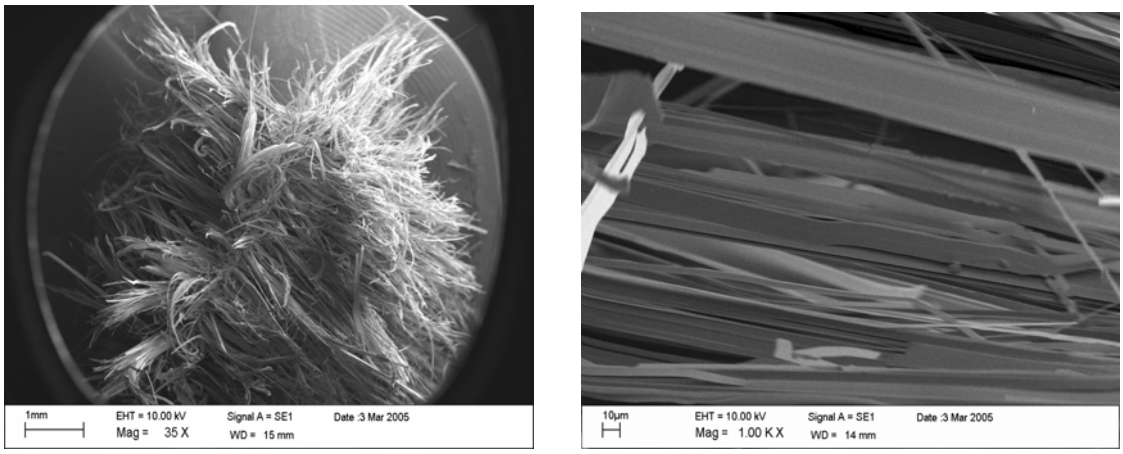
a) **b)**



c) **d)**

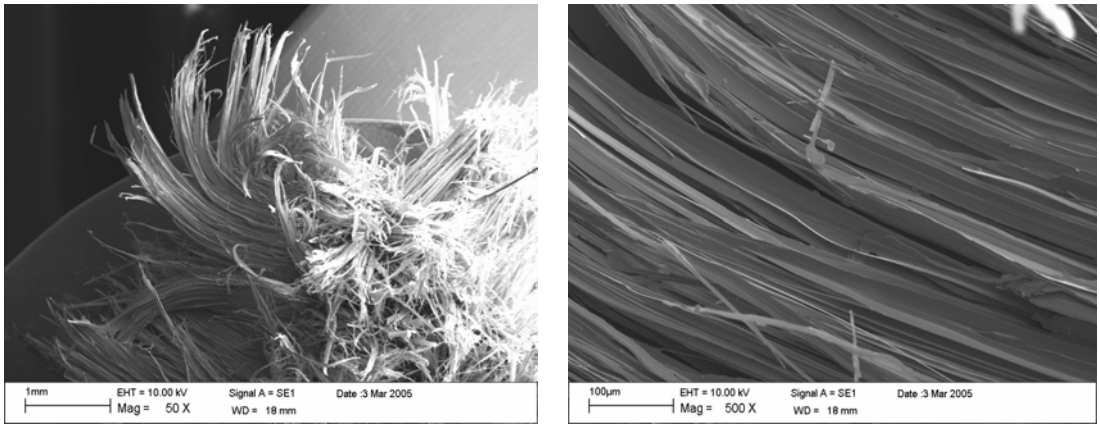


e) **f)**



Şekil 7.18. *Bi-3223 kompozisyonundan 810 C'de a) 80 saat b)80 saat çatlaktan büyüyen c), d) 120 saat e), f) 180 saat ısıl işlem sonucunda elde edilen malzemenin SEM fotoğrafları.*

a) **b)**



Şekil 7.19. *Bi-3223 kompozisyonundan 810 C'de a),b) 240 saat ısıl işlem sonucunda elde edilen malzemenin SEM fotoğrafları.*

810 ^{0}C'de 60 saat ısıl işlem görmüş numuneye ait SEM resimleri şekil 7.17 e ve f'de verilmiştir. 60 saat ısıl işlem sonunda whiskerlerin daha düzgün bir mikro yapısal özelliğe sahip olduğu gözlenmektedir ve yüksek büyütmelere çıkıldığında whiskerlerin daha düzenli ve sık olarak ana matrixden büyüdüğü gözlenmektedir. Bazı whiskerlerin boyutlarının 1 cm kadar olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda yapraksı oluşumla birlikte kısmi bir erimenin varlığı da gözlenmektedir. Yapraksı oluşum da whiskerler gibi kümeleşerek oluşmaktadır. Whiskerler üzerinde yapılan EDX analizi sonuçları % atomik olarak Bi: 29,364, Sr: 21,984, Ca: 22,106 ve Cu: 28,804 bulunmuştur.

810 ^{0}C'de 80 saat ısıl işlem görmüş numuneye ait SEM resimleri şekil 7.18 a ve b'de verilmiştir. Tabanın yer yer erimeye başladığı ve tabanda oluşan yapraksı yapının rasgele bir yönelim gösterdiği gözlenmiştir. whiskerlerin büyüklüklerinin 50 µm ile 10 mm arasında değiştiği ve yüzeye dik olarak büyüdükleri görülmüştür. Bu malzeme için elde edilen diğer ilginç bir özelliğin whiskerlerin aynı zamanda çatlaktan da büyüyor olmasıdır. Burada dikkat çeken en önemli özellik çatlak içinde ana matrix yüzeyine dik olarak whiskerlerin büyümesidir, Şekil 7.18 b. Whiskerler üzerinde yapılan nokta analizi sonuçlarına göre yapının atomik dağılımının Bi: 32,451, Sr: 16,200, Ca: 22,951 ve Cu: 28,396 olduğu bulunmuştur.

810 ^{0}C'de 120 saat ısıl işlem görmüş numuneye ait SEM resimleri şekil 7.18 c ve d'de verilmiştir. Yaptığımız çalışmada en sık ve en uzun whiskerler 120 saat ısıl işlem sonucunda elde edilmiştir. Oluşan whiskerlerin mikro yapısal olarak çok düzgün

oldukları ve herhangi bir kristal kusuruna sahip olmadığı gözlenmektedir. Whiskerlerin büyüklülerinin 12 mm ile 100µm arasında değiştiği ve sıklaştıkları bulunmuştur. Whiskerlerin değişik yerlerinden yapılan EDX sonuçları çok büyük bir yaklaşıklıkla aynı sonuçları vermiştir ve % atomik olarak bu değerler Bi: 28,561, Sr: 23,193, Ca: 20,330, Cu: 27,914 olarak elde edilmiştir.

810 ^{0}C'de 180 saat ısıl işlem görmüş numuneye ait SEM resimleri şekil 7.18 e ve f'de verilmiştir. 180 saat ısıl işlem gören örneklerde whiskerlerin ana matrix yüzeyine dik büyüdüğü daha açık olarak görülmektedir. Fakat sürenin uzatılması ile birlikte whiskerlerin uçlarında kıvrılmaların oluştuğu ve bazılarının da eğilmeye başladıkları gözlenmiştir. Whiskerler üzerinde yapılan EDX analizi sonuçları yapının % atomik oranlarının Bi: 27,674, Sr: 22,468, Ca: 23,336, Cu: 28,520 olduğunu göstermektedir.

810 ^{0}C'de 240 saat ısıl işlem görmüş numuneye ait SEM resimleri şekil 7.19 a ve b'de verilmiştir. Isıl işlem süresi arttıkça whiskerlerin uç bölgelerindeki kıvrılmalar artmakta ve birbirleri ile reaksiyona girerek kalınlaşmaktadır. Ana matrixte her bölgede whiskerin oluşumundan dolayı ortaya çıkan aşırı sık yapılaşmanın da bunda etkili olduğu gözlenmiştir. Oluşan whiskerlerin mikro yapısının çok düzenli olduğu, çatlak, kırık veya herhangi bir kusur olmadığı gözlenmiştir. Whiskerler üzerinde yapılan EDX analizi sonuçlarına göre yapının % atomik dağılımının Bi: 28,388, Sr: 22,542, Ca: 22,072 ve Cu: 28,996 olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak yapılan çalışmada whiskerlerin 120 saat ısıl işleme kadar büyüdüğü ancak bu ısıl işlem süresi geçildiğinde ise whiskerlerin büyümediği ve kıvrılmalar ve eğilmeler olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla whisker oluşumu için optimum bir sürenin varlığı ortaya çıkmıştır ki bu da 120 saat olarak tespit edilmiştir. Whiskerlerin atomik % dağılımının başlangıçtan itibaren yaklaşık aynı olduğu da bulunmuştur.

