

33752

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

FİZİK PROGRAMI

ERİTME-DÖKÜM YÖNTEMİYLE ÜRETİLMİŞ

$\text{Bi.6Pb0.4Sr2Ca3Cu4O12}$  (2234) SÜPERİLETKENİN

YAPISAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fizikçi Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"Yüksek Lisans ( Fizik )"

Ünvanının Verilmesi İçin Kabul edilen Bir Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 3.06.1994

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 18.07.1994

Tezin Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Ekrem YANMAZ

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Hüseyin CÖMERT

Jüri Üyesi : Yrd.Doç.Dr. Selahattin ÇELEBİ

Enstitü Müdürü : Prof.Dr. Temel SAVAŞKAN

Haziran 1994

TRABZON

Y.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, Bi-Sr-Ca-Cu-O Sisteminden olan  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_3Cu_4O_{12}$  (2234) başlangıç bileşiğinin, Eritme-döküm yöntemiyle üretilmiş çubuklarının tavlamadan önceki ve tavlamadan sonraki yapısal ve fiziksel özellikleri incelendi.

Bu çalışma K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programında yapıldı.

Deneysel çalışmanın tüm aşamaları K.T.Ü. Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarı ve Jeoloji Bölümü Laboratuvarları olanakları ile gerçekleştirildi.

Konunun seçimi ve çalışmanın yönlendirilmesindeki katkılarından dolayı sayın Yrd.Doç.Dr Ekrem YANMAZ'a, gerek laboratuvar ve gerekse diğer çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. Mustafa ALTUNBAŞ'a , Prof.Dr. Vidadi YUSUFOĞLU'na , Yrd.Doç.Dr. Ali VAN'a , Arş.Gör. Saffet NEZİR'e ve emeği geçen tüm arkadaşlara teşekkür ederim.

Haziran 1994

Tayfur Küçükömeroğlu

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİL LİSTESİ.....	VII
1. GİRİŞ.....	1
2. SÜPERİLETKENLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	2
2.1 GİRİŞ.....	2
2.2 KRİTİK SICAKLIK.....	2
2.3 SIFIR DİRENÇ.....	4
2.4 MEİSSNER OLAYI.....	4
2.5 KRİTİK MAGNETİK ALAN.....	5
2.6 ENERJİ ARALIĞI.....	6
2.7 İZOTOP ETKİSİ.....	7
2.8 I VE II. TİP SÜPERİLETKENLER.....	8
2.9 KOHERENS UZUNLUĞU.....	10
2.10 YÜZEY ENERJİSİ.....	10
2.11 BARDEEN, COOPER VE SCHRIEFFER (BCS) TEORİSİ.....	13
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	14
3.1 TOZ ÜRETİMİ.....	14
3.1.1 Karıştırma.....	15
3.1.2 Kalsinasyon.....	15
3.1.3 Öğütme.....	15
3.2 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ (2234) NUMUNESİNİN ERİTME-DÖKÜM İŞLEMİ.....	16
3.3 2234 ÇUBUK NUMUNELERİN TAVLANMASI.....	19
3.4 MİKROYAPI ANALİZLERİ.....	19
3.4.1 X-Işını Kırınımı Analizi.....	19
3.4.2 Metalografik Analiz.....	20
3.4.3 Dilatometrik Ölçüm.....	21
3.4.4 DTA Analizi.....	21

3.5 FİZİKSEL ÖZELLİK ÖLÇÜMLERİ.....	21
3.5.1 Düşük Sıcaklık Direnç Ölçümü.....	21
3.5.2 Yüksek Sıcaklık Direnç Ölçümü.....	23
3.5.3 İnduktans Değişimi ( $\Delta L/L$ ) Ölçümü.....	23
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	24
4.1 GİRİŞ.....	24
4.2 ERİTME-DÖKÜM METODU İLE ÜRETİLMİŞ 2234 ÇUBUKLARINDA AMORF YAPININ OLUŞUMU.....	24
4.3 AMORF NUMUNENİN DÜŞÜK VE YÜKSEK SICAKLIK DİRENÇ ÖLÇÜMÜ.....	28
4.4 2234 AMORF ÇUBUKLARIN TAVLANMASI.....	29
4.5 TAVLAMA SICAKLIĞININ ETKİSİ.....	29
KAYNAKLAR.....	34
ÖZGEÇMİŞ.....	37

## ÖZET

Bu çalışmada,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$  (2234) başlangıç bileşiği, Eritme-Döküm yöntemi kullanılarak çubuk halinde üretildi. Bu çubukların tavlama işleminden önce ve sonraki mikroyapıları ve fiziksel özellikleri incelendi.

Metalografik ve X-ışını kırınım analizlerinin sonuçlarına göre, 2234 numunesinin, tavlama işleminden önce, amorf ve kristal bölgeler içerdiği görüldü. Bu kristal bölgelerin çoğunlukla çubuğun merkezinde olduğu tespit edildi. Amorf yapının tipik belirtisi, X-ışını kırınım deseninden  $2\theta=30^\circ$  de bir maksimum tepenin varlığı şeklinde ortaya çıktı. Bunun yanında, kristal fazların CaO ve Sr-Ca-Cu-O olduğu belirlendi.

DTA analizinden, 2234 numunesinin  $T_g=420^\circ\text{C}$  de cam geçiş ve  $T_x=465^\circ\text{C}$  de kristalizasyon sıcaklıklarına sahip olduğu bulundu.

Dilatometrik analiz sonucunda, numunenin boyunda  $420^\circ\text{C}$ 'ye kadar çok az bir uzama gözlemlendi ve  $420^\circ\text{C}$  den sonra boyda bir kısalma meydana geldi. Boydaki kısalma  $560^\circ\text{C}$ 'ye kadar etkin bir şekilde devam etti ve bu sıcaklıktan sonra boyda tekrar uzama gözlemlendi. Boydaki uzamanın tekrar oluşması, numunedeki amorf yapının tamamen kristalleştiğinin bir sonucudur.

Üretilen çubuklar, değişik sıcaklıklarda ve değişik zamanlarda tavlандılar. Kısa tavlama zamanlarında 2201 ve 2212 süperiletken fazları oluştu. Tavlama zamanının arttırılmasıyla bu fazların yüksek sıcaklık fazına (2223) dönüştüğü ve 100 saat tavllanmış numunenin 110 K geçiş sıcaklığına sahip olduğu bulundu.

**Anahtar Kelimeler :** Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O sistemi, Eritme - Döküm yöntemi, DTA, Yüksek kritik sıcaklık.

## SUMMARY

In this work, the starting composition of  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$  (2234) was formed into rod shape by using the melt-casting process. The microstructure and the physical properties of the rods before and after annealing were investigated.

According to results of the metallographic and the X-ray diffraction analyses, the 2234 material, before annealing process, contain the amorphous and crystalline regions. It was found that the crystalline regions generally formed in the centre of the rod. The typical indication of the amorphous structure was determined by X-ray analysis which shows a halo at  $2\Theta=30^\circ$ . In addition, the crystalline phases were determined to be CaO and Sr-Ca-Cu-O.

DTA result indicated that the 2234 composition has a glass transition temperature of  $T_g=420^\circ\text{C}$  and crystallisation temperature of  $T_x=465^\circ\text{C}$ .

The result of the dilatometric analysis showed that the length of the sample slightly expanded up to  $420^\circ\text{C}$ , and over this temperature, a contraction in the length was observed. The effective contraction was continued until  $560^\circ\text{C}$ , and over this temperature, the expansion was re-observed. The reason of the expansion was attributed to the transformation of amorphous regions to the crystalline phases.

The rods produced were annealed at different temperatures and times. The superconducting phases of 2201 and 2212 dominantly formed in the short annealing times. After prolonged annealing, the phase present was determined to be the 2223 high- $T_c$  phase, and 100 h annealed sample showed a transition temperature of 110 K.

**Key Words :** Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system, Melt - Quenching method, DTA, High -  $T_c$  temperature

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1	Bir metalde öz direncin sıcaklığa bağlılığı.....	3
Şekil 2	Saf platin (Pt) ve civa (Hg) için öz direncin sıcaklığa bağlılığı.....	3
Şekil 3	Magnetik alan altında (a) normal ( $T > T_K$ ) ve (b) süperiletken ( $T < T_K$ ) numunelerin davranışı (Meissner olayı).....	4
Şekil 4	Bir süperiletken için kritik alan ( $H_K$ )'ın sıcaklığa göre değişimi.....	6
Şekil 5	(a) Süperiletken enerji aralığı.....	7
	(b) Süperiletken enerji aralığının sıcaklıkla değişimi.....	7
Şekil 6	Civa'da izotop kütlelerine göre $T_K$ 'nin değişimi.....	8
Şekil 7	I ve II. tip süperiletkenlerin magnetizasyon değerlerinin uygulanan alanla değişimi.....	9
Şekil 8	Pozitif yüzey enerjisinin orijini.....	11
Şekil 9	Negatif yüzey enerjisinin orijini.....	12
Şekil 10	Euroterm kontrollü Lenton fırın.....	15
Şekil 11	Euroterm kontrollü Lenton fırın.....	16
Şekil 12	Döküm sistemi.....	18
Şekil 13	Otomatik numune parlatma aleti (Logitech PM2).....	20
Şekil 14	(a) 10-300K'lik düşük sıcaklık kryostat .....	22
	(b) Sistemin şematik gösterimi.....	22
Şekil 15	Çubuk 2234 numunesinin polarize ışık altında değişik bölgelerde çekilmiş optik mikrografları.....	24
Şekil 16	Eritme-döküm yoluyla üretilmiş 2234 çubuk numunesinin X-ışını kırınım deseni.....	26
Şekil 17	2234 numunesinin DTA sonucu.....	26

Şekil 18	2234 amorf numunesinin dilatometrik eğrisi.....	27
Şekil 19	2234 numunesinin düşük sıcaklık (10-300 K) ve yüksek sıcaklık (300-500K) direnç değişim eğrileri.....	29
Şekil 20	2234 numunesinin (a) amorf, (b) 700°C ve (c) 840°C de 2.5 saat tavllanmış X-ışını kırınım desenleri.....	30
Şekil 21	2234 numunesinin öz direncinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi....	31
Şekil 22	Değişik zamanlarda tavllanmış 2234 numunesine ait direncin sıcaklığa göre değişimi.....	31
Şekil 23	25 saat tavllanmış 2234 numunesinin $\Delta L/L$ indüktans ölçümü.....	33
Şekil 24	100 saat tavllanmış 2234 numunesinin R-T grafiği.....	33





## 1. GİRİŞ

Süperiletkenlik, geçiş sıcaklığı altında direnci sıfır olan malzemelerle ilgili katıhal fiziğinin bir dalıdır. Bu olay ilk defa 1911 yılında H. Kammerling Onnes tarafından gözlemlendi [1]. Onnes civa'yı helyum sıcaklığında (4.2 K) soğutarak, direncin numunenin normal direncinin  $10^{-16}$ 'sından küçük bir değere düştüğünü gözledi.

Süperiletkenlerin sıfır direnç göstermesine ek olarak ideal bir diamagnetik özellik göstermeleri ikinci en önemli özelliğidir. 1933'te Meissner ve Ochsenfeld [2] magnetik alan altında bir süperiletken numunenin dışarıdan uygulanan alanı içeriye sokmadığını gördüler. Bu olaya Meissner olayı adı verildi. Bu olay bir statik magnetik alanın numune içerisine ne kadar girdiği düşüncesini ortaya attı. Bu fikir 1962 yılında C.P. Bean [3] tarafından daha da geliştirildi ve bir süperiletkenin, süperiletkenliğini kaybetmeden önceki kritik akım yoğunluğunun ( $J_c$ ) miknatıslık eğrilerinden nasıl hesaplanacağını gösterildi.

1950 yılında, Ginzburg ve Landau [4] tarafından normal hal ile süperiletken hal arasında bir düzen parametresinin varlığı ortaya atıldı. Aynı zamanda bu yıllarda H. Fröhlich (teorik olarak) ve E. Maxwell [5] (deneysel olarak) süperiletkenlik geçiş sıcaklığının ortalama izotopik kütle ile artmasıyla düştüğünü gözlediler. Bu olay süperiletkenlerde elektron-fonon mekanizmasının varlığını gösterdi.

Şu anda, süperiletkenliğin doğasını mikroskopik anlamda J. Bardeen, L. Cooper ve J. R. Schrieffer 1957'de geliştirdiler ve adına "BCS" teoremi denildi [6].

Yüksek sıcaklık süperiletkenlik ilk önce J.G. Bednarz ve K.A. Müller tarafından Ba-La-Cu-O sisteminde ortaya atıldı [7]. Bu buluştan sonra birçok bilim adamı bu konuya yöneldi ve geçiş sıcaklığını 40K'den 52K'e kadar çıkardılar.

1987 yılında La yerine yitrium konularak süperiletkenlik geçiş sıcaklığı 90K üzerine çıkarıldı [8,9]. Bu geçiş sıcaklığı sıvı azotun kaynama sıcaklığından yüksek olması nedeniyle çok önemliydi.

Son zamanlarda Bi-Sr-Ca-Cu-O ve Tl-Ba-Ca-Cu-O sistemleri bulundu [10] ve bu sistemin geçiş sıcaklarının 110 K ve 125 K olduğu tesbit edildi.

**Bölüm 2'de** süperiletkenlerin bazı fiziksel özellikleri kısaca verildi. Deneysel çalışma **Bölüm 3'** te anlatıldı. Eritme-döküm yoluyla üretilmiş 2234 BSCCO sisteminin sonuçları tartışma ile birlikte **Bölüm 4'te** sunuldu.

## 2. SÜPERİLETKENLERİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

### 2.1 GİRİŞ

Bir çok metal, bileşik ve alaşımlar düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik özelliği gösterirler. Süperiletkenlerin belirli özellikleri kullanılarak, endüstride bir çok uygulama alanı bulmaktadırlar. Bu uygulamaların bazıları; yüksek magnetik alan üretimi, yüksek akım taşıyan iletkenlerin üretimi, elektronik ve ulaştırma uygulamaları, vb. olarak verilebilir.

Bu bölümde, süperiletkenlerin bazı önemli özellikleri basit olarak verildi.

### 2.2 KRİTİK SICAKLIK ( $T_k$ )

Metallerin sıcaklıkları arttırılırsa, elektriksel dirençleride artar. Bir metalden elektrik akımı geçirildiğinde iletim elektronlarının kristal örgü ile atomik boyutlarda esnek olmayan çarpışmaları sonucu, ısı meydana gelir. Bir metal kristali bir noktadan ısıtılırsa, serbest elektronlar ısı enerjisini sıcak kısımdan soğuk kısma taşımada önemli rol oynarlar. Bu şekilde taşıma sırasında, serbest elektronların taşıdığı enerji, atomların taşıdığından fazla ise, metalin ısı ve elektrik iletimi arasında bir ilişki Wiedemann-Franz Kanunu olarak

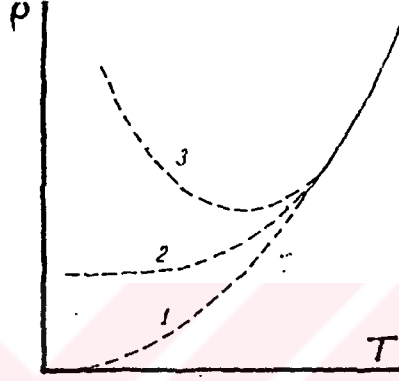
$$K/\sigma = a T \quad (1)$$

şeklinde verilir. Burada K, ısısal iletim,  $\sigma$ , elektriksel iletim ve "a" da bir sabittir.

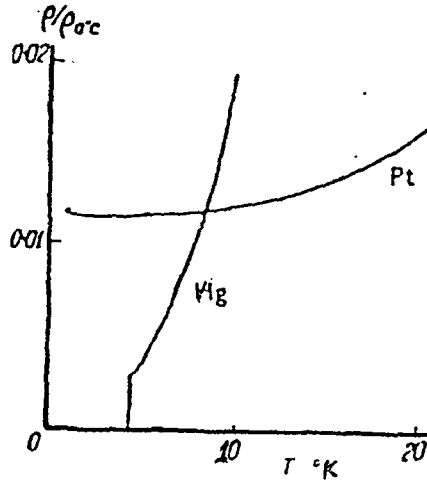
Metallerde direnç, kristal'in atomik salınımları sonucu elektronların saçılması ile oluşuyorsa, belirli bir sıcaklıkta sıfıra düşmesi beklenir (Şekil 1, 1 nolu değişim). Eğer metalde, örgü bozukluğu veya katkı atomları varsa, direnç sabit bir değer gösterir (Şekil 1, 2 nolu değişim). Direncin belli bir sıcaklık değerinden sonra değişmediği kısmına "artık direnç" denir. Akım taşıyıcıları sayısında veya hareketliliğinde bir azalma oluyorsa, bu defa eğrinin bir minimumda geçmesi beklenir (Şekil 1, 3 nolu değişim).

Sıvı helyum sıcaklığında yapılan deneyler, beklenen sonuçları vermiştir. Şekil 2 de saf platin (Pt) ve civa (Hg) için direnç-sıcaklık değişim eğrileri verilmiştir. Platin'in direnci, mutlak sıfır civarında belli bir değer olarak değişmektedir. Mümkün olduğunca saf bir kristal ile yapılan deneyler sonucunda, bu değer aynı kaldığı gözlenmiştir. Şekil 2 deki diğer eğri, Kammerlingh Onnes (1911) tarafından, saf civa (Hg) için düşük

(Hg) için düşük sıcaklıklarda bulunan direnç değerlerini göstermektedir. Eğriden görüldüğü gibi, yaklaşık 4.2 K de, daha yüksek sıcaklıklarda görülen sürekli azalma birden bire düşüş şeklinde ortaya çıkmakta ve sıfıra inmektedir. Burada direncin sıfır olduğu sıcaklık değerine kritik sıcaklık adı verilir ve  $T_k$  ile gösterilir.  $T_k$  nın üzerinde madde normal durumda ve altında süperiletken durumda bulunur.



Şekil 1. Bir metalde direncin sıcaklığa bağımlılığı.



Şekil 2. Saf platin (Pt) ve saf civa (Hg)'da direncin sıcaklığa bağımlılığı.

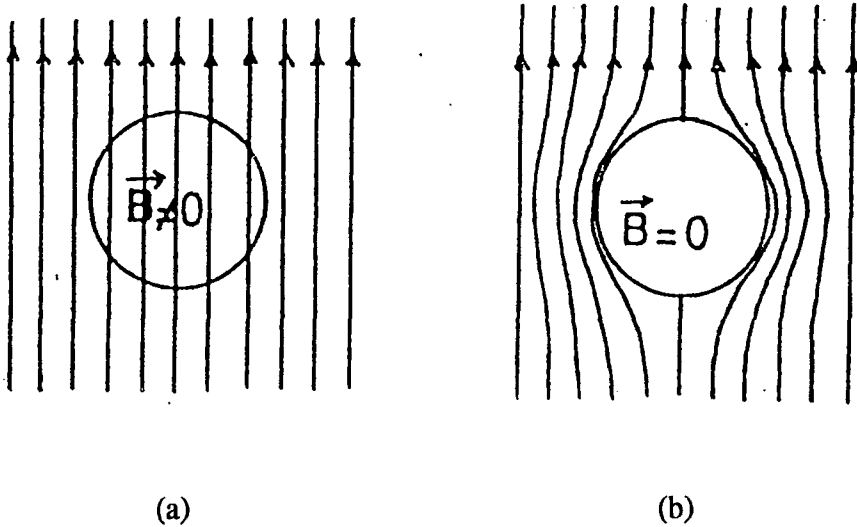
### 2.3 SIFIR DİRENÇ ÖZELLİĞİ

Bir iletkendeki elektrik akımının şiddeti, uygulanan potansiyel farkına lineer olarak bağlıdır. Bu bağımlılık Ohm kanunu olarak bilinir ve çok yüksek akım yoğunluklarında da geçerlidir.

Süperiletkenlik durumunda, doğru akım için elektriksel direnç sıfırdır. Bundan dolayı, süperiletken bir halka numunede dolanan bir akım çok uzun süre dolanabilir. Çünkü direnç sıfır olduğundan termal bir kayıp yoktur.

### 2.4 MEISSNER OLAYI

Süperiletken maddelerin bir başka özelliğide mükemmel diamagnetik olmalarıdır. Numunenin normal halden süperiletken hale geçişinde magnetik kuvvet çizgilerini içeriden dışarıya doğru itmesi (Şekil 3) Meissner olayı olarak bilinir. Meissner olayında itmenin nasıl meydana geldiğini anlamak için elektromagnetizma'nın bazı temel prensiplerini bilmemiz gerekir. 19. yy başlarına kadar elektrik ve magnetizma, iki ayrı olay olarak bilinirdi. 1820'de Hollanda'lı fizikçi Oersted bir telden bir akım geçirdi ve telin çevresinde bir magnetik alan oluştuğunu gözledi. Bir süperiletkenden geçen akımın meydana getirdiği magnetik alan süperiletkenlik korunduğu sürece sonsuza kadar varolduğu için bu prensipten yararlanılarak Süperiletken mıknatıslar yapıldı.



Şekil 3. Magnetik alan altında (a) normal ( $T > T_k$ ) ve (b) süperiletken ( $T < T_k$ ) numunelerin davranışı (Meissner olayı).

Oersted'in gözlemlerinin ardından, iki bilim adamı Micheal Faraday ve Joseph Henry bir magnetik alanın bir iletkende bir akım yaratıp yaratmayacağını araştırdılar. Onlara göre, eğer mıknatıs sabit bir iletkenin yanında hareket halindeyse o mıknatıs bir iletkende akım meydana getirebilir. Elektrik ve magnetik olayların birleşimi bir itme deneyinde görülebilir. Eğer kritik sıcaklığın altında soğutulmuş bir süperiletkene hafif fakat güçlü bir mıknatıs yaklaştırıldığında mıknatıs süperiletken disk üzerinde havada kalacaktır. Bu durum Süperiletkenlik korundukça devam edecektir. Eğer süperiletken normal duruma geçerse mıknatıs artık havada kalmayacaktır.

Niçin kaldırma olayı meydana gelmektedir? Elektromagnetizmaya göre mıknatıs süperiletkene yaklaştırıldığı anda numunenin yüzeyinde bir akım meydana getirecektir. Bu akım mıknatıs geri çekilse bile numunenin yüzeyinde dolaşacaktır. Numune yüzeyinde dolaşan bu akıma süperakım adı verilir. Magnetik alan tarafından meydana getirilmiş bu akım dışta uygulanan magnetik alana eşit fakat zıt doğrultuda bir magnetik alan meydana getirir ve dış magnetik alanın numune içerisine girmesini engeller. Böylece Meissner tarafından ortaya atılan süperiletken numunenin iç kısmı mükemmel diamagnetik özellik gösterir.

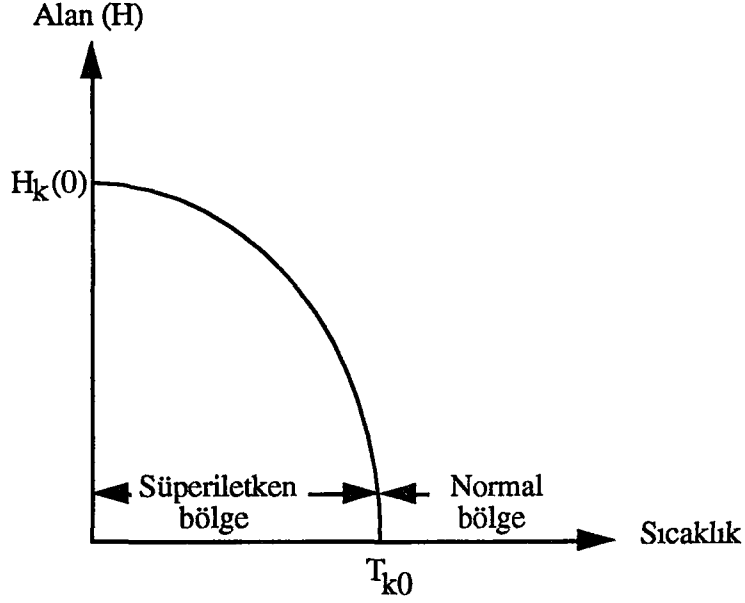
## 2.5 KRİTİK MAGNETİK ALAN ( $H_k$ )

Süperiletkenin bir başka temel özelliği kritik magnetik alandır. Bir süperiletken kritik sıcaklığı  $T_k$  'nın altında soğutulursa direnci sıfır olur. Yeteri kadar güçlü bir magnetik alan süperiletkenliği yok edebilir ve normal direnç tekrar ortaya çıkabilir. Kritik alanın değeri  $H_k(T)$  ile gösterilir. Bir süperiletken için kritik alanın sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi Şekil 4 'de görülmektedir.

Eğer uygulanan alan  $H_k$ 'dan büyük olursa süperiletken durum, normal duruma dönüşecektir. Burada kritik alan hem malzemeye hemde sıcaklığa bağlıdır.  $T=T_k$  olursa  $H_k=0$  olur ve sıcaklık düştükçe alanın değeri artar. Kritik alanın sıcaklıkla değişimi aşağıdaki gibi verilir;

$$H_k(T) = H_k(0) [ 1 - (T/T_k)^2 ] \quad (2)$$

Burada  $H_k(0)$  0 K'deki kritik alandır.



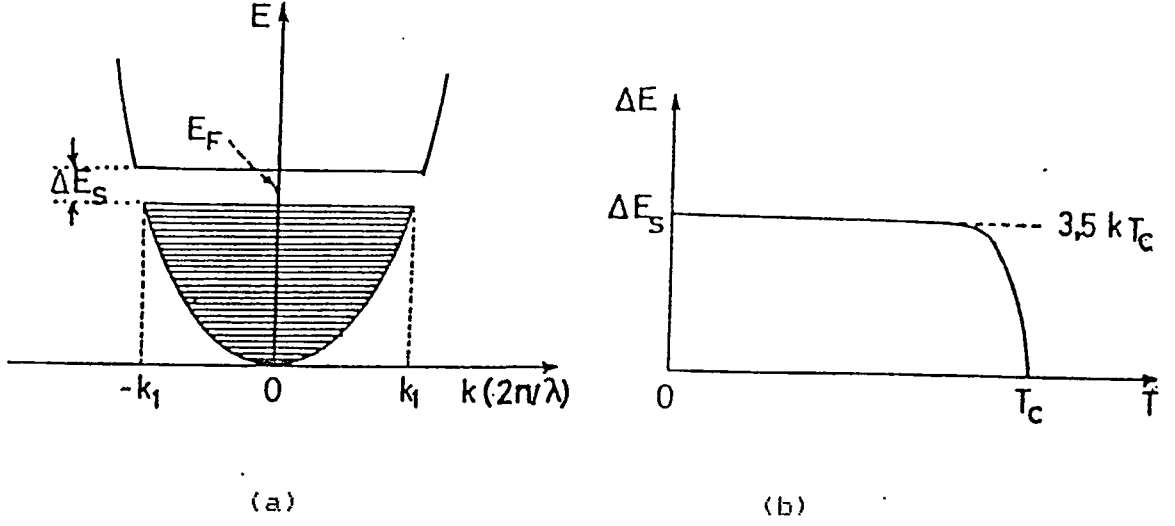
Şekil 4. Bir süperiletken için kritik alan ( $H_k$ )'ın sıcaklığa göre değişimi.

## 2.6 ENERJİ ARALIĞI

Süperiletken durumu taban durum ve normal durumda uyarılmış durum olarak tanımlayacak olursak, taban durum, normal durumdan  $E_g \sim 10^{-4}$  eV büyüklüğünde bir enerji aralığı ile ayrılmıştır.

Enerji aralığının varlığı, bir süperiletkenin ısı sığasındaki azalmayı açıklayan üstel bağıntı ile elde edilir. Buna göre, belirli sıcaklıkta normal ve taban durumlar arasında gözlenen ısı sığalarının oranı,  $T_k$  sıcaklığına üstel bir değişimle bağımlı olur.

Süperiletken enerji aralığı yalıtkanlardaki enerji aralığından tümü ile farklıdır. Yalıtkanlarda enerji aralığı örgü ile bağımlıdır. Buna karşılık, süperiletkenlerde enerji aralığı fermi gazına bağımlı olarak ortaya çıkar. Süperiletken bir madde de, Fermi enerji sınırında  $\Delta E_s \sim 3.5 kT$  kalınlığında dar bir bölge "süperiletkenlik enerji aralığı" mevcuttur. Bu aralık elektron çiftleri tarafından doldurulmaktadır. Sıcaklığın artması ile, madde içindeki elektron çiftlerinin sayısı giderek azalmaktadır. Tek başına hareket eden serbest elektron sayısı ise artmaktadır.  $T=T_k$  sınırına gelindiğinde, son elektron çiftininde bozulması ile madde süperiletken durumdan normal duruma geçmektedir. İletkenin sıcaklığını  $T_k$ 'ya doğru arttırdıkça, enerji aralığının büyüklüğü sürekli olarak azalır ve  $T=T_k$  durumunda enerji aralığı  $\Delta E_s=0$  olur.