7.4.2. $Bi_4Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonu

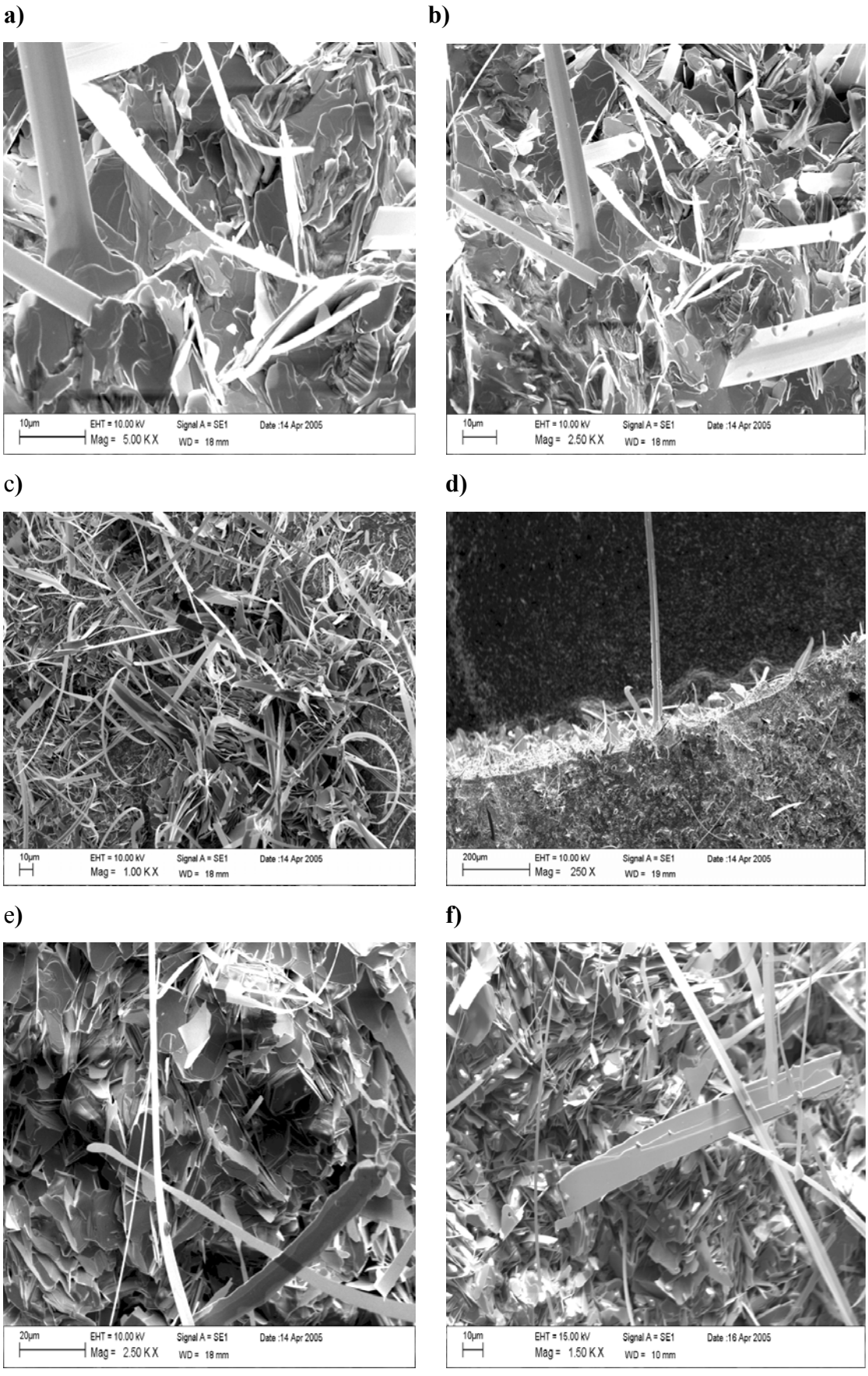
Bi- 3223 stokiyometrisinde üretilen whiskerlerde düzenli kristalleşmenin olduğu gözlenmişti. Bu bağlamda yapıdaki Bi miktarının whisker oluşumuna etkisini araştırmak için Bi–4223 kompozisyonu hazırlanmıştır. Bu kompozisyon için 805 ^{0}C'de 40 saat ısıl işlem görmüş numuneye ait SEM fotoğrafları Şekil 7.20 a ve b'de verilmiştir. Bu örnekler için yüzey bölgesinde whiskerlerin oluştuğu fakat aynı zamanda

eriyik şeklinde yapraksı yapının (katmansal bir oluşumun) da meydana geldiği gözlenmiştir. Ancak whiskerlerin boyutsal olarak daha küçük ve seyrek bir şekilde yapılaştığı bulunmuştur. Aynı zamanda bu yapı için whiskerlerin büyüme noktalarının bakırca zengin olan çekirdeklenme noktalarından ayrı olarak yapraksı yapıdan da büyüdüğü gözlenmiştir. Whiskerler üzerine yapılan EDX analizi sonuçlarına göre % atomik dağılımının Bi: 30,769, Sr: 20,013, Ca: 20,557 ve Cu: 28,114 olduğu belirlenmiştir.

Aynı kompozisyon için ısıl işlem sıcaklığını sabit tutup ısıl işlem süresi 40 saatten 60 saate çıkarıldığında kenar bölgelerde whisker yoğunluğunun arttığı ve oluşan whiskerlerin boylarında da gözle görülür bir artmanın olduğu bulunmuştur, Şekil 7.20 c ve d. Yapıda nadiren de olsa diğerlerine kıyasla daha uzun whiskerler oluşmuştur. Ayrıca yapraksı yapılaşmanın da devam ettiği fakat büyüyen whiskerlerde kıvrılmaların olduğu gözlenmiştir. Whiskerler üzerinde yapılan EDX analizi sonuçları yapının % atomik dağılımının Bi: 29,966, Sr: 19,613, Ca: 17,795 ve Cu: 28,624 şeklinde olduğunu ortaya koymaktadır.

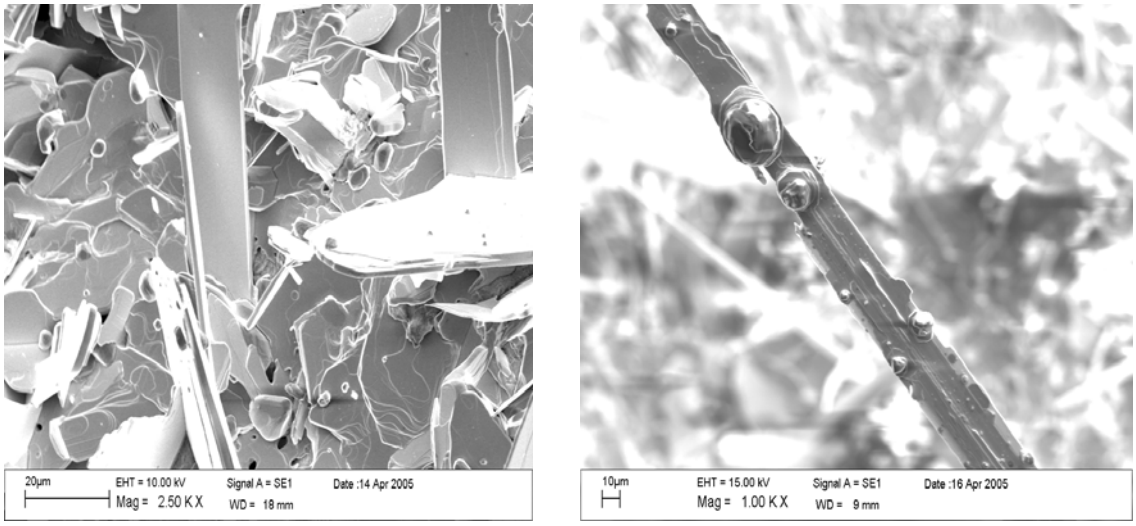
Isıl işlem süresi 80 saate çıkarak oluşturulan whiskerlerin SEM sonuçları Şekil 7.20 e ve f'de verilmiştir. 80 saat ısıl işlem sonunda whiskerlerin büyümeye devam ettiği ve aynı zamanda yapraksı yapının da arttığı gözlenmiştir. Bu whiskerlerde yapılan EDX analiz sonuçlarına göre % atomik dağılımın Bi: 30,781, Sr: 20,926, Ca: 20,723, Cu: 27,568 şeklinde olduğu belirlenmiştir.

805 ^{0}C'de ısıl işlem süresi 120 saate çıkarıldığında yapraksı yapıda kısmi bir erimenin başladığı gözlenmiştir, Şekil 7,21 a ve b. Yapısal olarak düzgün şekilde büyüyen whiskerler de oluşmasına rağmen nadiren de olsa oluşan bazı whiskerlerde yer yer dislokasyonların da oluştuğu gözlenmiştir. Whiskerlerden alınan EDX analizlerinin sonuçlarına göre % atomik dağılımın Bi: 29,449, Sr: 20,702, Ca: 20,702, Cu: 28,523 olduğu tespit edilmiştir.

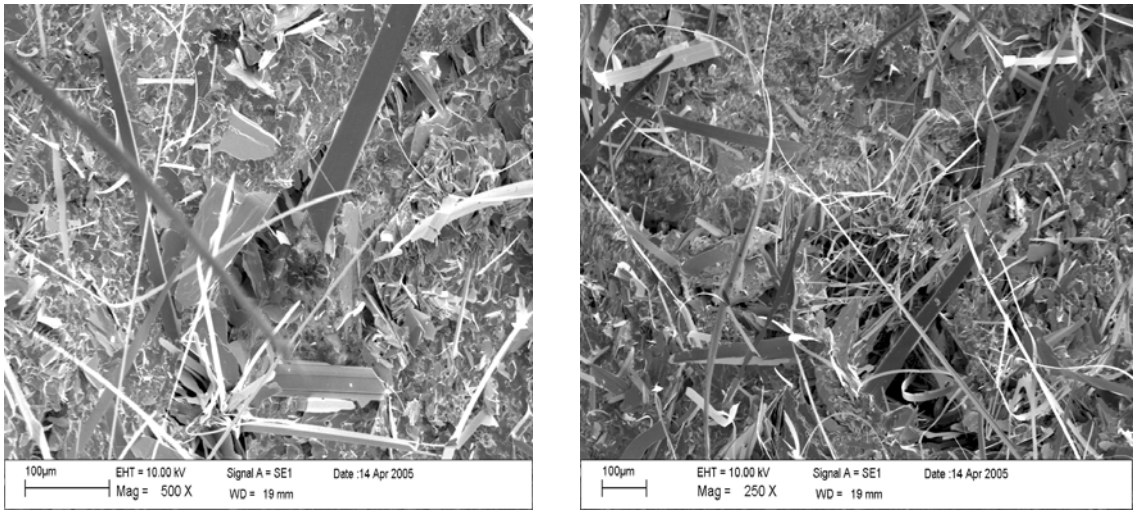


Şekil 7.20. *Bi-4223 kompozisyonundan 805^0 C de a) ve b) 40 saat, c) ve d) 60 saat, e) ve f) 80 saat ısıl işlem sonucunda üretilen whiskerlerin SEM resimleri.*

a) **b)**



c) **d)**



Şekil 7.21. *Bi-4223 kompozisyonundan 805^0 C de a) ve b) 120 saat, c) ve d) 180 saat ısıl işlem sonucunda üretilen whiskerlerin SEM resimleri.*

Bu kompozisyon için 805 C'de son ısıl işlem süresi olarak 180 saat uygulanmıştır. Isı işlem sonucunda yapının SEM morfolojisi Şekil 7.21 c ve d.'de verilmiştir. Yapıda ana matrix üzerinde yapraksı yapının erimeye devam ettiği ve bununla birlikte whisker oluştuğu görülmüştür. Oluşan whiskerlerin diğerlerine kıyasla daha ince olduğu bulunmuştur. Whiskerlerden alınan EDX analizinden whiskerlerde % atomik dağılımın Bi: 29,794, Sr: 19,490, Ca: 20,762, Cu: 29,951 şeklinde olduğu belirlenmiştir

7.4.3. $Bi_5Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Kompozisyonu

$Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ kompozisyonuna göre Bi miktarı daha da artırılarak hazırlanan Bi–5223 kompozisyonunda whisker oluşumunun farklılaştığı bulunmuştur. Bilindiği gibi Bi_2O_3 aslında cam yapılaşmasını hızlandıran (glass former) bir oksittir. Bu durum hazırladığımız yeni camın oluşum sıcaklığını düşürdüğü gibi camlaşma özelliklerini de artırmıştır.

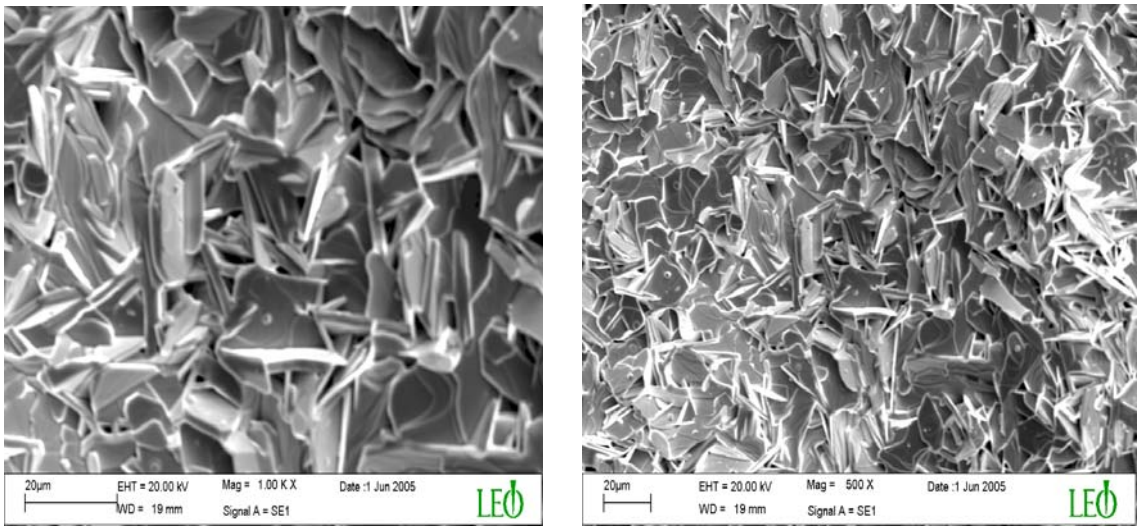
Bi miktarının yapıda artması whisker oluşumunu da engellemiş ve elde edilen whiskerlerin boyunun mikro boyutta ve sayısal olarak da çok az olduğu bulunmuştur. Şekil 7.22 a ve b'de 795^0 C'de 80 saat ısıl işlem görmüş malzemeye ait SEM resmi verilmektedir. SEM sonuçları incelendiğinde bu sıcaklık ve sürede yapının BSCCO' nun klasik yapraksı şekilde oluştuğu gözlenmiştir. Ancak yapıda yer yer hala amorf özellik gösteren bölgelerin varlığı da gözlenmiştir. Malzemenin yüzeyinde kısmi bir kristalleşme oluşmasına karşılık, iç bölgelerde amorf yapı baskın haldedir.

Aynı kompozisyon için ısıl işlem sıcaklığı 800^0 C'de 80 saat olarak gerçekleştirildiğinde yapıda whiskerlerin oluştuğu fakat çok seyrek ve mikro boyutlarda olduğu gözlenmiştir, Şekil 7.22 c ve d. Aynı zamanda bu yüzeyin incelenmesinde whiskerlerin büyüyebilecekleri en uygun yerlerin çatlaklar olduğu da gözlenmiştir. Bu yapıda çok az sayıda oluşan whiskerler ile birlikte yapraksı yapının daha baskın olduğu gözlenmiştir. Bunlarla birlikte yer yer amorf bölgelerde bulunmaktadır.

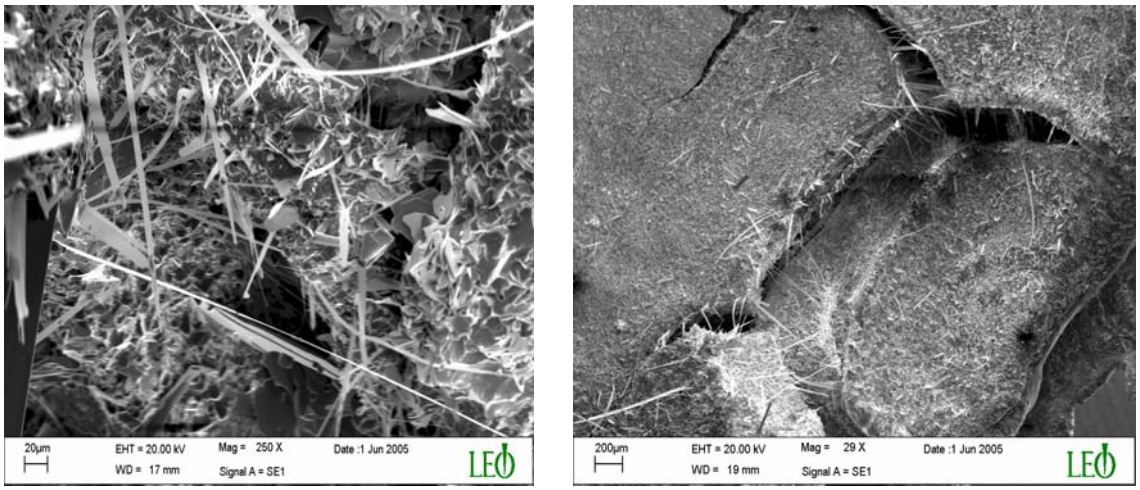
Isıl işlem sıcaklığı 805 ^{0}C'ye çıkartıldığında örnek yüzeyindeki değişimler Şekil 7.22 e ve f'de verilmiştir. Isıl işlem sıcaklığındaki 5^0 C'lik bir artışın yüzeyde kısmi erimenin başlamasına neden olduğu SEM sonuçlarında net olarak gözlenmiştir. Yüzeyde önceden oluşmuş whiskerlerin ana matrixten koparak yüzeye paralel bir şekilde kaldığı bulunmuştur.

Bu sonuçlara göre whiskerlerde erimenin olmadığı fakat ana matrixte erimenin başladığı görülmüştür. Bu kompozisyon için çok farklı sıcaklık ve zaman denenmesine rağmen whisker oluşumu gözlenmemiştir. EDX analizleri yapının amorf özellik göstermesi dolayısıyla yapılamamıştır. Ancak whiskerlerin EDX analizleri Bi: 30,781, Sr: 12,926, Ca: 12,723 ve Cu: 29,568 olarak elde edilmiştir.