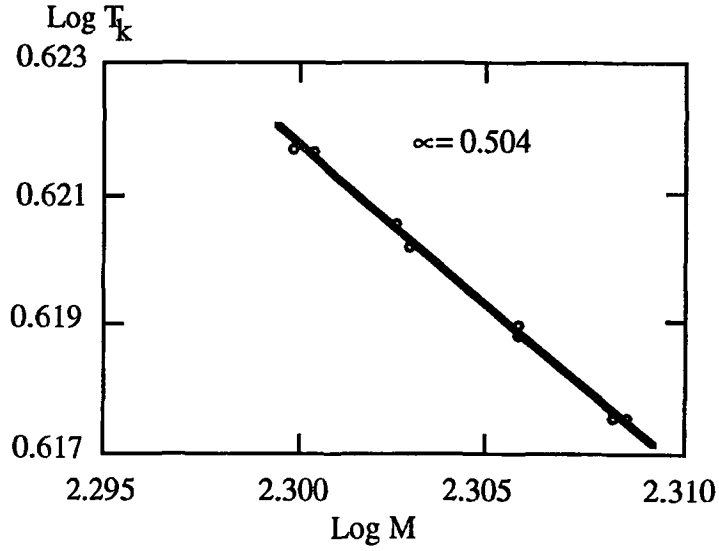


Şekil 5. (a) Süperiletken enerji aralığı  
(b) Süperiletken enerji aralığının sıcaklıkla değişimi

## 2.7 İZOTOP ETKİSİ

Kamerlingh Onnes'in 1911 yılında süperiletkenliği keşfetmesinden sonra bu konuda bir çok ilginç çalışmalar gerçekleştirildi. BCS teorisinin gelişiminin ilk adımı izotop etkisi olarak bilinir. İlk önce Reynolds (1950) ve Maxwell (1950) tarafından süperiletkenlerde izotop etkisi ortaya atıldı. Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı  $T_K$  ve kritik magnetik alan  $H_K$ 'nin kristal örgüsünü meydana getiren iyonların kütleleriyle ilişkili olduğunu ve bu ilişkinin  $T_K \propto M^{1/2}$  ve  $H_K \propto M^{-1/2}$  şeklinde olduğu ortaya atıldı. İzotop olayı, süperiletkenlerde yalnızca bir elektronik olay olmadığı ve bunun yanında örgününde önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Fröhlich (1950) ve Bardeen (1951) birbirinden bağımsız olarak, kristal örgüsündeki elektronların birbirlerini çekebileceklerini teorik olarak gösterdiler.

Buna göre, eğer bir elektron polarize edilebilir bir örgü içine konduğu zaman, pozitif olarak yüklenmiş örgü, elektrostatik enerjisini, pozitif yüklerin elektronun bulunduğu yere yakın bölgeye toplanmasıyla daha düşük bir enerjiye dönüşür. Eğer ikinci bir elektron örgüye konursa, pozitif yüklerin çoğunlukta olduğu bölgelerin dışına yerleşecektir. Böylece, iki elektron Coulomb etkisiyle birbirlerini itmeleri gerekirken bir çekme olayı ortaya çıkacaktır. Elektronların birbirlerini çekmesi olayı bulunduktan sonra hızlı bir şekilde süperiletkenlik teorisi oluşturulmaya başlandı.



Şekil 6. Cıvada izotop kütlelerine göre  $T_k$  'nin değişimi.

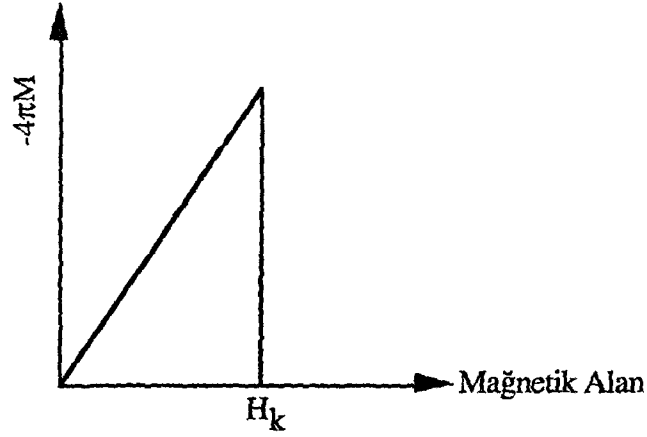
İlk önce 1956 yılında Cooper, mutlak sıfırda bir metale kinetik enerjileri  $E_1$  ve  $E_2$  olan iki elektron verildiğinde ne gibi bir değişikliğin meydana geleceğini açıklamaya çalıştılar ve çok zayıf etkileşmelerde bile, elektron fermi denizinin kararlı olamayacağı ve küçük katkılarla iki elektronun  $E_F$ 'nin üzerine çıkabileceğini iddia etti.  $E_F$ 'nin üzerinde elektronlar çift oluşturacağından sistemin enerjisi düşecektir. Cıva metali için İzotop etkisi şekil 6' da görülmektedir.

## 2.8 I. VE II. TİP SÜPERİLETKENLER

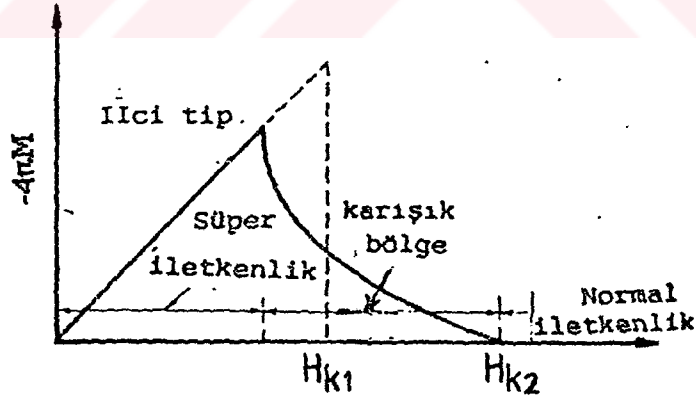
I.tip süperiletkenler magnetik alanın, yüzeyde çok dar bir alan dışında içerisine girmesine izin vermemektedir. Alanın girebildiği kısım girme derinliği olarak bilinir ve yaklaşık olarak  $500 \text{ \AA}$  mertebesindedir. Tam bir Meissner etkisi gösteren bir süperiletken madde için uygulanan magnetik alana bağlı olarak değişen magnetizasyon aşağıda verilmiştir (Şekil 7a). I.tip süperiletkenlerden başka, davranışı farklı olan II.tip süperiletkenler de mevcuttur. Bunlardan bazıları; niobium, intermetalik bileşikler, ve yeni oksit süperiletkenlerdir. Magnetik alan, mükemmel diamagnetizmin ortadan kalktığı kritik değere ulaştığı zaman, bazı magnetik akı çizgileri maddeye girer fakat süperiletkenlik korunur. Numunenin normal hale geçmesi için uygulanan alanın yavaş yavaş artırılması gerekir. II. tip süperiletkenlerde Alt ( $H_{k1}$ ) ve Üst ( $H_{k2}$ ) kritik



magnetik alanlar mevcuttur (Şekil 7b). Uygulanan alan,  $H_{k1}$  değerine ulaştığı zaman akı lokal olarak süperiletkene girer. Bu duruma "karışık durum" adı verilir. Alanın  $H_{k2}$ 'nin üzerindeki değerlerinde süperiletkenlik bozulur ve direnç tekrar oluşmaya başlar. II.tip süper iletkenler teknolojik bakımdan çok kullanışlıdır. Çünkü daha yüksek magnetik alanlara dayanıklı olma özelliğine sahiptirler. Yeni oksit etkenler II.tip süperiletken gurubuna girerler.



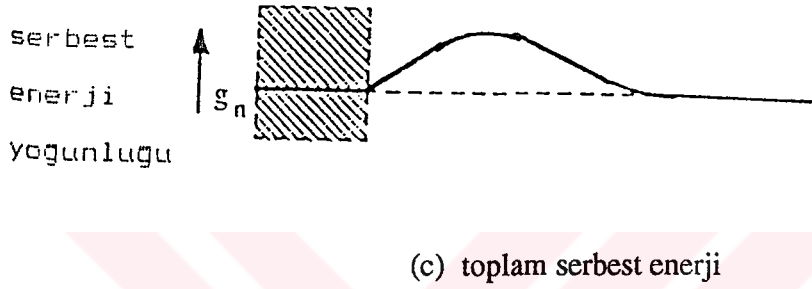
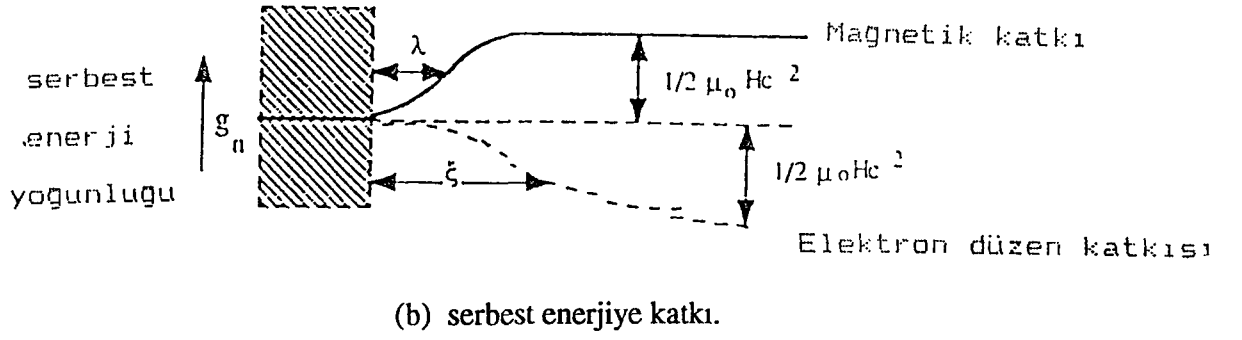
(a)



(b)

Şekil 7. I. ve II.tip süperiletkenlerin magnetizasyon değerlerinin uygulanan alanla değişimi.



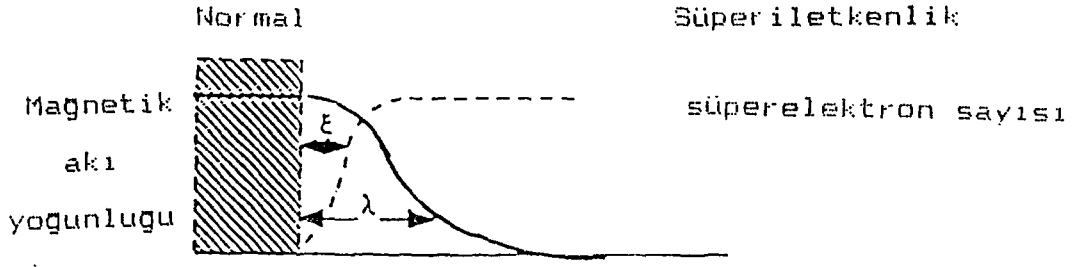


Şekil 8. Pozitif yüzey enerjisinin orijini

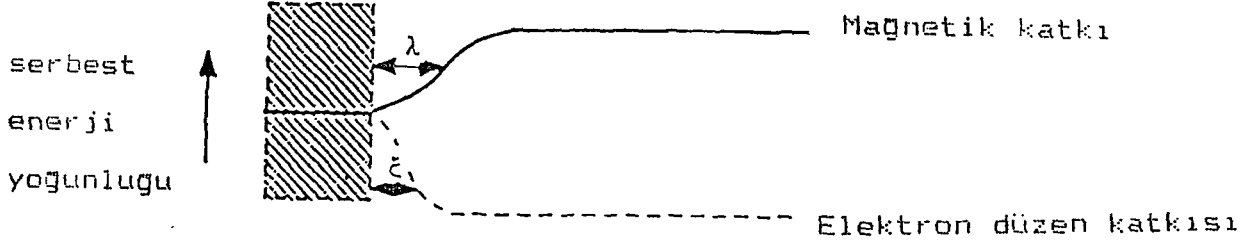
Buna ek olarak süperiletkenlik bölgede akı yoğunluğunu numune içine girmesini engelleyen bir magnetizasyon durumu vardır. Bundan dolayı serbest enerji yoğunluğuna  $1/2\mu_0 H_k^2$  kadar pozitif bir katkıda bulunur. Gibbs serbest enerjiler arasındaki fark

$$1/2 \mu_0 H_k^2 = g_n - g_s \quad (3)$$

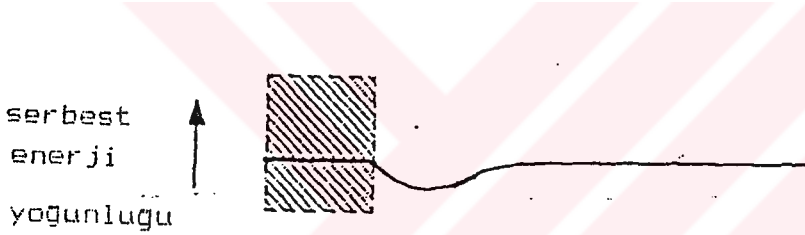
ile verilir. Alanın artışıyla, süperiletkenin enerjisi artar ve alan  $H_k$  ya ulaştığında serbest enerjiler birbirine eşit olur. Çünkü  $H_k$ 'nın üstünde süperiletkenlik ortadan kalkmaktadır. Sınırdaki düzenliliğin derecesi koherens uzunluğuna eşit bir aralıkta artar ve bu aralıkta serbest enerji azalır (şekil 8b). Bir başka deyişle, serbest enerjiye magnetik katkı girme derinliği aralığında meydana gelir. Genelde  $\xi$  ve  $\lambda$  aynı değerdedir.



(a) Sınırdaki girme derinliği ve koherens uzunluğu



(b) serbest enerjiye katkı



(c) Toplam serbest enerji

Şekil 9. Negatif yüzey enerjisinin orijini

Eğer koherens uzunluğu girme derinliğinden büyük olursa serbest enerji yoğunluğu sınır bölgesinde artar. Yani şekil 8c'de görüldüğü gibi pozitif yüzey enerjisi meydana gelir. Bir çok saf metalik elementler pozitif yüzey enerjisine sahiptirler. Koherens uzunluğu  $\xi$  ve girme derinliği  $\lambda$ 'nın malzemedan malzemeye değişmektedir. Bazı alaşımlarda ve bir çok saf metaller de koherens aralığı yeteri kadar küçüktür. Eğer koherens uzunluğu girme derinliğinden küçük olursa (şekil 9c) 'de görüldüğü gibi yüzey enerjisi negatif olur.

## 2.11 BARDEEN, COOPER ve SCHRIEFFER ( BCS) TEORİSİ

Süperiletkenliğin kuantum teorisinin temelleri Bardeen, Cooper ve Schrieffer (BCS) tarafından 1957 yılında ortaya konuldu. Bu teorisin başarıları şu şekilde özetlenebilir.

a) Elektronlar arasındaki çekici bir etkileşme taban ve uyarılmış durumlar arasında bir enerji aralığının ortaya çıkmasına yol açar. Kritik alan, ısısal özellikler ve elektromagnetik özelliklerden pek çoğu enerji aralığının bir sonucudur. Bazı özel durumlarda süperiletkenlik, enerji aralığı olmadan da ortaya çıkabilir.

b) Elektron-örgü-elektron etkileşmesi, gözlenen büyüklükte bir enerji aralığını ortaya koyabilir.

c) Girme derinliği ve koherens uzunluğu teorisin sonuçları olarak ortaya çıkar. Burada, koherens uzunluğu, girme derinliği ile birlikte süperiletkenliği karakterize eden önemli bir özelliktir ve

$$\xi = 2hV_F / \pi E_g \quad (4)$$

şeklinde tanımlanır.

d) Bir metalin yada alaşımın geçiş sıcaklığını veren kriter, yörüngelerin fermi düzeyindeki  $D(\epsilon_F)$  elektron yoğunluğu ve elektriksel dirençten bulunabilen,  $U$ , elektron-örgü etkileşmesini içine alır.  $U D(\epsilon_F) \ll 1$  için, BCS teorisini

$$T_k = 1.14 q e^{-1/UD(\epsilon_F)} \quad (5)$$

olması gerektiğini varsaymaktadır. Burada  $q$ , Debye sıcaklığı ve  $U$ , çekici etkileşmedir. Varsayılan  $T_k$  değeri, deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır.

e) Süperiletken bir halkadan geçen magnetik akı kuantlanmıştır ve etkin yük birimi  $e$  yerine  $2e$  dir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 3.1 TOZ ÜRETİMİ

Aşağıdaki kimyasal maddeler kullanılarak,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  sistemi içinde,  $n=4$  için başlangıç kompozisyonu hazırlandı.

<u>Bileşik</u>	<u>Atom Ağırlığı</u>
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	465.96
$\text{PbO}$	223.19
$\text{SrCO}_3$	147.63
$\text{CaO}$	56.8
$\text{CuO}$	79.5394

Buna göre  $n=4$  kompozisyonu  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$  (2234) şeklinde olmaktadır. Burada oksitlerin katsayıları, metal-oksijen oranları ve metal-metal oranları karşılaştırılarak bulundu.

Bu denklemden, 100 gram reaksiyona girmemiş bileşiklerin miktarları aşağıdaki gibi hesaplandı:

$$0.8(\text{Bi}_2\text{O}_3)+0.4(\text{PbO})+2(\text{SrCO}_3)+3(\text{CaO})+4(\text{CuO}) \rightarrow \text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$$

$$0.8(465.96)+0.4(223.19)+2(147.63)+3(56.08)+4(79.54) = T$$

$$T=1243,704$$

100 gr için:

$$\text{Bileşik Miktarı} = [(katsayı \times \text{molekül ağırlığı}) \times 100] / T$$

$$\text{Bi}_2\text{O}_3 = 29.9724 \text{ gr}$$

$$\text{PbO} = 7.1782 \text{ gr}$$

$$\text{SrCO}_3 = 23.7403 \text{ gr}$$

$$\text{CaO} = 13.5273 \text{ gr}$$

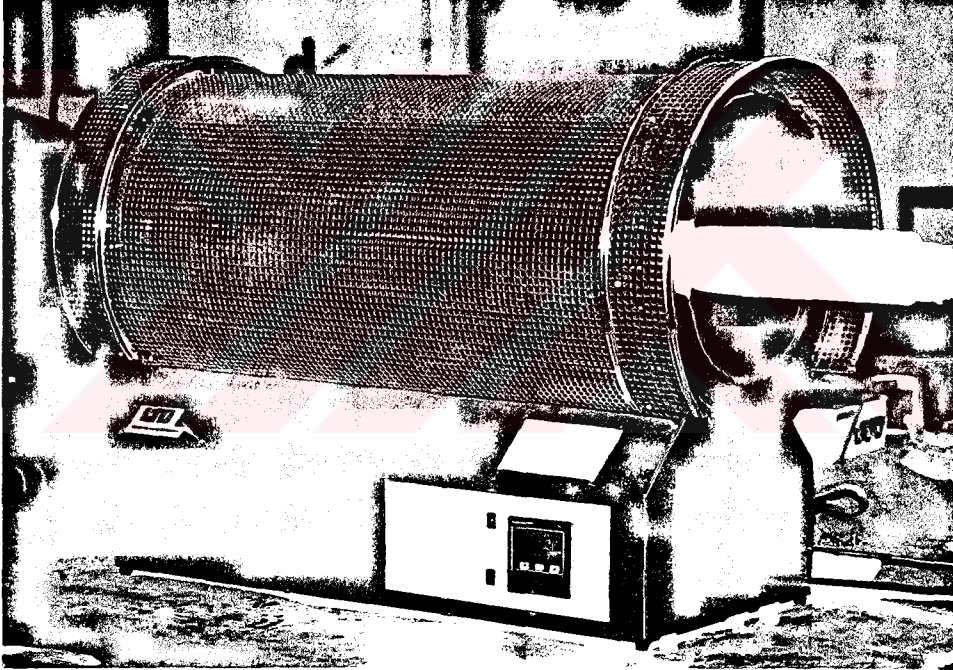
$$\text{CuO} = 25.5816 \text{ gr}$$

### 3.1.1 Karıştırma

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  ve  $\text{CuO}$  tozları uygun stokiyometrik oranda bir şişeye aktarıldı ve şişe içerisine 5 adet cam bilye konuldu. İçerisinde toz ve bilye bulunan şişe mekanik olarak 4 saat döndürülerek tozun homojen karışımı sağlandı. Burada şişe içerisine bilye konulmasındaki amaç karışımın homojen olmasını sağlamaktır.

### 3.1.2 Kalsinasyon

Karıştırılmış tozlar ilk adımda bir kalsinasyon işleminden geçirildi. Bunun için, tozlar bir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  potaya konuldu ve bir programlanabilir EUROTERM kontrollü Lenton fırınında (Şekil 10)  $845^\circ\text{C}$  'de, 10 saat, hava ortamında tutuldu. Kalsinasyon işleminde sıcaklığın çıkış hızı  $5^\circ\text{C}/\text{dakika}$ , düşüş hızı ise  $1^\circ\text{C}/\text{dakika}$  olarak alındı.



Şekil 10. Euroterm Kontrollü Lenton fırın.

### 3.1.3 Öğütme

10 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulmuş 2234 numunesi potadan alındı ve bir seramik havan içinde tekrar toz haline getirildi. Elde edilen tozun yeterli incelikte ve yeterli derecede homojen olabilmesi için bir öğütme aletin de tekrar 15 dakika öğütüldü.

### 3.2 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ (2234) KOMPOZİSYONUNUN ERİTME-DÖKÜM İŞLEMİ

2234 ince tozlarından 20 gr'lık bir miktarı alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) potaya konuldu ve potanın üstü yine bir alimüna plaka ile kapatıldı. Burada potanın üstünün kapatılmasındaki amaç eritme işlemi süresince malzemenin fırın içerisine sıçramasını önlemek ve malzeme kaybını en aza indirmek içindir. İçerisinde 20 gr toz bulunan pota şekil 11'de gösterilen fırının içerisine konuldu ve fırının sıcaklığı  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  'ye çıkarıldı. Daha sonra, bu erimiş numune önceden ısıtılmış bir bakır kalıp içerisine döküldü.



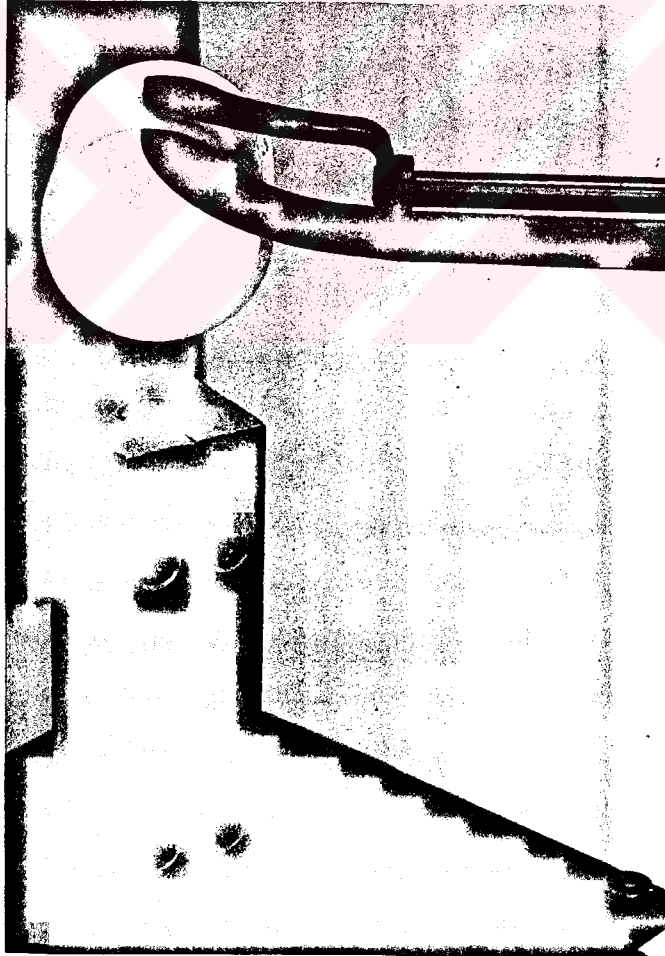
Şekil 11. Euroterm kontrollü Lenton fırın.

Döküm işleminde kullanılan bakır kalıp şekil 12a 'da görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, bu kalıp eşit boyutlu dört parçadan meydana gelmektedir ve 5mm çapında bir delik, kalıp boyunca açılmıştır. Kalıbın oluştuğu dört parça 8 vida ile

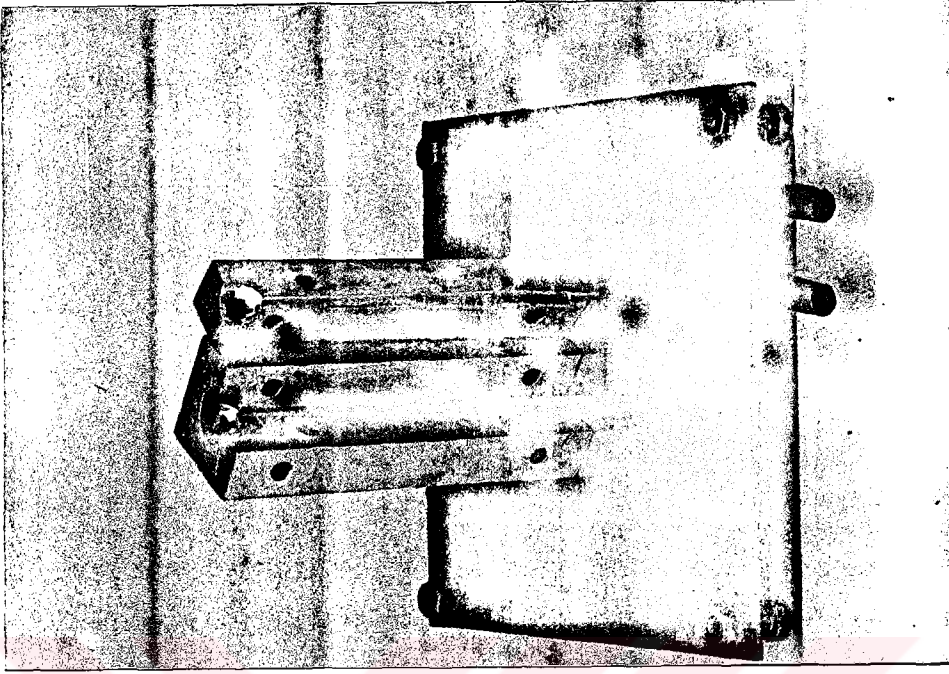


birbirine tutturulmuştur (şekil 12b). Kalıp, döküm işleminden önce başka bir fırında uygun sıcaklığa kadar ısıtıldı. Burada en önemli husus, bakır kalıbın en uygun sıcaklıkta olmasıdır. Bu şartların sağlanması, kalıbın ağırlığına, kalınlığına, sıcaklığına ve zamana bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Bu çalışmada iyi bir döküm işlemi yapılabilmesi için en uygun sıcaklık 950 °C ve zaman 3.5 dakika olduğu deneyler sonucu tespit edildi. Döküm işleminde gözlenen en önemli faktörlerden biride kalıbın yüzeyinin ısıtma işlemi süresince oksitlenmesidir. Yapılan deneyler kalıbın 500 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda uzun süre fırında bekletildiğinde yüzeyinin kalın bir oksit tabakasıyla kaplandığını göstermiştir ve böyle bir kalıpta yapılacak döküm işleminde üretilecek çubuk numunenin hem fiziksel hemde yapısal özelliklerinin değişmesine neden olacaktır.

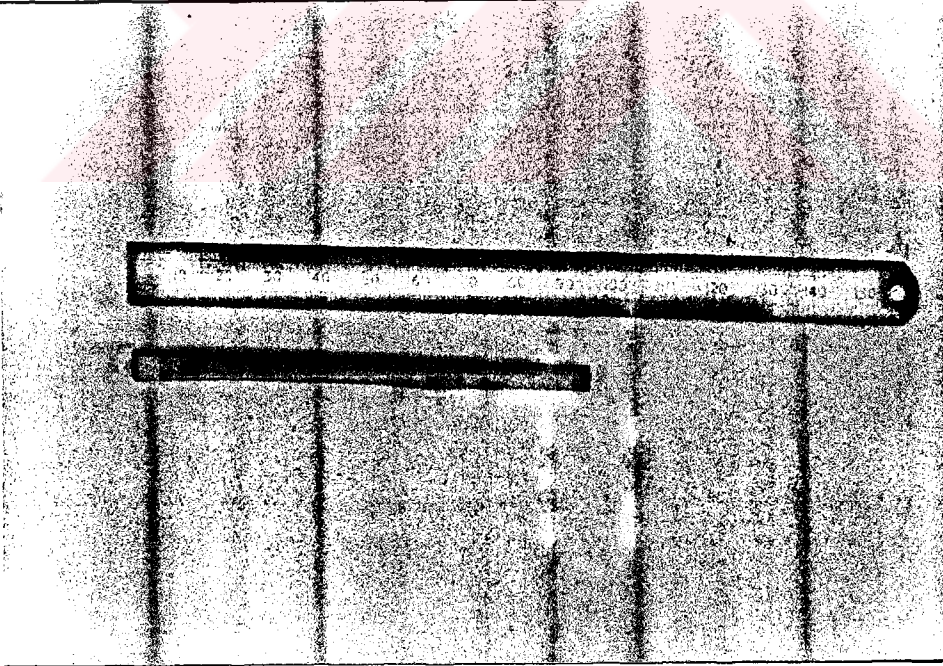
Kalıpta yüzey oksitlenmesinin etkisini minimuma indirmek için yüksek sıcaklık (950°C) ve kısa zaman ( 3.5 dakika ) tercih edildi. Şekil 12c'de katılaşmış çubuk numunenin parçalı kalıptan ayrılmasından sonraki durumu görülmektedir. Bu metot kullanılarak 100 mm boyunda ve 5 mm çapında 2234 çubuklar kolay bir şekilde üretildi.