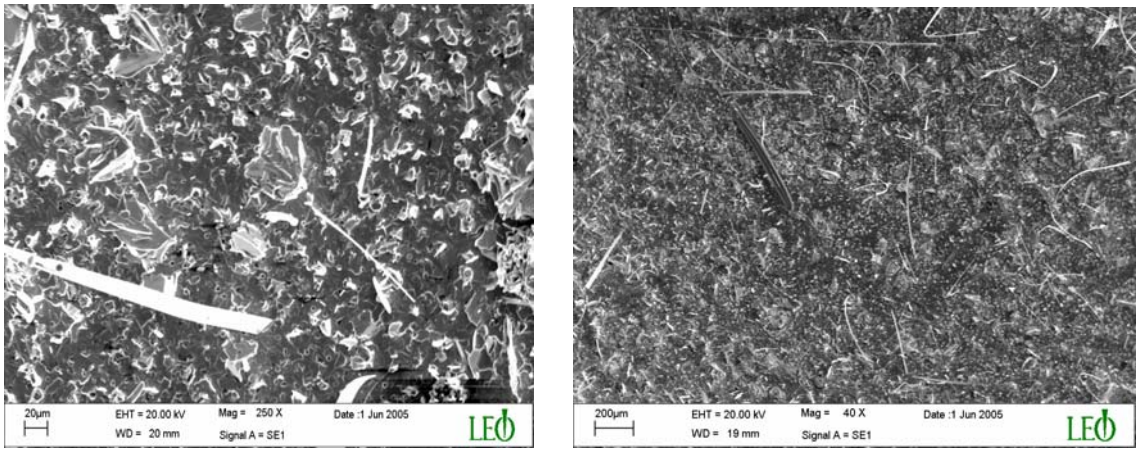
a) **b)**



c) **d)**



e) **f)**

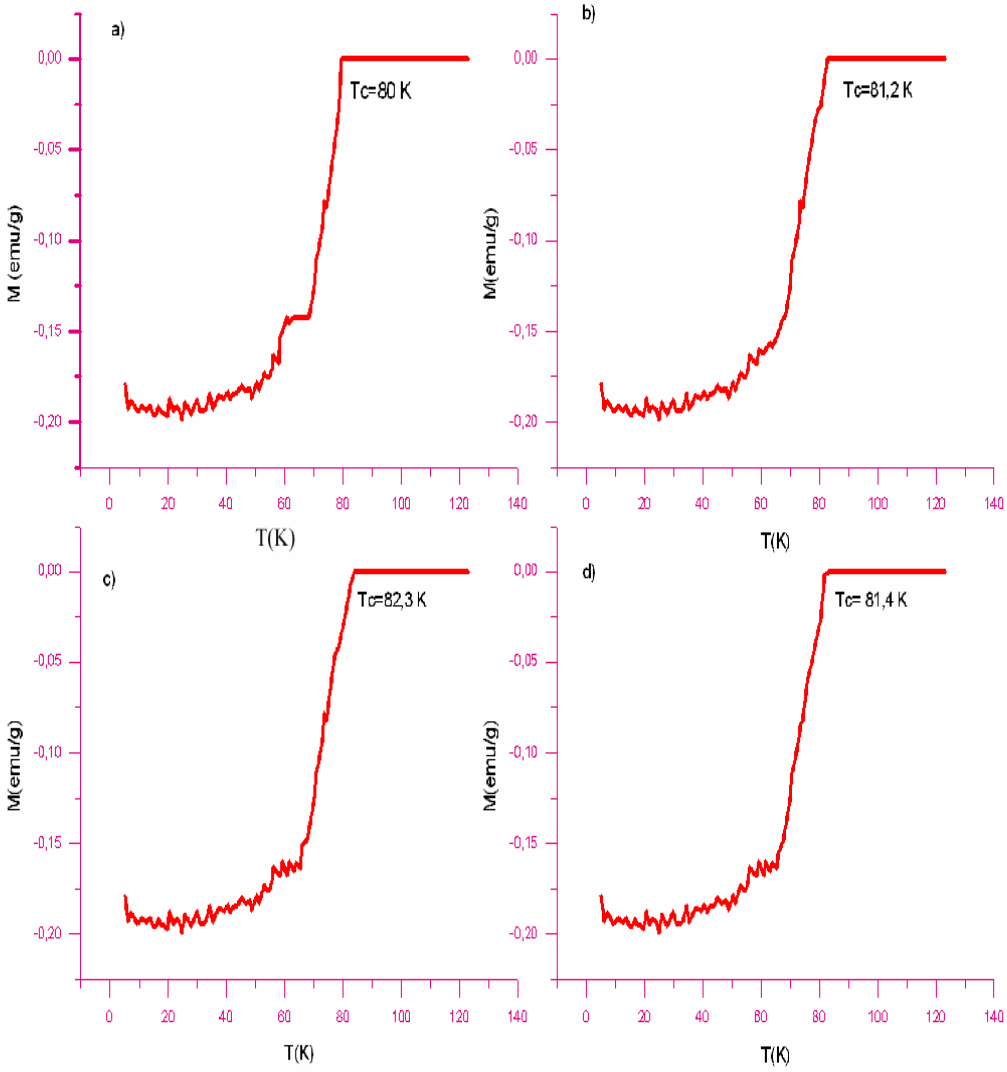


Şekil 7.22. *Bi-5223 kompozisyonundan 80 saat a) ve b) 795^0 C, c) ve d) 800^0 C, e) ve f) 805^0 C ısıl işlem sonununda elde edilen malzemelerin SEM resimleri.*

7.5. Manyetik Ölçüm Sonuçları

7.5.1. Manyetizasyon- Sıcaklık (M-*T*) Ölçüm Sonuçları

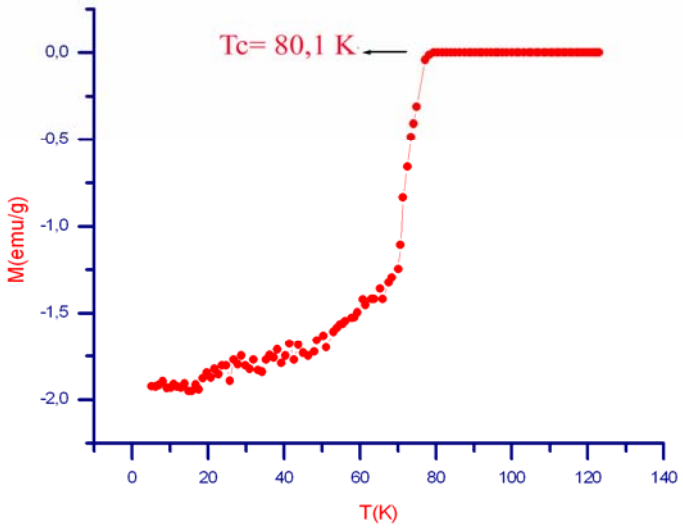
M-*T* ölçümleri için her bir kompozisyonda optimum sıcaklıklarda hazırlanmış olan whiskerler ana matrixten ince bıçak ile ayrılmıştır. Daha sonra 5 ton basınç altında 10 dakika süre ile pelet haline getirilmiş ve ölçümler yapılmıştır. Elde edilen peletlerin kalınlıkları 0,1-0,3 mm oldukları bulunmuştur. Bi-3223 kompozisyonunda 810 ^{0}C'de 40, 80, 120 ve 180 saat ısıl işlem sonucunda üretilen whiskerlere ait M-*T* sonuçları Şekil 7.23.'de verilmiştir. Bu örnekler için kritik sıcaklık değeri sırasıyla 80 K, 81,2 K, 82,3 K ve 81,4 K olarak elde edilmiştir.



Şekil 7.23. *Bi-3223 kompozisyonundan a)40, b)80, c)120 ve d)180 saat ısıl işlem sonucunda üretilen whiskerlere ait M-T eğrileri.*

Isıl işlem süresinin değişimi whiskerlerin süperiletkenlik özellikleri üzerinde çok küçük değişikliklere sebep olduğu bu ölçümlerden belirlenmiştir. Isıl işlem süresinin 40 saatten 80 ve 120 saate artırılmasıyla whiskerlerin kritik sıcaklık değeri 80 K'den 81,2 K'e ve 82,3 K'e çıkmıştır. 180 saat ısıl işlemde de kritik sıcaklıkta 1 K civarında bir azalma gözlenmiştir.

Bi-4223 kompozisyonunda farklı süreler için whisker oluşumunun azaldığı SEM analizleri sonucunda bulunmuştu. Ayrıca EDX analizleri sonucunda mikroyapının farklı sıcaklıklar için aynı sonucu verdiği de bulunmuştu. Bu bulgular ışığında Bi-4223 kompozisyonu için farklı sürelerde elde edilen tüm whiskerler toplanarak tek bir pelet haline getirilmiş ve ancak ölçüm alınabilecek kadar bir miktara ulaşılmıştır. Bi-4223 kompozisyonundan üretilen bu tek peletin T_c geçiş sıcaklığı 80,1 K olarak belirlenmiştir, Şekil 7.24. Bu örneğin T_c değerinin daha önceki kompozisyonla aynı olması XRD, SEM ve EDX sonuçlarımızın tam olarak uyuştuğunu göstermektedir. Ayrıca bu denli hassas olan ölçüm sisteminde örneğin tamamen tek fazlı bir yapıya sahip olduğunun bulunması, farklı sürelerde üretilen whiskerlerin aynı kompozisyonda olduğunu bir kez de manyetik özellikler açısından doğrulamaktadır.