(a)



(b)



(c)

Şekil 12. Döküm Sistemi

### 3.3 2234 ÇUBUK NUMUNELERİN TAVLANMASI

Eritme-döküm işleminden sonra süperiletken fazlar elde etmek için numuneleri bir tavlama işleminden geçirmek gerekmektedir. Burada, ana hedef, tavlama sıcaklığının ve zamanının, numunenin yapısal ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemektir. Tablo 1 de hazırlanmış numunelerin detayları verilmiştir.

**Tablo 1** Eritme-döküm metodu ile üretilmiş çubuk 2234 numunelerinin sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak tavlama.

<u>Numune Adı</u>	<u>Tavlama Sıcaklığı (°C)</u>	<u>Tavlama Zamanı (Saat)</u>
B1	700	2,5
B2	840	2,5
B3	840	10
B4	840	25
B5	840	100

### 3.4 MİKROYAPI ANALİZİ

#### 3.4.1 X - Işını Kırınımı Analizi

X-ışını kırınımı analizi bir Jeol Marka Difraktometre kullanılarak yapıldı. Deneyde,  $\text{CuK}\alpha$  ışınımı,  $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$  aralığında,  $0,05^\circ$  adımla seçilmiştir.

Difraktometre aşağıdaki şartlarda kullanıldı

Cu-Hedef : 35 KV, 25 mA

Duyarlılık : 1 saniye

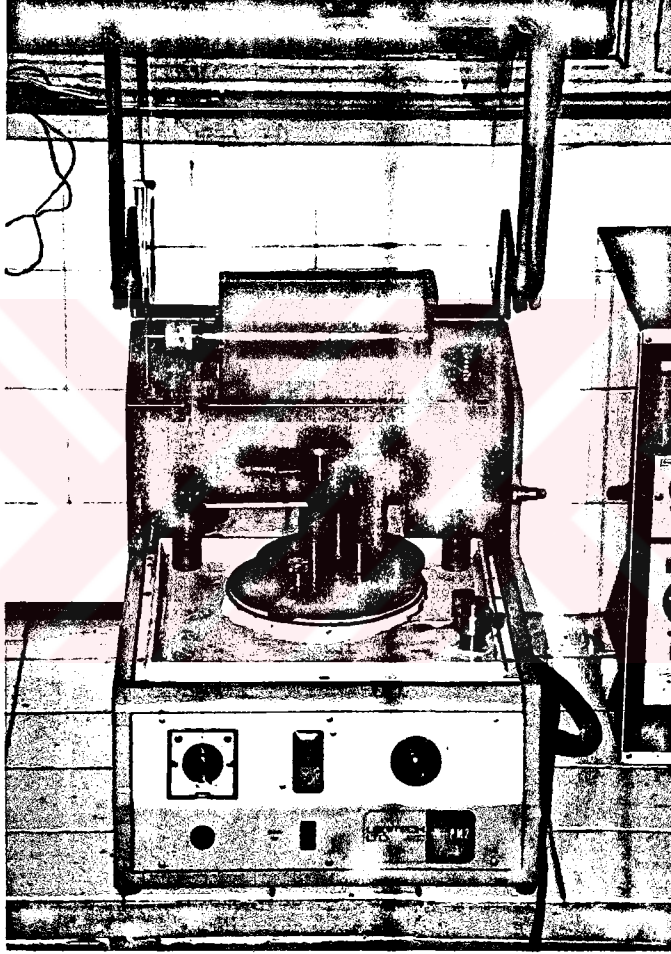
Full-Scan-Diffraction (FSD) rate :  $10^3$

Kazanç : 10

Saniyedeki adımlar :  $10 (2\theta/\text{min} = 0,75^\circ)$

### 3.4.2 Metalografik Analiz

Üretilmiş çubuklardan (tavlanmadan önce ve sonra ) küçük parçalar kesilerek soğuk akrilik içerisine yerleştirildi. Akrilik'in donması için 1 saat süre verildi ve daha sonra 1200 $\mu\text{m}$ 'lik SiC zımpara kağıdı kullanılarak ilk kaba temizleme yapıldı. Bu işleminden sonra, sırasıyla, parlatma bezi üzerine 6 $\mu\text{m}$  , 1 $\mu\text{m}$  ve 1/4 $\mu\text{m}$  luk elmas parlatma kremi sürülerek şekil 13 de görülen alet ile, otomatik olarak, kesin sonuç alınıncaya kadar parlatma işlemi yapıldı.



Şekil 13. Otomatik numune parlatma aleti (Logitech PM2).

Parlatma süresince herhangi bir sıvı kullanılmadı. Parlatma işlemi tamamlandıktan sonra numunelerin yüzeyi alkol ile temizlendi. Yapılan parlatma işlemi gösterdi ki, tavlanmamış 2234 çubukların çok sert yüzeyli olmasından dolayı, parlatma işlemi kolay ve kısa süreli olmuştur. Fakat tavlanmış numuneler daha yumuşak bir yapıya sahip olduklarından parlatma işlemi çok zor yapılmıştır ve uzun zaman almıştır. Tavlanmış numunelerin yüzeylerinde bol miktarda boşluklar

gözlenmiş, bu boşlukların çoğunluğunun parlatma işlemi sırasında meydana geldiği tahmin edilmektedir. Parlatılmış numunelerin yüzey resimleri Polarize-Optik Mikroskop kullanılarak çekilmiştir.

### 3.4.3 Dilatometrik Ölçüm

Tavlansız 2234 numunesinin boyunun sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi bir Linseis marka dilatometre ile hava ortamında yapıldı. % genleşme miktarı silindirik bir numune kullanılarak 20-500 °C ve 20-740 °C sıcaklık aralıklarında hava ortamında iki adımda yapıldı. Sıcaklığın çıkış ve iniş hızları 1°C/dakika olarak seçildi. Sıcaklık ayarlanan maksimum değere ulaştığında hiç beklemeden düşmesi sağlandı. Bu çalışmada kullanılan dilatometrenin teknik özellikleri önceden yapılmış çalışmalarda verilmiştir 14.

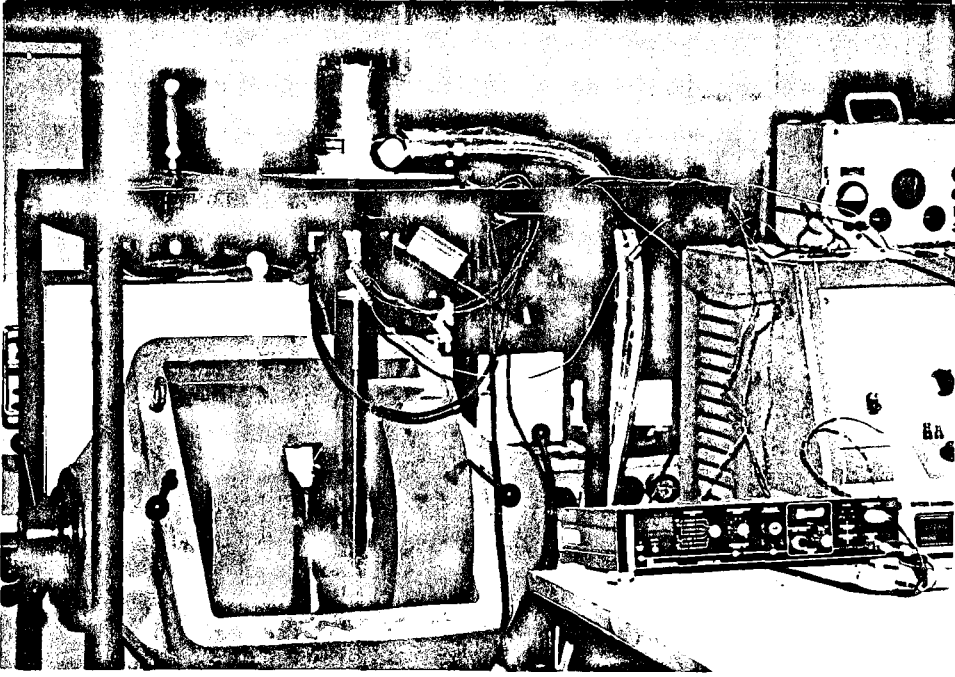
### 3.4.4 DTA Analizi

DTA analizinden 2234 amorf numunesinin cam-geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ile kristalizasyon sıcaklığı ( $T_x$ ) tesbit edildi. Eritme-döküm yöntemiyle hazırlanmış 2234 çubuklarından bir parça havan içinde ezilerek toz haline getirildi. Bu toz numune, bir NETZ marka DTA aletinin küçük potalarından birisine konuldu. Referans numunesi olarakta laboratuvar saflığında olan  $Al_2O_3$  tozu kullanıldı. Fırın oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar 1°C/dakika hızla hava ortamında ısıtıldı. Bu sürede  $\Delta T$  sıcaklık değişimi, sıcaklığın fonksiyonu olarak çizildi. Deneyde Pt - Pt-%Rh termocuifti kullanıldı.

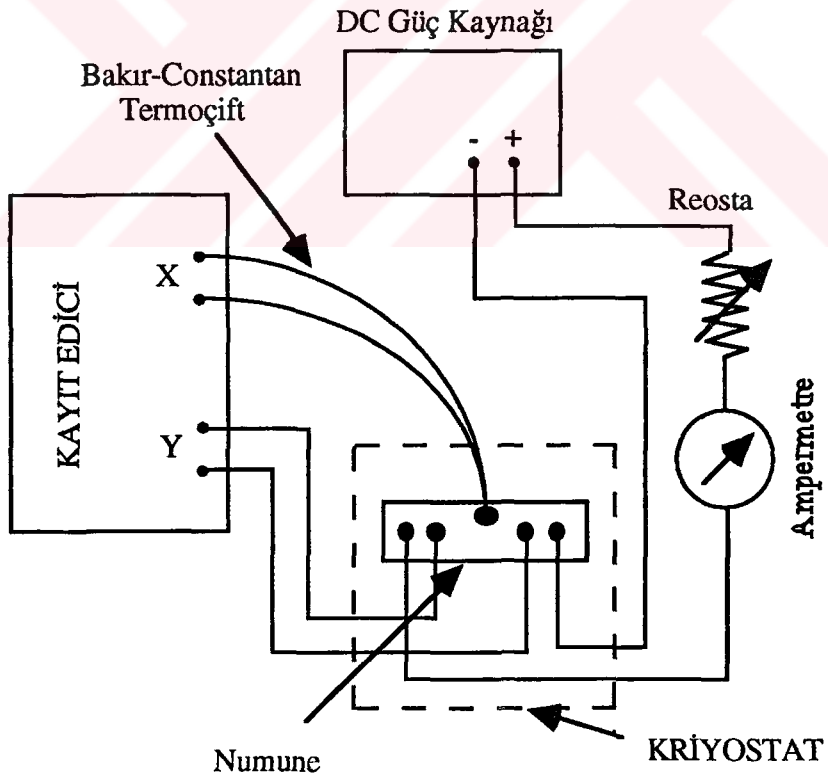
## 3.5 FİZİKSEL ÖZELLİKLERİN ÖLÇÜLMESİ

### 3.5.1 Düşük Sıcaklık Direnç Ölçümü

Düşük sıcaklık direnç ölçümleri şekil 14a' da görülen kriyostat kullanılarak standart dört nokta yöntemiyle yapıldı. 13mm çapındaki tabletlerden  $2 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$  boyutlarında numuneler kesildi. Numunenin geniş yüzeyine 0,5mm çapında oyuk açıldı ve üzerine indiyum basıldı. Daha sonra numune üzerine bakır tel ısıtılarak kontak yapıldı. Dış iki kontak akım uçları, içteki iki kontak da gerilim uçları olarak kullanıldı. Tel bağlantısı yapılmış ölçü sisteminin şematik görünümü Şekil 14b'de verilmiştir. Sıcaklık ölçümü için termocuiftin birleşim noktası numunenin üzerine, diğer uçları çizicinin X girişine bağlandı (termocuift'in referans noktası buz-su karışımıyla sağlanmıştır). Orta uçlar çizicinin Y girişine bağlandı.



(a)



(b)

Şekil 14.(a) 10-300K'lik düşük sıcaklık kriyostat ve (b) sistemin şematik gösterimi.

Devreden 10 mA geçecek şekilde güç kaynağı ayarlandı ve bu akım değerinin sabit kalması sağlandı. Sistem, hava kaçağı olmayacak şekilde kapatıldıktan sonra vakuma alındı. Vakum  $3 \times 10^{-2}$  mbar oluncaya kadar beklendi ve bu değerden sonra kriyostat çalıştırılarak soğutma işlemine başlandı. Sıcaklık 10 K oluncaya kadar soğutuldu. Sistem kontrollü olarak ısıtılmaya başlandı ve dirençteki değişim sıcaklığın fonksiyonu olarak çizici yardımıyla elde edildi.

### 3.5.2 Yüksek Sıcaklık Direnç Ölçümü

Kesilmiş numunenin iki yüzeyine In-Ga alaşımı sürüldü ve numunenin her iki yüzeyine bakır tel ile kontaklar yapıldı. Bu numune bir etüv içine konuldu. Ölçüm değerleri bir PREMA marka ohm-metre ile ( $6^{1/2}$  digit) ohm olarak ölçüldü. Deney süresince numunenin sıcaklığı bir Cu-Konstantan termoçift ile belirlendi ve  $\rho$ -T grafiği oluşturuldu.

### 3.5.3 İndüktans Değişimi Ölçümü

Dikdörtgen şeklinde kesilmiş numunelerin içine girebileceği 2 cm uzunluğunda ve 500 sarımlık bir bobin hazırlandı. Kullanılan bakır telin kesiti 0,15 mm olarak seçildi. Bobinin oda sıcaklığındaki indüktansı bir indüktansmetre ile 354  $\mu$ H olarak ölçüldü. Bu bobin Şekil 14a da görülen kriyostat içerisine yerleştirildi. Ayrıca numunenin sıcaklığını tesbit etmek için bir Cu-Konstantan termoçifti bobinin iç yüzeyine yerleştirildi. Vakum altında kriyostat 10 K'e kadar soğutuldu. Sistem ısıtılmaya başlandığında indüktansmetre ile bobinin indüktans değişimi, sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedildi. Daha sonra  $\Delta L/L$  değerleri T 'nin fonksiyonu olarak çizildi.