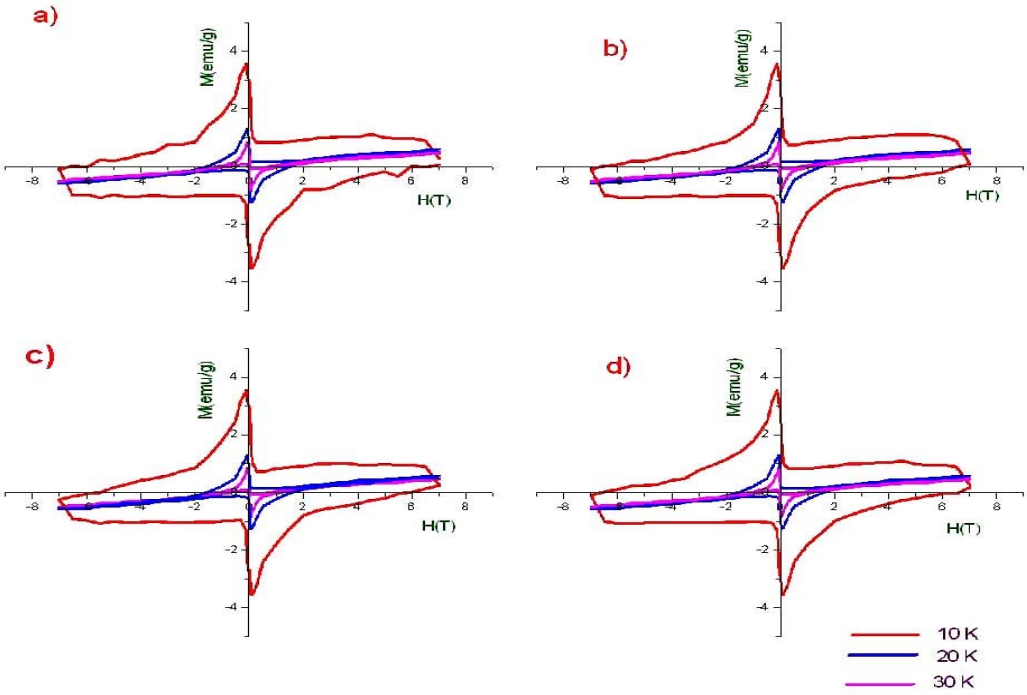
Şekil 7.24. *Bi-4223 kompozisyonundan üretilen whiskerlere ait M-T grafiği.*

Bi-5223 kompozisyonundan mikron boyutlarında ve çok az bir miktar whisker büyüdüğü için (tüm sıcaklık ve zaman kombinasyonlarında) bu kompozisyondaki whiskerler pelet haline getirilememiş ve M-*T* ölçümleri de alınamamıştır.

7.5.2. M-*H* Ölçüm Sonuçları

Süperiletken malzemelerde Manyetizasyon özellikleri göz önüne alındığında önemli konulardan biriside M-*H* eğrileridir. Bu eğriler süperiletken malzemelerin uygulanan farklı alanlar altında davranışlarını belirlediği gibi aynı zamanda taşıyabilecekleri maksimum akım yoğunluklarının belirlenmesinde de önemli rol oynar.

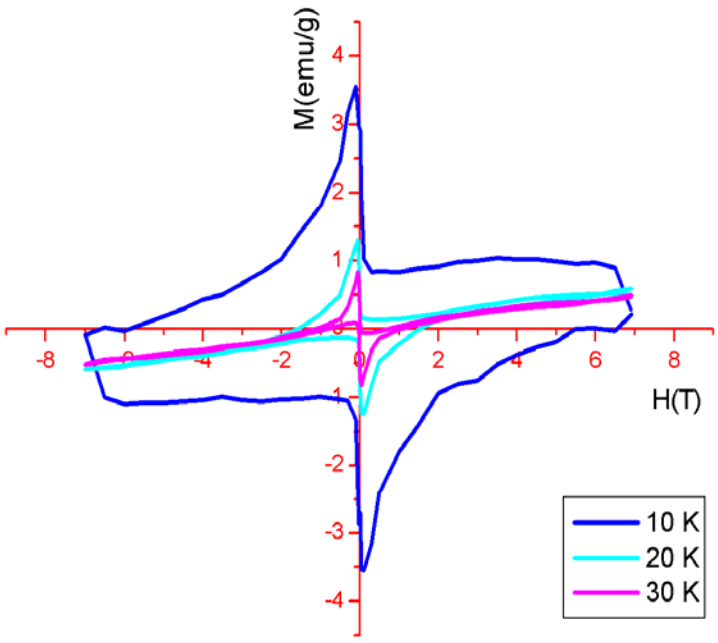
Bi-3223 kompozisyonunda 810 ^{0}C'de 40, 80, 120 ve 180 saat ısıl işlem görmüş numunelerden elde edilen whiskerlerin M-*H* ölçümleri 10, 20 ve 30 K'da alınmış ve elde edilen histerisizler Şekil 7.25 de verilmiştir. Histerisiz eğrileri incelendiğinde sıcaklık düştükçe sıfır alandaki magnetizasyonun arttığı ve alan arttıkça da histerisizlerin daraldığı bulunmuştur. Bu durum da tam olarak süperiletkenliği karakterize eden ana unsurlardan biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bi-3223 örneklerinin histerisiz eğrileri ve Bean formülü kullanılarak (denklem 2.1) whiskerlerin kritik akım yoğunluğu 10 K'de 40, 80, 120 ve 180 saat ısıl işlem görmüş numuneler için sırasıyla 1.631 10^5 A/cm^2, 1.638 10^5 A/cm^2, 1.639 10^5 A/cm^2 ve 1.632 10^5 A/cm^2 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.25. *Bi-3223 kompozisyonundan a)40, b)80, c)120 ve d)180 saat ısıl işlem sonucunda üretilen whiskerlere ait (M-H) histerisisleri*

Bi-4223 kompozisyonu için de alınganlık ölçümleri için hazırlanan pelet whiskerler kullanılmış ve ölçümler 10, 20 ve 30 K'de alınmıştır, Şekil 7.26. Bi-4223 kompozisyonunda 10 K'de hesaplanan kritik akım yoğunluğu 1,633 10^5 A/cm^2'dir Bu kompozisyon için elde edilen histerisiz eğrileri ve kritik akım yoğunlukları diğer kompozisyondan elde edilen sonuçlar ile büyük benzerlik göstermektedir. Hem sıcaklığa göre değişim hem de uygulanan manyetik alana göre ortaya çıkan değişim ve histerisiz eğrisinin simetrik oluşu saf ve kusursuz bir yapının manyetik özelliklerini tanımlamaktadır. Aslında üretilen whiskerlerin tek kristal özellikte olması dolayısıyla bu beklenen bir sonuçtur.

Bi–5223 kompozisyonundan whiskerlerin ölçüm alabilecek kadar üretilemediğinden ve üretilen whiskerlerinde mikro boyutta olmasından dolayı pelet haline getirilememiştir ve histerisiz eğrileri de elde edilememiştir.



Şekil 7.26. *Bi-4223 kompozisyonundan üretilen whiskerlere ait M-H ölçüm sonucu*

8. SONUÇLARIN YORUMLANMASI

BSCCO süperiletken sistemi cam-seramik yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve cam malzeme uygun ısıl işlemlere tabi tutularak whisker üretimi gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında yapılan ölçüm sonuçlarında whiskerlerin Bi-2212 stokiyometrisinde, tek kristal olarak *c*-ekseni boyunca büyüdüğü tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçların literatürde az sayıda bulunan çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

8.1. Termal Analiz sonuçları

$Bi_3Sr_2Ca_2Cu_3O_x$, $Bi_4Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ ve $Bi_5Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ (Bi-3223, Bi-4223 ve Bi-5223) kompozisyonları için alınan DTA ölçümleri sırasında farklı ısıtma hızlarında ilk kristalleşme sıcaklıklarında farklılıklar gözlenmiştir. Isıtma hızı 5^0 C/dak ile 20^0 C/dak arasında 5^0 C/dak aralıklarla alınmıştır. Her üç kompozisyonda da ısıtma hızı artırıldıkça ilk kristalleşmeye başlama sıcaklıklarında artış gözlenmiştir. Bu sonuç ısıtma hızının artırılması ile cam malzemede çekirdeklenme olayının (nucleation) başlamasının ve buna bağlı olarak da ilk kristalleşmenin daha yüksek sıcaklıklarda oluştuğunu göstermektedir. Çünkü çekirdeklenme dolayısıyla kristalleşme sıcaklıkları hızlı ısıtma sonunda yüksek sıcaklıklarda ancak dengeye gelebilmektedir.

Bi-3223, Bi-4223 ve Bi-5223 kompozisyonları incelendiğinde Bi miktarının artırılmasıyla aktivasyon enerjilerinde bir düşme gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisinin Bi katkılanması ile düşmesi yapının daha kararsız hale geldiğini göstermektedir. Bunun sebebi ise Bi'un amorf fazın kararsızlığını daha ileri boyutlara taşımasındandır. Çünkü Bi-2212 sistemi için gerekli olan sıcaklıklarda bile hala yapıda amorf faz bulunmaktadır bu da sistemin kararsızlığını artırıcı rol oynamaktadır.Yapılan analizlerde aktivasyon enerjisi bakımından whisker oluşumu incelendiğinde 345-270 kJ/mol arası enerjinin bu yapı için ideal değerler olduğu bulunmuştur. Bu aralık geçildiğinde whisker oluşumunda aşırı bir azalma gözlenmiştir. Dolayısı ile whisker oluşumu için yapıdaki atomların belirli bir mobilite de olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Yani yapıda kararsızlığın artması dolayısıyla kristal faz oluşum mekanizması bozulmaktadır. Bu da whiskerlerin oluşumunu etkilemektedir.

TGA analizlerinde ilk kristalleşmeyle birlikte yapılar ortamdan oksijen almaya başlamaktadır. Ölçümlerden Bi-3223 kompozisyonu için yapının oksijen almaya başladığı sıcaklık 391 ^{0}C civarında iken Bi-4223 için 386 ^{0}C ve Bi-5223 için 329 ^{0}C

olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda oksijen alımının azaldığı sıcaklık ve kütle kaybının başladığı sıcaklık değerleri de Bi katkılanmasıyla azalmaktadır. Bu sonuçlara göre Bi katkılanmasının yapıya oksijen girişini engellediği ortaya çıkmaktadır.

DTA ve TGA sonuçları göz önüne alındığında maksimum oksijen absorbsiyonun (kütle kazancı) Bi-3223 sisteminde olduğu bulunmuştur. DTA ve TGA verilerine göre whisker büyütme işlemi için optimum şartlar kısmi erimenin başlamadan hemen önceki sıcaklıklar olduğu tespit edilmiştir. Çünkü kısmi erime sıcaklığı öncesi atomların mobilitelerinin maksimuma doğru çıktığı ve difizyon mekanizması için en uygun değerlerinde bunlar olduğu cam seramik sistemlerden iyi bilinmektedir. Çünkü yüksek mobiliteye sahip atomların difizyonu daha kolay dolayısıyla kristal yapıya ulaşma da daha rahat olacaktır. Bu şartlar altında whisker oluşumu için en ideal kompozisyonun Bi-3223 olduğu bulunmuştur.

8.2. XRD Sonuçları

Her üç kompozisyon için üretilen whiskerlerin X-ışını analizlerinde kompozisyonlarının Bi-2212 olduğu bulunmuştur. Farklı ısıl işlem süre ve sıcaklıklarında büyütülen whiskerlerin ayrı ayrı analizleri yapılmış ısıl işlem süresinin veya sıcaklığının whiskerlerin kompozisyonunda herhangi bir değişikliğe neden olmadığı bulunmuştur. Pik şiddetlerinin dar ve şiddetli oluşu ayrıca herhangi bir safsızlık fazının bulunmayışı bize kristalleşmenin iyi kalitede ve kusursuz olduğunu göstermektedir.

Aynı zamanda kristal düzlemlerinin (00*l*) yönelimine sahip olması whiskerlerin c-ekseni boyunca büyüdüğünü göstermektedir. Bu sonuçlar kullanılarak elde edilen whiskerlerin hesaplanan kristal parametrelerinin literatürde yapılan tek kristal Bi-2212 fazıyla birebir uyum içinde olduğu bulunmuştur. Genel olarak whiskerlerin tetragonal simetride kristal parametrelerinin de a=b= 5,4049 Å ve c=30,6012 Å şeklinde olduğu hesaplanmıştır.

8.3. SEM Analizleri

Whiskerler üzerinde yapılan yüzey incelemelerinden herhangi bir katmansal yapılaşmanın olmadığı yapının (kristal büyümesi) çok düzenli olduğu bulunmuştur.

SEM analizleri whiskerlerin büyüme mekanizması hakkında bize detaylı bilgi vermiştir. Bulunan mekanizma ise şu şekilde açıklanabilir; kısa sürelerden (3-20 dakika) itibaren cam yüzey üzerinde öncelikle bakır atomlarının kümeleşmeye başladığı görülmüştür. Süre 5-10 saat gibi değerlere uzatıldığında bakır çekirdekler üzerinde ve yüzeye dik olarak whiskerlerin büyümeye başladığı bulunmuştur. Bu ısıl işlem süresi çok daha uzatıldıkça whiskerlerin boyu da 10 mm' ye kadar uzamaktadır.

Ancak ilginç bir not olarak şu da bahsedilmelidir ki tabanda bakırca zengin olan kısımların bu süre zarfında stokiyometrik olmayan BSCCO fazlarına dönüşmektedir. Bu durum klasik difüzyon olayının bir sonucu olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte whisker büyüme mekanizması için ise; ısıl işlemler sırasında mobilitesi artan atomların cam-seramik yönteminin bir özelliği olarak yapıdaki iç streste meydana gelen yükselme ile çekirdeklenme merkezleri etrafında yüksek miktarda difüzyonun olmasına sebep olmakta ve bununla birlikte whisker oluşumunu tetiklediği görülmektedir.

Bir diğer önemli bulgu da, whisker büyümesi ile eş zamanlı olarak klasik BSCCO yapraksı yapısının da oluşmasıdır. Bu sonuç beklenen bir durumdur. Çünkü aslında sistemin normalde yapılaşma şekli yapraksı formdadır. Whiskerlerin ısıl işlem süreleri ve mikro yapısal incelemelerinde ısıl işlem süresi ve whisker boyutları arasında önemli bir ilişkinin olduğu gözlenmiştir. Bi-3223 kompozisyonu için bu süre 120 saat iken, Bi-4223 kompozisyonu için 80 saat olmuş ve Bi-5223 için ise whiskerler her şartta çok az sayıda olduğu için yapılan çalışmalarda optimumum süre belirlenememiştir. İlk iki kompozisyon için whiskerlerin büyüme oranları belirli bir süreye kadar lineer olarak artmış ve daha sonra sabit kalmıştır. Çünkü whiskerlerin büyümesi difüzyonla olduğu için belirli bir süre sonra sistemin termodinamik olarak dengeye geldiğinden difüzyon tamamlanmış ve büyüme sabit kalmıştır.

Mikro yapısal incelemede ortaya çıkan önemli bir faktör de Bi miktarının artması ile birlikte difizyon olayının yavaşlamasıdır. Ancak bundan kurtulmak için ısıl işlem süresi uzatılmış fakat bu da olumlu bir sonuç vermemiştir. Yapıda Bi'nin artırılması çekirdeklenme merkezlerinin oluşumunu yani Cu'nun yüzeysel kümeleşmesini engelleyerek whiskerlerin daha seyrek kalmasını sağlamıştır.

Whiskerlerin yüzeysel incelemesinde yapılaşmanın homojen ve ana matrixe dik olarak büyüdüklerini göstermektedir. Genel olarak kusur ya da dislokasyonlar olmasa da düşük miktarda dislokasyonlara sahip whiskerler de yer yer oluşabilmektedir. Özellikle oluşumun ilk safhalarında whiskerlerde dislokasyonların varlığı göze çarpmaktadır fakat belirli bir süre sonra bu yapılaşma tamamen homojenleşmektedir.

Aynı şekilde optimum ısıl işlem süresi geçildiğinde whiskerlerde kıvrılmalar kusurlar düşük miktarda da olsa oluşmaktadır. Whiskerler tabanından uzaklaştırılıp yüzey EDX analizleri yapıldığında genellikle başlangıç kompozisyonlarından çok farklı ve rasgele değişim gösteren bir formda olduğu bulunmuştur. Bu da whiskerlerin oluşumu için yer değiştiren atomların geride non-stokiyometrik bir yapı bırakmasından kaynaklanmaktadır.

8.4. EDX Analizleri

Whiskerlerin lokal olarak atomik kompozisyonlarını belirlemek için nokta analizler yapılmıştır. Her üç kompozisyon için yapılan analizlerde ilk ısıl işlemler sonucunda whiskerlerin bakırca zengin bölgelerden ve ilk oluşumun bakır üzerinden oluştuğu bulunmuştur. Bu bölgelerin ortalama % atomik dağılımı Bi: 2,164, Sr: 6,278, Ca: 1,212, Cu: 90,344 olarak her üç kompozisyon için de yaklaşık aynı bulunmuştur. Isıl işlem süresi biraz uzatıldığında yapı Bi-2212 şeklinde oluşmakta ve büyüme bu kompozisyon üzerinden devam etmektedir.

Özellikle whiskerlerin başlangıç, orta ve uç bölgelerinden alınan nokta analiz sonuçları bize yapının homojen olarak Bi-2212 şeklinde oluştuğunu daha açık bir şekilde göstermiştir. Bi konsantrasyonunun artırılması ile whiskerlerin oluşumuna stokiyometrik olarak bir etki olmamıştır. Yani extra Bi'nin whiskerlerin yapısına girmediği gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatürde yapılan farklı katkılanmalar ile elde edilen değerlerle de uyum içindedir.