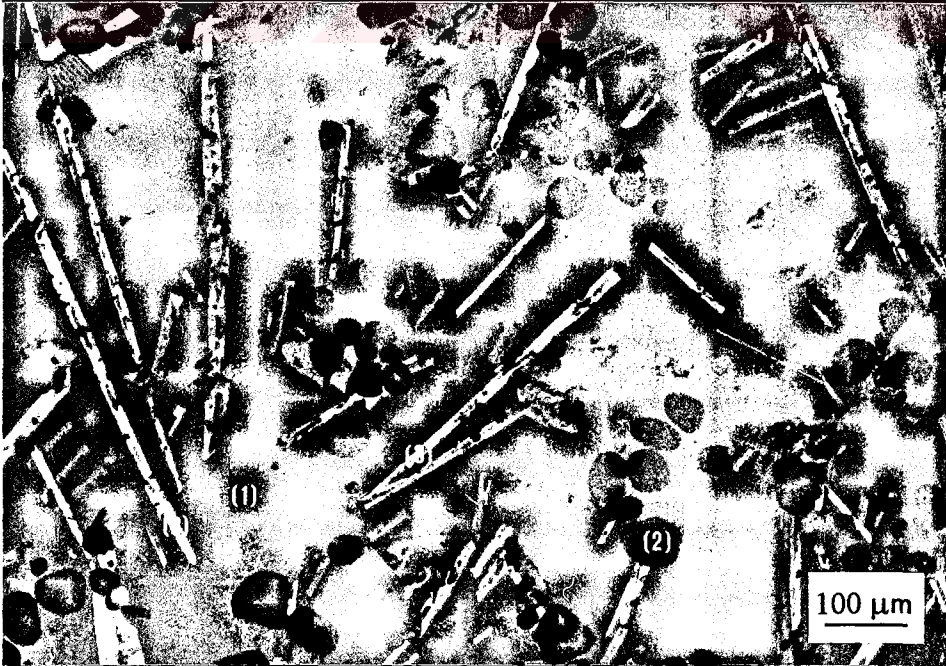
## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 4.1 GİRİŞ

Bu bölümde eritme-döküm yoluyla üretilmiş  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$  (2234) çubuk numunesinin, amorf ve kristal yapı özellikleri, sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak tartışıldı.

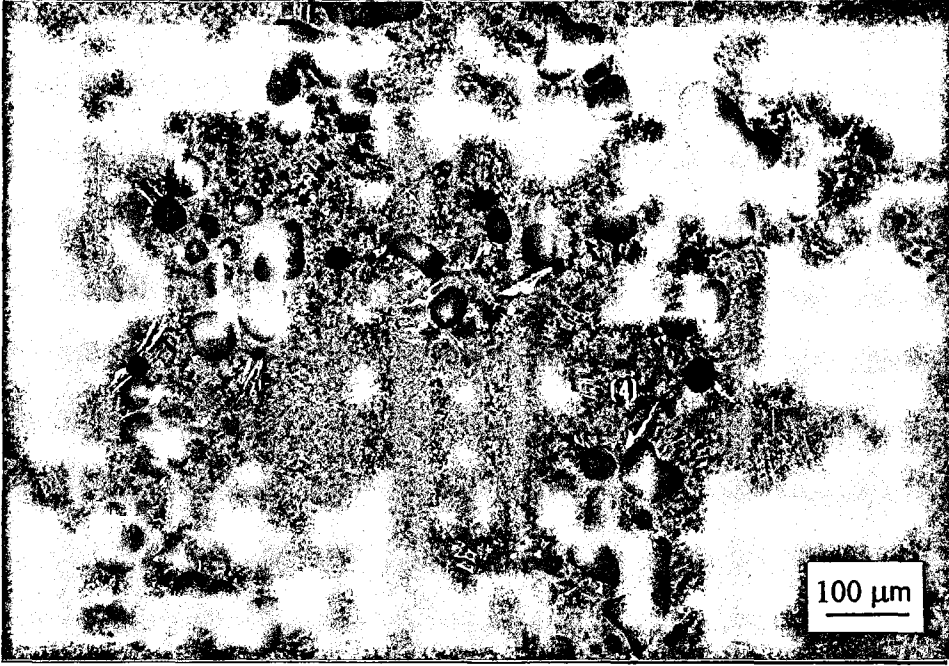
### 4.2 ERİTME-DÖKÜM METODU İLE ÜRETİLMİŞ 2234 ÇUBUKLARINDA AMORF YAPININ OLUŞUMU

Eritme-döküm metodu ile üretilmiş numunenin büyütülerek, polarize ışık altında çekilmiş optik mikrografları şekil 15' de görülmektedir. Mikrograflarda görüldüğü gibi, eritme-döküm metoduyla üretilmiş 2234 çubuk numuneler en az dört ayrı faz içermektedirler. Bu bölgeler; amorf matrix (1), Siyah yuvarlak (2), Uzun iğne tipli (3) fazlar olarak belirlendi (Şekil 15a). Bu fazların genellikle numunenin merkezine yakın bölgede oluştuğu görüldü. Merkezden dışa doğru gidildikçe, özellikle uzun iğne tipli fazlar (3)' in, büyük oranda azaldığı tesbit edildi.



(a)





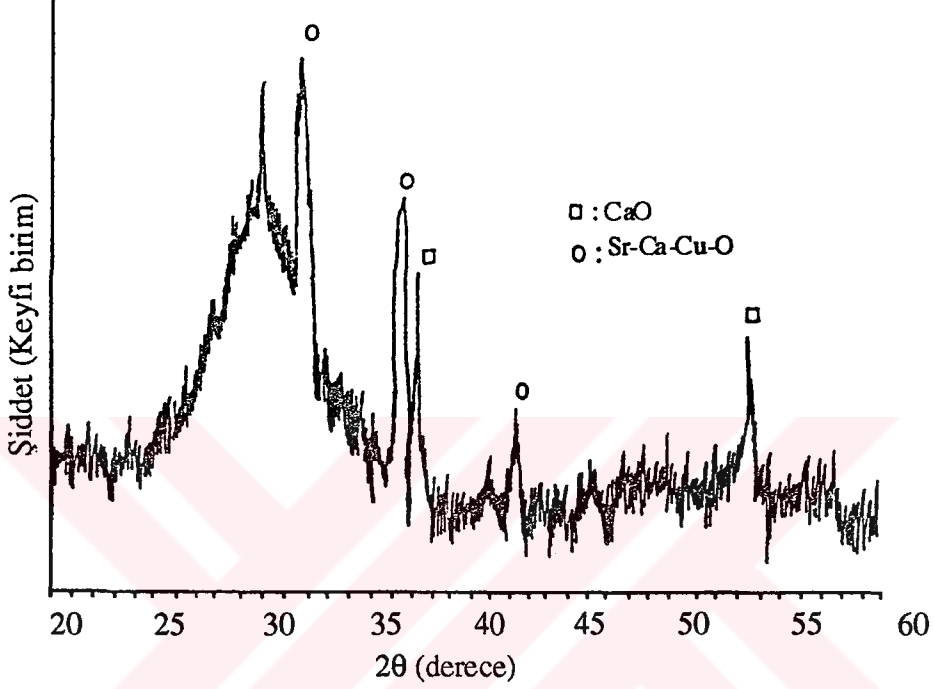
(b)

Şekil 15.Çubuk 2234 numunesinin polarize ışık altında değişik bölgelerde çekilmişoptik mikrografları.

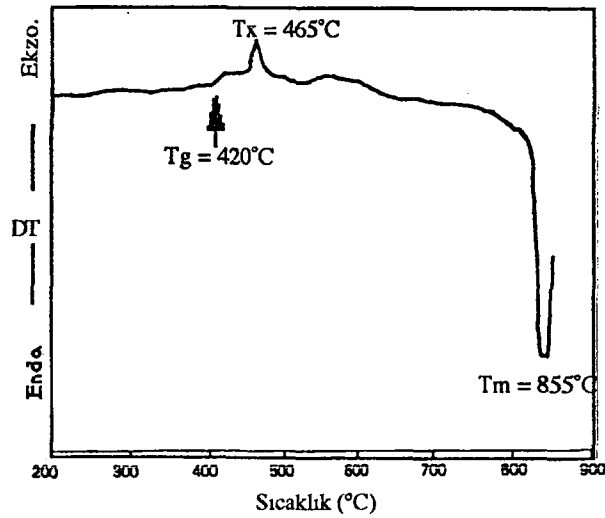
Bunun yanında, numune kesitinin kıyı bölgelerinde siyah yuvarlak fazların (2) etrafında dentrik fazlar (4)' da görüldü (şekil 15b). 2234 çubuklarının sahip olduğu fazları belirlemek için, oda sıcaklığında Cu-K $\alpha$  ışınımı kullanılarak X-ışınları difraksiyon analizi yapıldı (şekil 16). Kırınım deseninde görüldüğü gibi,  $2\theta=30^\circ$  'de büyük bir tepenin varlığı, amorf yapının tipik bir özelliğidir [22]. Bu da şekil 15b'de gösterilen matrix faza karşılık gelmektedir. Bunun yanında kırınım deseninde birkaç tane pik görülmüştür. Bu pikler amorf yapı içerisinde bulunan kristal fazlara karşılık gelmektedir.  $l=2d\sin\theta$  Bragg yasası kullanılarak bu piklerin sahip olduğu düzlemler arasındaki "d" mesafeleri hesaplandı. Desen üzerinde hesaplanan "d" değerleri literatürdeki standart bizmut sisteminin faz diyagramından gözlenen bileşiklerin "d" değerleri ile karşılaştırılarak faz analizi yapıldı. Bunun sonucu olarak desen üzerindeki piklerin CaO ve Sr-Ca-Cu-O fazları olduğu belirlendi. Bu fazlar, optik mikrograflarda (şekil 15) görülen fazlardan, siyah yuvarlak fazların (2) CaO ve ince uzun fazların (3) Sr-Ca-Cu-O olduğu anlaşıldı[23].

Üretilmiş 2234 çubukların cam geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ile, Kristalizasyon sıcaklık ( $T_x$ ) değerleri ve aynı zamanda ısıl işlem boyunca oluşacak fazların oluşum sıcaklıklarını belirlemek için DTA analizi yapıldı. DTA analizi şekil 17' de

görülmektedir. Şekilden, cam geçiş sıcaklığının  $T_g=420^\circ\text{C}$  civarında ve kristalizasyon sıcaklığının  $T_x=465^\circ\text{C}$  olduğu bulundu.  $n=3$  (2223) kompozisyonu için yapılan DTA analizi  $T_g$ 'nin  $435^\circ\text{C}$  ve  $T_x$ 'in  $486^\circ\text{C}$  olduğunu göstermiştir [24, 25]. DTA analizinde  $855^\circ\text{C}$ 'de şiddeti büyük olan bir endotermik pik gözlemlendi. Bu pikin numunenin erimeye başladığı sıcaklık olduğu tespit edildi. Bunun sonucu olarak 2234 numunesinin optimum tavlama sıcaklığı  $840^\circ\text{C}$  olarak alındı.



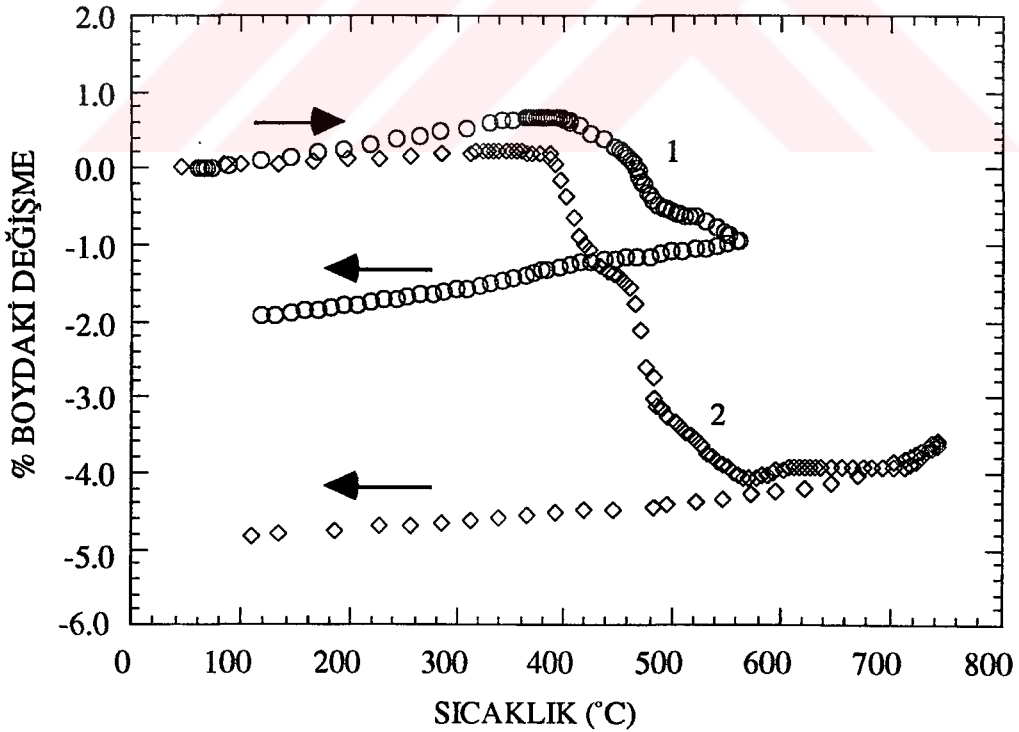
Şekil 16. Eritme-döküm yoluyla üretilmiş 2234 çubuk numunesinin x-ışını kırınım deseni.



Şekil 17. 2234 numunesinin DTA sonucu.

Süperiletken fazların oluşum sıcaklıklarının tespiti için bir çok çalışma yapıldı [21, 26]. Yapılan çalışmaların sonucu olarak, en düşük geçiş sıcaklığına sahip olan 2201 fazının (n=1) 500-600°C arasında, geçiş sıcaklığı 70-90 K arasında olan 2212 (n=2) fazının 600-800°C arasında ve 110 K geçiş sıcaklığına sahip olan 2223 (n=3) fazının 800-850°C arasında oluştuğu bulundu.

Amorf numunelerin kristalize yapıya geçiş özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 18' de verilen bir dilatometrik çalışma da gerçekleştirildi. Buradaki amaç amorf çubukların boylarının, sıcaklıkla nasıl değiştiğini tesbit etmektir. Deney, eğriden görüldüğü gibi, iki sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Numunenin boyunun  $\approx 400^\circ\text{C}$ ' ye kadar çok az bir miktarda genişlediği ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda boyda bir kısalmanın meydana geldiği görüldü. Birinci ölçüm (1 nolu eğri) için boydaki kısalmanın %2 civarında olduğu bulundu. Aynı eğriden,  $420^\circ\text{C}$  civarında eğride bir bükülmenin oluştuğu görülmektedir. Bu sıcaklık, DTA analizinde de tespit edildiği gibi numunenin cam-geçiş sıcaklığına karşılık gelmektedir. 2 nolu eğride, boydaki kısalmanın  $560^\circ\text{C}$ ' ye kadar etkin bir şekilde devam ettiği ve bu sıcaklığın üzerindeki kısımda kısalmanın sona erdiği, tekrar genişlemenin başladığı görüldü. Bunun sonucu olarak, numunenin  $560^\circ\text{C}$  den sonra, amorf yapıdan tamamen kristal yapıya döndüğü anlaşıldı.