8.5. Manyetizasyon- Sıcaklık (M-*T*) Ölçüm Sonuçları

Whiskerlerin süperiletkenlik durumunu incelemek için manyetizasyon sıcaklık (manyetik alınganlık) değişimi incelenmiştir. Farklı ısıl işlem süreleri ve farklı kompozisyonlardan üretilen whiskerlerin geçiş sıcaklıklarının 80 K civarında olduğu gözlenmiştir. Bu ise özellikle farklı kompozisyonlardan büyüyen whiskerlerin hepsinin Bi-2212 fazında olduğunu kanıtlayan diğer bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. Diamanyetik etkilerin keskin olarak ortaya çıkması, whiskerlerin tek kristal faz ve tek kristal özellik göstermesinin en önemli delillerinden birisi olarak ortaya çıkmaktadır.

8.6. M-*H* Ölçüm Sonuçları

M-*H* histerisiz eğrilerinde sıcaklıkla meydana gelen daralma ve aynı zamanda uygulanan alanla meydana gelen histerisiz saf ve kusursuz bir yapının yani tek kristal bir oluşumun en güçlü bir delilidir. Kritik akım yoğunluğu hesaplamaları için M-*H* ölçümleri ve Bean formülü kullanılmıştır.

Her farklı kompozisyon ve ısıl işlem süresi için elde edilen whiskerlerin kritik akım değerleri 10 K'da yaklaşık ~1,6 10^5 Acm^{-2} olarak bulunmuştur. Genel olarak whiskerlerin benzer kritik akım değerlerine sahip olması yapılarının birbirlerine çok benzer ve homojen olduğunu göstermektedir. Artırılan Bi oranı whiskerler üzerinde stokiyometrik olarak bir fark yaratmadığı için kritik akım yoğunluğunda da herhangi bir etki ortaya çıkmamıştır.

8.7. Genel Sonuç

Üretilen whiskerlerin yaklaşık 1 cm boyunda ve 600 nm ile 100 μm arasında kalınlıkta olduğu yapısal olarak da tek kristal özellik göstermelerinden dolayı teknolojik açıdan kullanılabilirliğini artırmaktadır. Özellikle nano/mikro boyutta sensör, junction veya devreler arası bağlantı elemanı olarak kullanılabilirliği bu günkü teknoloji ile mümkün görünmektedir.

8.8. İleri Çalışmalar

Tez çalışmamıza paralel olarak gelecekte yapılması düşünülen çalışmalarımızda öncelik üretilen whiskerlerin boyutlarını artırılmasında olacaktır. Bununla birlikte whiskerleri kullanarak basit formda Josephson Junction uygulamaları ve mikrosensör aygıtlarının tasarımı ve üretimi ayrıca küçük boyutlarda süperiletken bobin üretimi ve uygulamaları üzerine olacaktır.

9. REFERANSLAR

1. Terry P. Orlando, Kevin A. Delin Foundation of Applied Superconductivity, addision- wesley publishing company, 1991
2. H. Kamerling Onnes, Sur les resistances electriques Communucations from the physical laboratory of the University of Lieden, Supplement 29 (1911) 1-11
3. W. Meissner ve R. Ochsenfeld, **Naturwissenscaften** 21 (1933) 787
4. D. J. C. Jackson ve M. P. Das, *Melting of the flux line lattice* **Supercond. Sci. Technol.** 9 (1996) 713
5. U. Essmann ve H. Trauble, *Direct observation of a triangular flux-line lattice in type II superconductors by a Bitter method* **Phys. Rev. A** 24 (1967) 526
6. C. P. Bean, Magnetization of hard superconductors, **Phys. Rev. Lett**. 8 (1962) 250
7. A. C. Rose Innes ve E. H. Rhoderik, Introduction to Superconductivity, Pergamon Press, Oxford (1978)
8. N. W. Ashcroft ve N. D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston USA (1976)
9. P.W. Anderson, **Phys. Rev. B**. 109(1958)1492
10. I. Affleck and J. B. Marston, "Large-n limit of the Heisenberg-Hubbard model: Implications for high-Tc superconductors." **Physical Review** B 37, 3774–3777 (1988).
11. J. B. Marston and I. Affleck, "Large-n limit of the Hubbard-Heisenberg model." **Physical Review** B 39, 11538–11558 (1989).
12. T. C. Hsu, J. B. Marston, and I. Affleck, "Two observable features of the staggered-flux phase at nonzero doping." **Physical Review B** 43, 2866–2877 (1991).
13. X.-G. Wen and P. A. Lee, "Theory of underdoped cuprates." **Physical Review Letters** 76, 503–506 (1996).
14. J. Kishine, P. A. Lee, and X. G. Wen, "Staggered local density of states around the vortex in underdoped cuprates." **Physical Review Letters** 86, 5365–5368 (2001).
15. J. Zaanen and O. Gunnarsson, "Charged magnetic domain lines and the magnetism of high-Tc oxides." **Physical Review B** 40, 7391–7394 (1989).
16. M. Vojta and S. Sachdev, "Charge order, superconductivity, and a global phase diagram of doped antiferromagnets." **Physical Review Letters** 83, 3916–3919 (1999).
17. C. M. Varma, "Proposal for an experiment to test a theory of high-temperature superconductors." **Physical Review B** 61, R3804–R3807 (2000).
18. S. Chakravarty, R. B. Laughlin, D. K. Morr, and C. Nayak, "Hidden order in the cuprates." **Physical Review B** 63, 094503 (2001).
19. M. Franz, D. E. Sheehy, and Z. Teˇsanovi´c, "Magnetic field induced charge and spin instabilities in cuprate superconductors." **Physical Review Letters** 88, 257005 (2002).
20. R. B. Laughlin, "Gossamer Superconductivity." http://arxiv.org/abs/**cond-mat**/0209269 (2002).
21. Schrieffer J. R. and Tinkham M**., Rev. Mod. Phys**., 1999 71 (2) 313-317
22. B. Muhlschegel, **Z. Phys**. 155. 313 (1959)
23. www.polsl.gliwice.pl/~zastawny
24. Victor Polinger, Daniel Haskel and Edward A. Stern, arXiv:**cond-mat**/9811425 v1 1 Dec 1998

25. M. K. Wu, “Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure.” **Physical Review Letters** 58, 908 (1987).
26. C. W. Chu, **IEEE Trans. Appl. Supercond**. 7 (1997) 80
27. A. Iyo, Y. Tanaka, Y. Ishiura, M. Tokumoto, K. Tokiwa, T. Watanabe, H. Ihara, Study on enhancement of T_c (≥130 K) in $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ superconductors, **Supercond. Sci. Technol**. 14 (2001) 504
28. A. Iyo, Y. Aizawa, Y. Tanaka, M. Tokumoto, K. Tokiwa, T. Watanabe, H. Ihara, High-pressure synthesis of $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ (n=3 and 4) with T_c=133.5 K (n=3) and 127 K (n=4) , **Physica C** 357-360 (2001) 324
29. D. Tristan Jover, R. J. Wijngaarden, R. Griessen, E. M. Haines, J. L. Tallon, R. S. Liu, **Phys. Rev. B** 54 (1996) 10175
30. Narlikar, A.V,High Temperature Superconductivity1 -Materials, Springer, Berlin, 2004;
31. M Jergel, A Conde Gallardo, C Falcony Guajardo and V Strbík, Tl-based superconductors for high-current, high-field applications **Supercond. Sci. Tech**. 6(1996) 427-432
32. E. V. Antipov, A. M. Abakumov, S. N. Putilin, Chemistry and structure of Hg-based superconducting Cu mixed oxides, **Supercond. Sci. Technol**. 15 (2002) R31
33. C. Acha, S. M. Loureiro, C. Chaillout, J. L. Tholence, J. J. Capponi, M. Marezio, M. Nunez- Regueiro, **Solid State Comm**. 102 (1997) 1
34. T. Tatsuki, A. Tokiwa-Yamamoto, A. Fukuoka, T. Tamura, X.-J. Wu, Y. Moriwaki, R. Usami, S. Adachi, K. Tanabe, S. Tanaka, Jpn. **J. Appl. Phys**. 35 (1996) L205
35. J Karpinski et. all., High-pressure synthesis, crystal growth, phase diagrams, structural and magnetic properties of $Y_2Ba_4Cu_nO_{2n+x}$, $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+}\delta$ and quasi-one-dimensional cuprates, **Supercond. Sci. Technol**. 12 (1999) R153–R181.
36. E. V. Antipov, A. M. Abakumov ve S. N. Putilin, Chemistry and structure of Hg-based superconducting Cu mixed oxides **Supercond. Sci. Technol**. 15 (2002) R31
37. Mitchel C W., et al **phys. B**68.421(1987)
38. http:/ www.istec.or.jp
39. Yakinci M.E. PhD thesis, Thick Film glass- ceramic superconductor fabrication, university of warwick,1992
40. S. Koyama, U. Endo ve T. Kawai, Jpn. **J. Appl. Phys**. 27 (1988) L1861
41. M. Cyrot and D. Pavuna, Introduction to superconductivity and high Tc materials,World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1992, p. 171-18
42. C.P. Poole, H.A. Farach, and R.J. Creswick, Superconductivity, Academic Press, Inc. 1995,p.286-290.
43. Tamagai T., Suzuki G., Yamanaka M., Jpn. **J. Appl. Phys**. 28, L 112 (1989)
44. Sawada H., Iwazumi T., Saito Y., Abe Y., Ikeda H. And Yohizaki R., Jpn. **J. Appl. Phys.** 26, L 1054 (1987)
45 Saito Y., Noji T., Endo A., Matsuzaki N., Katsumata M. And Higuchi N**., Jpn. J. Appl.Phys**. 26, L 1054 (1987)
46 Endo U., Koyama S., and Kawai T., **Ibid.** 27, L1476(1988)
47. Sato R., Komatsu T., Matushita K. and Yamashita T., Jpn. **J. Appl. Phys**. 28,L583(1989)
48. Higashida Y., Yokoyama H., Michishida K., Kubo Y. and Yoshida H., **Appl.**

Phys. Lett. 55, 1578 (1989)
49. Mc Millan P.W., *Glass-Ceramics*. Acedemic Pres. NewYork. 1979.
50. Herrman H., Tratise *On Meterials Science and Technology*. Acedemic Press. NewYork.1979.
51. Komatsu T., Sato R., Imai K., and Yamashita T., Jpn**. J. Of Appl. Phys**. 27, 4, 550 (1989)
52 American Seramic Society Bulletin vol 81 no 4
53 http://www.glassonline.com/infoserv/dictionary/index.html
54 http://web.umr.edu/~brow/PDF_structure1.pdf
55 A. DİETZEL, Z. **Elektrochem**. 48 (1942) 9.
56 K. H. SUN, **Journal of the Society of Glass Technology** Volume XXXI 1947
57 Kissinger H. E., **J. Res. Natl. Bur. Stand**., 57, 4, 217-221 (1956)
58 Augiss J. A. And Bennet J. D., **J. Thermal Anal.** 13, 2, 283-292 (1956)
59 H. L. Cobb, Monthly Rev. Am. Electroplates Soc., 33 (28): pp. 28-30 1946
60 J. D. Eshelby, **Phys. Rev**., 91: pp 755-756, 1953
61 R. M. Fisher, L. S. Darken, and K. G. Carroll, **Acta Metallurgica**, 2(3): 368-372 1954
62 G. J. Ewel and F. Moore, a Review of The concerns, **CARTS**: 222-228 1998
63 I.Yanada Proc. Of The IPC Printed Circuits Expo, s11, 2-7,1998
64 Y. Zhang, C. Xu, C. Fan and J. Abys, **J. of The Surface Mount Thecnology** 13(4), 1-9,2000
65 R. Schetty, Proc. of the IPC Annual Meeting and Thecnical Conf., s03-7-1, 2001
66 R. Schetty, Proc. of the IPC/JEDEC Pb-free conf., 1-25, 2002
67 M. Dittes, P. Oberndorff, P. Crema and V. Schroeder, The Proc. of the IPC-Jedec conf. 2003
68. Matsubara et al., Jpn. **J. Appl. Phy**., 28(1989), L1121
69. H. Jin, F. Q. Li, L. Z. Cao ve Y. H. Zhang, **Condens. Matter** 10(1998) 145-149
70. M.Mizutani, H Uemoto, M. Okabe ve S.Kishida, Effect of atmospheres on characterization of Bi-based superconducting whiskers **Physica C** 392-396(2003) 508-511
71. M.Tange, T. Amano, M. Yokoshima, S. Nishizaki ve R. Yoshizaki, Area control of Bi-2212 whiskers' formation **Physica C** 412-414 (2004) 610-613
72. M. Truccato, G. Rinaudo, C. Manfredotti, A. Agostino, P. Benzi, P. Volpe, C.Paolini ve P. Olivero, Growth, contacting and ageing of superconducting Bi-2212 whiskers, **Supercond. Sci. Thecnol**. 15(2002) 1304- 1310
73. M. Tange, T Amano, S. Nishizaki ve R. Yoshizaki, Growth mechanism of Bi-based whiskers in a method of Al_2O_3-seeded quenched glassy platelets **Physica C** 392-396(2003) 428- 431
74. Masasumi Yamada, Naotugu hosi ve Shiro Kambe, Addition of Ag, Pb, K, or Li to $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ whisker , **Physica C** 378-381(2001) 152-154
75. Naotsugu Hoshi, Shiro Kambe, Osamu Ishii, Masahi Mukaida, Growth mechanism of Bi2212 whisker from bulk precursor **Physica C** 392-396 (2003) 62-65
76. Takeshi Hatano, Yoshihiki Takano, Akira IShii, Akihiro Fukuyo, Shunchi Arisawa ve Kazumasa Togano, Synthesis of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ whiskers without oxygen stream , **Physica C** 362 (2001) 296-300
77. Y. Takano, T. Hatano, S. Kawakami, M. Ohmori, S. Ikeda, N. Nagao, K.ç Inomata, K.S. Yun, A. Ishii, A. Tanaka, T.Yamashita and M. Tachiki, Fabrication of Bi2212 cross-whiskers junction **Physica C** (in press)
78. Yoshiko Takano, Takeshi Hatano, Akihiro Fukuyo, Akira Ishii, Shunichi Arisawa, Masashi Tachiki ve Kazumasa Togana, **Supercond. Sci Thecnol**. 14(2001) 765-

769
79. H. Jin and J. Kötzler, **Meterials Research Bulletin** 35 (2000) 1805-1812
80. Satoru Kishida, Masataka Mizutani, Masanori Okabe and Hiroya Imoa, Growth mechanism of Bi-based whiskers in a method of Al_2O_3-seeded quenched glassy platelets **Physica C** 408-410(2004) 874-875
81. Ichiro Matsubara, Ryoji Funahashi, Kazuo Ueno and Hiroshi Ishikawa, **Meterials Research Bulletin** 35 (2000) 441-447
82. R. Javayel, T. Mochiko, S. Ooi and K. Hirat, Growth of superconducting $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ whiskers by a modified annealing process **Physica C** 378-381 (2002)118-121
83. A. Krapf, G. Lacayo, G.Kastner, W. Kraak, N. Pruss, H.Thlele, H. Dwelk and R. Herrmann, Flux growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O whiskers**, Supercond. Sci. Technol**. 4(1991) 237- 238
84. Hua Jin, Yunlong Ge, Quingmin Liu, Yongzhong Wang, Zhuangqi Hu, Changxu Shi, Ichiro Matsubara and Hideo Tanigawa, Superconducting properties of $(Bi,Pb)_2(Sr,Ca)_3Cu_2O_x$ whiskers, **Supercond. Sci. Technol**. 5 (1992) 444-447
85. H. Tanaka, M. Okabe, S. Kishida, H. Yoshikawa, M. Kimura, A. Tanaka, S. Fukushima, and K. Ando, Chemical properties of the Bi-based superconducting whiskers studied by X-ray photoelectron spectroscopy **Physica C** 412-414 (2004) 279-282
86. M. Tange, T. Amano, S. Nishizaka, R. Yoshizaki, Area control of Bi-2212 whiskers' formation **Physica C** 412-414 (2004) 610-613
87. Ichiro Matsubara and Ryoji Funahashi **Meterials Research Bulletin** 36 (2001) 1639-1644
88. Y. Q. Zhou, Z.J. Chen, H. Jin, P. Zheng and W. H. Wang, **Journal Of Crystal Growth** 204 (1999) 289-292
89. R. Jayevel, T. Mochiku, S. Ooi and K. Hirata, **Journal of Crystal Growth** 229 (2001)339-342
90. P. B. Mozhaev, N. P. Kukhta, G. A. Ovsyannikov and O.V. Uvarov, Preparation and DC properties of the SIN tunnel junctions on the BiSrCaCuO superconducting whiskers **Physica C** 226 (1994) 53-57
91. F. Hamed, S. Gygaz and E. Curzon, Pressure contacts to Bi2212 whiskers **Supercond. Sci. Technol.**10 (1997) 857- 861
92. I. G. Gorlova, **Low Temp. Phys**. 22 (5), May 1996
93. D.J. Miller and B. W. Veal, **Physical review B** volume 48, number2, 1 july 1993-II
94. H. Uemoto, M. Mizutani, S.Kishida, T. Yamashita, Preparation and critical current density of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ whisker/$Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ powder superconducting composite **Physica C** 392-396 (2003) 512-515
95. M. Mansori, H. Faqir, P. Bendriss, T. Syono and A. Sebaoun, **Journal of Crystal growth** 197 (1999) 141-146
96. Y. Q. Zhou, H. Jin, K. Q. Ruan, P. Zheng, Z. J. Chen, L. Z. Cao, , Effects of the magnetic field orientation on the flux motion in the Bi-2212 whisker **Physica C** 282-287 (1997) 545-546
97. P. Badica, K. Togano and H. Kumakura, A modified airtight two-crucible method for growth of Bi-2212 whiskers from glassy pellets **Supercond. Sci. Technol**. 17 (2004) 891-898
98. V. N. Timefeev and I. G. Gorlova, **Physica C** 309 (1998) 113-119

ÖZGEÇMİŞ

Aksaray'ın Taşpınar kasabasında doğdu. İlkokula Bingöl'de başladı ve daha sonra Aksaray'da ve Gaziantep'te ilk ve orta öğrenimini tamamladı. 1999 yılında Malatyada İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandı. 2003 yılında Fen- Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü ikincisi olarak Lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans eğitimine başladı.

KATILDIĞI VE BİLDİRİ SUNDUĞU BİLİMSEL TOPLANTILAR

1- NanoTr-I , Nanoscience and Nanotechnology, Ankara, 2005.
2- III. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Sempozyumu, Bolu, 2005