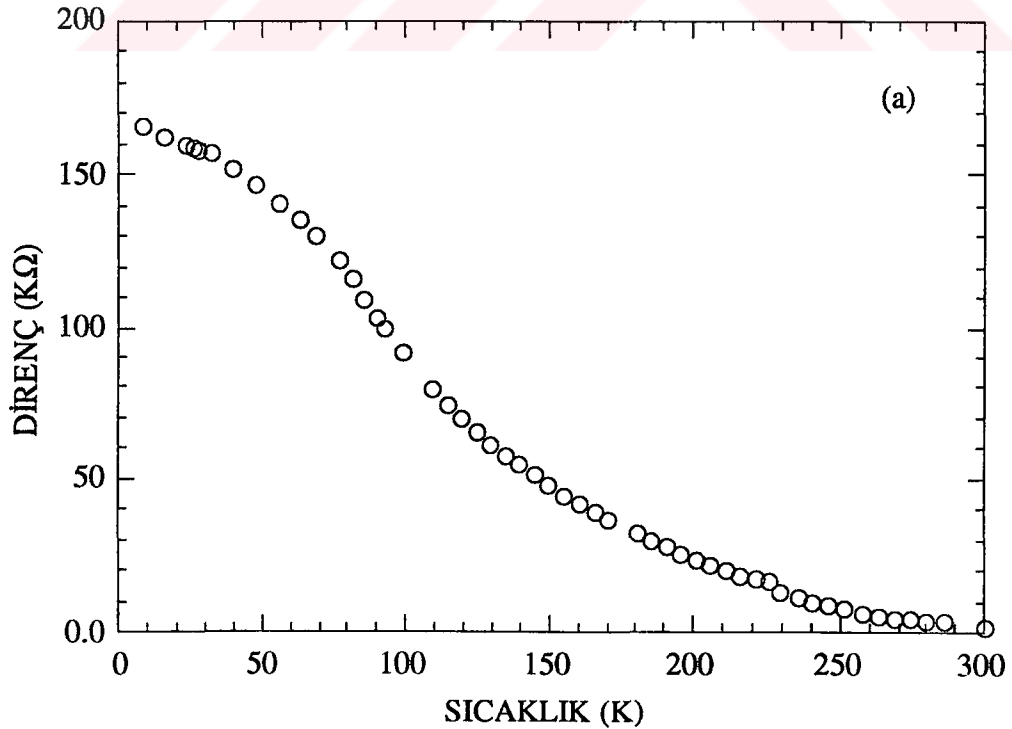
Şekil 18. 2234 amorf numunesinin dilatometrik eğrisi.

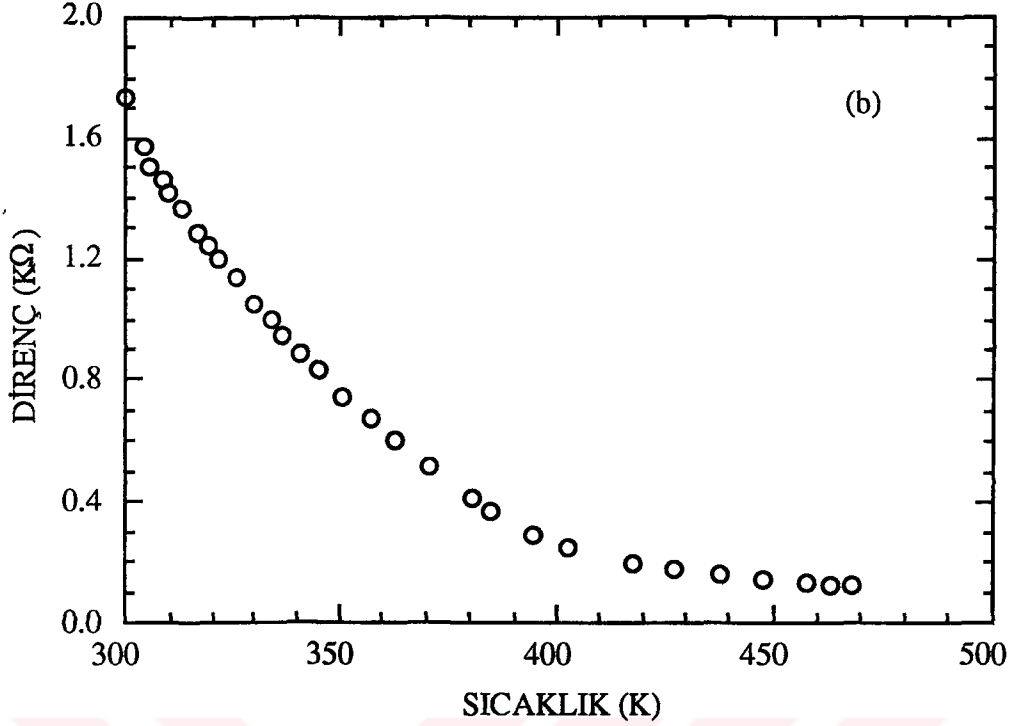
740°C' ye kadar ısıtılan numunenin boyunun %5 oranında kısalmaya gösterdiği tespit edildi. Eğer sıcaklık 740°C' nin üzerine çıkarılsaydı, numunedeki genişlemenin devam edeceği tahmin edilmektedir. Deneyin 740°C' den yukarıda yapılmamasının sebebi seramik numunenin dilatometrenin seramik gövdesiyle reaksiyona girmesini önlemek içindir.

#### 4.5 AMORF NUMUNENİN DÜŞÜK VE YÜKSEK SICAKLIK DİRENÇ ÖLÇÜMÜ

2234 amorf numunesinin direnç değişiminin 10-300 K ve 300-500 K aralıklarındaki ölçümü şekil 19' da verildi. Şekil 19a' da düşük sıcaklık direnç eğrisi görülmektedir. Eğrinin davranışına göre, sıcaklık düştükçe, numunenin direncinin arttığı gözlemlendi. Buradan, numunenin yarıiletken özellikte olduğu anlaşıldı. Çünkü yarıiletkenlerin direnci sıcaklığın azalmasıyla eksponansiyel olarak arttığı bilinmektedir.

Aynı numunenin direncinin oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklardaki değişimi şekil 19b' de verildi. Şekil'e göre, sıcaklığın artışı ile direncin eksponansiyel olarak azaldığı görülmektedir. Eğer sıcaklık artırılmaya devam edilseydi, direncin azalması 738 K (465°C)' e kadar devam edeceği ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda artmaya başlayacağı DTA sonuçundan tahmin edilmektedir.





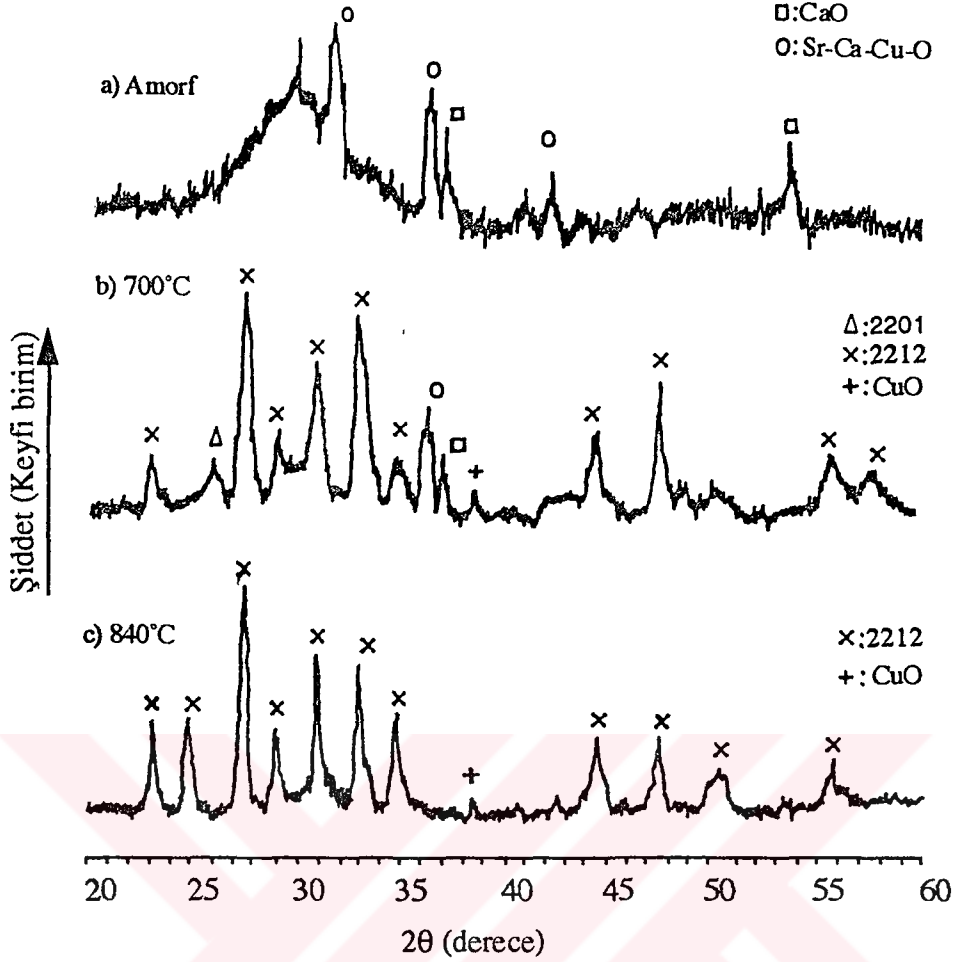
Şekil 19. 2234 numunesinin düşük sıcaklık (10-300 K) ve yüksek sıcaklık (300-500K) direnç değişim eğrileri.

#### 4-3 2234 AMORF ÇUBUKLARIN TAVLANMASI

Numunenin yapısal ve fiziksel özelliklerini karşılaştırmak için bir tavlama programı uygulandı. Öncelikle değişik tavlama sıcaklıklarının numune üzerindeki etkisi araştırıldı. Daha sonra tesbit edilen optimum tavlama sıcaklığı kullanılarak tavlama zamanının da etkisi ortaya konuldu.

#### 4.4 TAVLAMA SICAKLIĞININ ETKİSİ

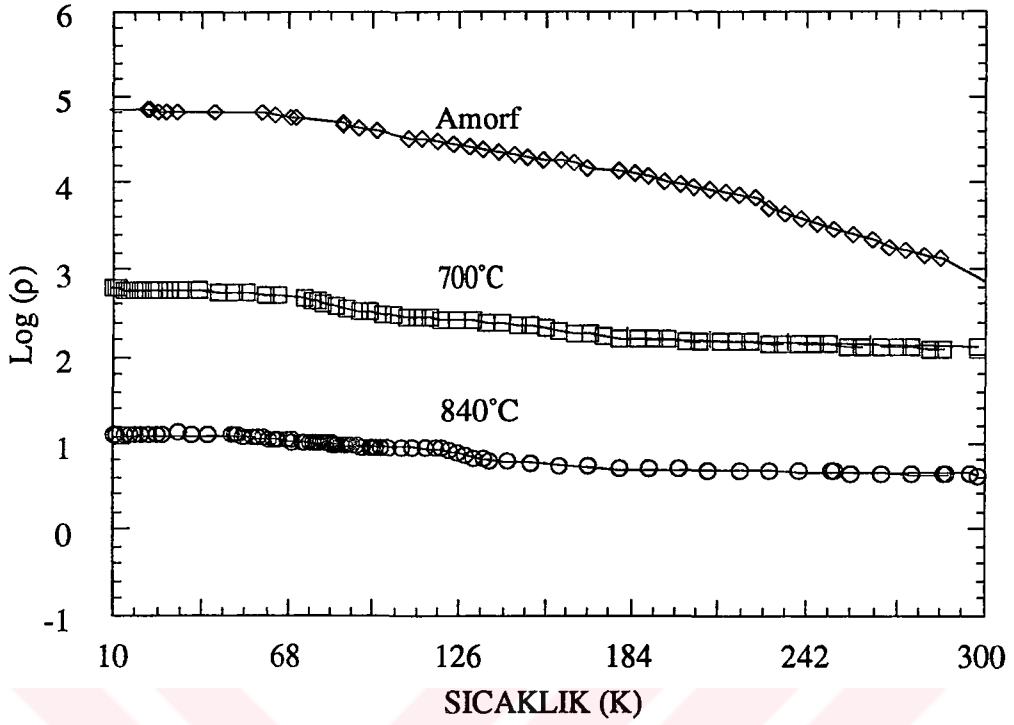
Tavlama sıcaklığının etkisini tesbit etmek için 2234 numunesi 700 ve 840°C' de 2.5 saat hava ortamında tavlandı. Şekil 20' de amorf, 700°C ve 840°C de tavllanmış numunelerin X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Numunede amorf matrix içinde kristallerin olduğu önceden ortaya konmuştu. Şekil 20b ve c' deki desenler şekil 20a' daki desenle karşılaştırıldığında, sıcaklığın etkisiyle amorf bölgenin ortadan kalktığı ve numunenin kristal yapıya döndüğü sonucu ortaya çıkmaktadır. Şekil 20b ve c' de mevcut olan fazlar 2201, 2212 ve CuO olarak tesbit edildi. Fakat, c' deki dominant fazın 2212 olduğu belirlendi.



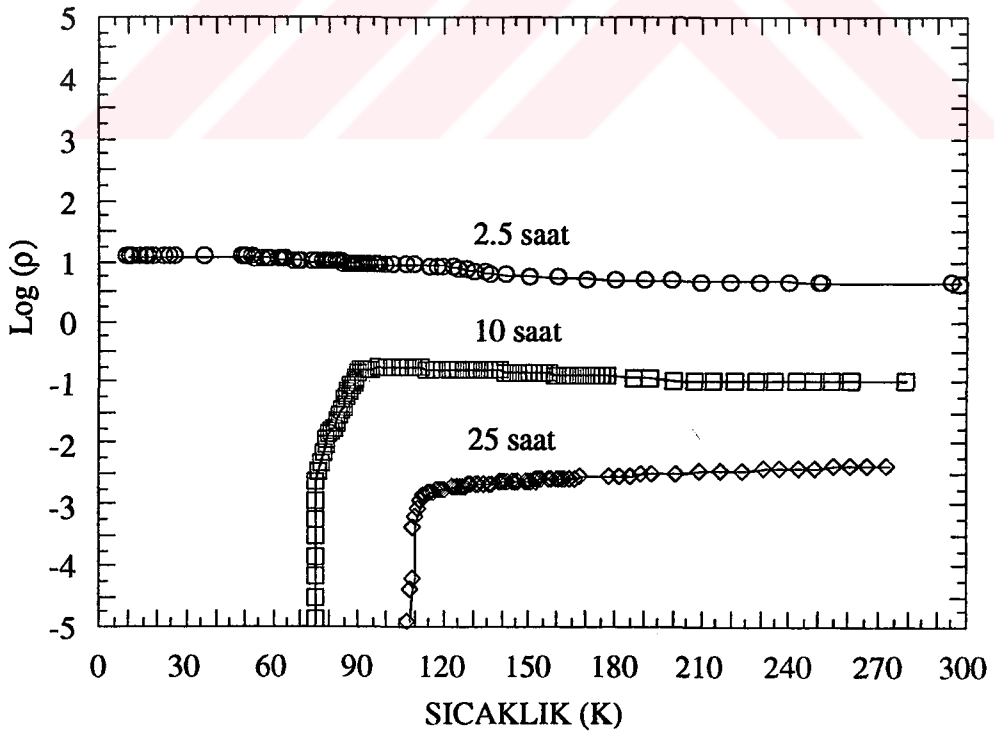
Şekil 20. 2234 numunesinin (a) amorf, (b) 700°C ve (c) 840°C de 2.5 saat tavllanmış x-ışını kırınım desenleri.

2223 yüksek sıcaklık fazının oluşmamış olması, 2.5 saat'lik tavlama zamanının çok yetersiz olduğu sonucunu ortaya koymaktadır [27, 28]. Bu faz oranının yüksek olması için tavlama zamanı ve sıcaklığının iyi seçilmesi gerekmektedir.

Sıcaklığın fonksiyonu olarak özdirençteki değişim şekil 21'de verildi. Şekilde görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça  $\log \rho'$  nun azaldığı görülmektedir. Bu da, sıcaklık arttıkça numunedeki amorf bölgelerin kristalik yapıya dönüştüğünün göstergesidir. Eğrilerden direncin sıfıra gitmediği görülmektedir. Tavlama zamanının çok kısa olmasından dolayı, numunenin oda sıcaklığındaki direncinin büyük olduğu görüldü. Bundan dolayı direnç ölçümü 4-nokta metoduyla ölçülemedi. Sadece numunenin iki yüzeyine kontaklar yapılarak bir ohmmetre ile direnç ölçümü gerçekleştirildi. Bilindiği gibi sıfır direnç özelliği sadece 4-nokta dc metoduyla görülebilir. Bundan dolayı direnç sıfır değerine inmemiştir. Ayrıca X-ışınları kırınım deseninden 2212 düşük süperiletken fazının ( $T_c = 70-90$  K) varlığı tespit edildi.



Şekil 21. 2234 numunesinin öz direncinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi.

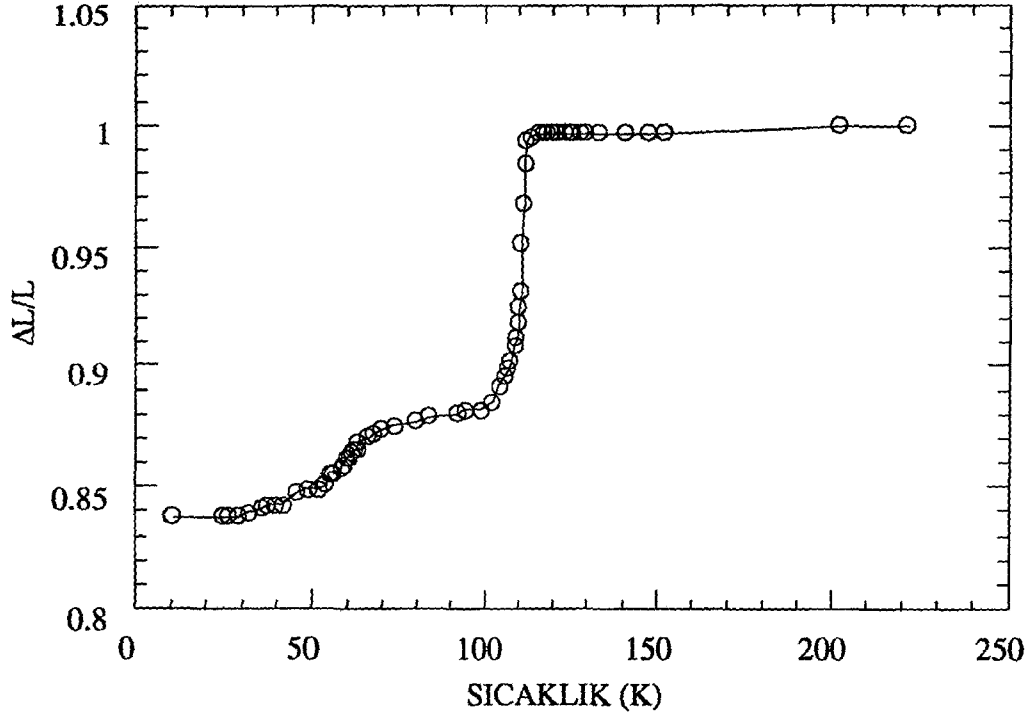


Şekil 22. Değişik zamanlarda tavllanmış 2234 numunesine ait direncin sıcaklığa göre değişimi.

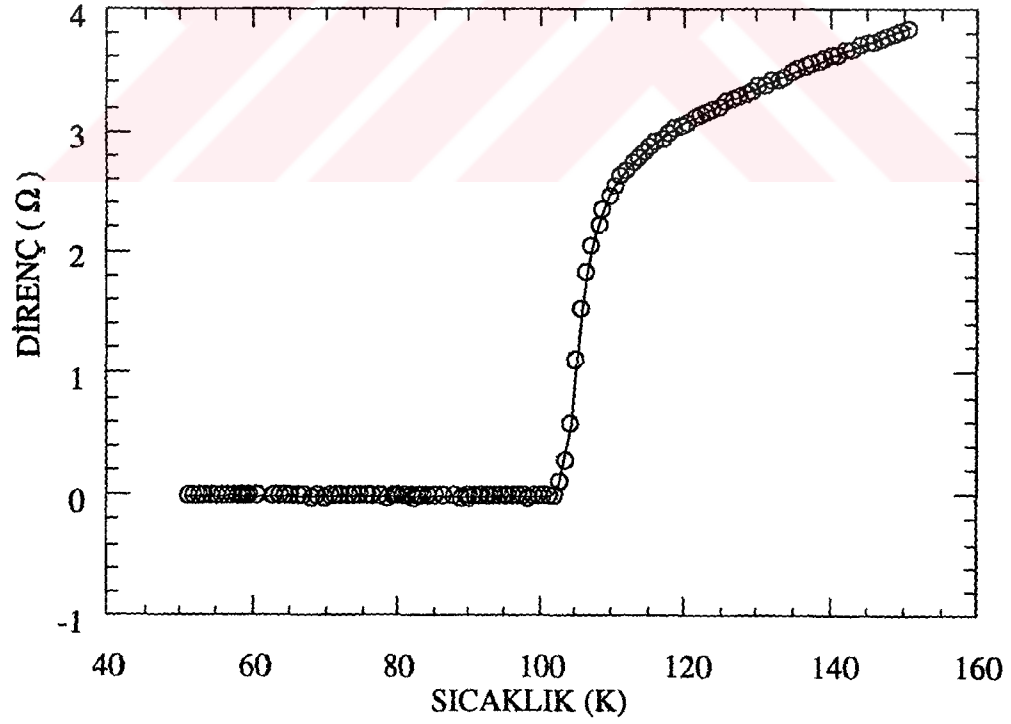
Süperiletken faz oranını arttırmak için tavlama sıcaklığını sabit tutarak (840°C) değişik zamanlarda numuneler tavlandı. Bu numunelere ait direncin sıcaklığa göre değişimi şekil 22' de verildi. Şekilde görüldüğü gibi tavlama zamanının artışı ile direncin lineer olarak azaldığı görülmektedir. 10 saat tavllanmış numunenin 90-180 K aralığında direncinin bir miktar arttığı görülmektedir. Bunun sebebi numunede hala azda olsa yarıiletken fazının varolmasıdır. 90 K' den aşağı sıcaklıklarda dirençte hızlı bir düşüş başlamış ve tam 75 K' de sıfır'a ulaşmıştır. Buradan çıkarılacak sonuç, 10 saat tavllanmış numunede baskın olan fazın 2212 ( $T_c=70-90^\circ\text{K}$ ) ve az miktarda yarıiletken fazın varolduğudur. Tavlama zamanı 25 saat'e çıkarıldığında şekilde görüldüğü gibi direnç lineer olarak azaldı ve süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı da 75 K ' den 107 K 'e yükseldi. Buradan numunenin yarıiletken fazının tamamen ortadan kalktığı, düşük sıcaklık fazının (2212), yüksek sıcaklık fazına (2223) dönüştüğü sonucuna varıldı. Bu iddianın doğru olduğunu tam olarak belirlemek için aynı numunenin (25 saat)  $\Delta L/L$  indüktans değişimide ölçüldü ve şekil 23' de verildi. Şekilden görüldüğü gibi, indüktans değişim eğrisi iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamağın düşük sıcaklık fazına karşılık geldiği ve ikinci basamağında yüksek sıcaklık fazına karşılık gelmektedir. 25 saat tavllanmış numunenin direnç eğrisinde (şekil 22) görüldüğünün aksine, her iki fazıda içerdiği sonucu ortaya çıkmaktadır. Fakat düşük sıcaklık fazının tavlama sıcaklığının artırılması ile daha da azalacağı bir çok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir [21, 24].

Bu nedenle, amorf 2234 numunesi son olarak 100 saat tavlandı ve numunenin R-T eğrisi Şekil 24'de verildi. Şekilden geçiş sıcaklığının 110°K olduğu görülmektedir. Yapılan araştırmaların tavlama sıcaklığının 200 saat'e çıkarılmasıyla bile bir miktar düşük sıcaklık fazının (2212) numune içerisinde varolacağı sonucunu ortaya koymuştur [21].





Şekil 23. 25 saat tavllanmış 2234 numunesinin  $\Delta L/L$  indüktans ölçümü.



Şekil 24. 100 Saat tavllanmış 2234 numunenin R-T grafiği.

**KAYNAKLAR**

1. Onnes, H.K., Comm. Phys. Lab., Univ. Leiden, 1911.
2. Meissner, W., ve Ochsenfeld, R., Naturewiss. 21:787; Gorter, Nature 132 (1933) 931-935.
3. Cyrot, M., ve Pavuna, D., Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials, World Scientific, 1992.
4. Ginzburg, V.L., ve Kirzhnits, D.A., High Temperature Superconductivity, New York and London, Consultants Bureau, 1982.
5. Rose-Innes, A.C. ve Rhoderick, E.H., Introduction to Superconductivity, Pergamon Press, 1978.
6. Bardeen, J., Cooper, L.N. ve Schriffer, J. Phys. Rev. 108 (1957) 1175-1177.
7. Bednorz, J. G., ve Muller, K. A., Z. Phys., 64 (1986) 189-193.
8. Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutumi, M. ve Asano, T., Jpn.J.Appl.Phys. 27 (1988) 209-213.
9. Chu, C.W., Bechtold, J., Gao, L., Hor, P.H., Huang, Z.J., Meng, R.L., Sun, Y.Y., Wang, Y.O. ve Hue, Y.Y., Physical Rev.Lett. 60,10 (1988) 941-946.
10. Gapalakrishnan, I.K., Sastry, P., Gangodharan, K., Yakhnu, J.V., Phatak, G.M. ve Tyer, R.M., Pramana-J.Phys. 30, 5 (1988) 2-7.
11. Kittel, C., Introduction to solid state Physics, 5th Edition,, John Wiley and Sons Inc., USA, 1976.
12. Rosenberg, H.M., The Solid State, 2nd Edition, Oxford, Oxford Science publications, 1978.

13. Rose-Innes, A.G. ve Rhoderick, E.H., Introduction to Superconductivity, Oxford, Pergamon , 1969.
14. Ü.Alver, Demir-Karbon Alaşımalarında A<sub>1</sub> ve A<sub>3</sub> Dönüşüm Sıcaklıklarının Karbon oranı ile Değişiminin Dilatometrik Yöntemle İncelenmesi , Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 1993.
15. T. Komatsu, R. Sato, K. Imai, K. Matusita ve T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) 533-540.
16. D.G. Hinks, L. Soderholm, D.W. Capone II, B. Dabrowski, A.W. Mitchell ve D. Shi, Appl. Phys. Lett., 53 (1988) 423-432.
17. T. Minami, Y. Akamatsu, M. Tatsumisago, N. Tohge ve Y. Kowada, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1987) 777-784.
18. T. Komatsu, K. Imai, R. Sato, K. Matusita ve T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) 533-538.
19. T. Komatsu, K. Imai, K. Matusita, M. Takata, Y. Iwai, A. Kawakami, Y. Kaneko ve T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) 1148-1152.
20. T. Komatsu, K. Imai, K. Matusita, M. Ishii, M. Takata ve T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) 1272-1279.
21. T. Komatsu, R. Sato, H. Meguro, K. Matusita ve T. Yamashita Effect of copper content on glass formation and superconductivity in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system , Journal of Materials Science 26 (1991) 638-688.
22. T. Komatsu, T. Ohki, K. Matusita ve T. Yamashita, J. Ceram. Soc. Jpn., 97 (1989) 251-257.
23. Y. Yamada, T. Graf, E. Seibt ve R. Flükiger, "Phase Formation and melt Textured Growth Of (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O", IEEE Transactions On Magnetics, 27 (1991) 1495-1498.

24. T. Komatsu ve K. Matusita, High-Tc Superconducting Glass-Ceramics, Thermochimica Acta, 174 (1991) 131-151.
25. T. Komatsu, N. Tamoto, R.Sato, K. Matusita, K. Sawada ve T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 1 (1991) 21-24.
26. Y.Kubo, K. Michishita, Y.Higashida, M.Mizuno, H.Yokoyama, N.Shimizu, E.Inuki, N.Kuroda ve H.Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys., 28, 4 (1989) 606-608.
27. Y.Ibara, H.Nasu, T.Umura ve Y.Osaka, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) 37-41.
28. M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, Y.Tomii ve H.Mazaki, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) 1041-1047.



## ÖZGEÇMİŞ

Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU

1966 yılında Trabzon'da doğdu. İlk, Orta ve lise eğitimini Trabzon'da tamamladı. 1987'de Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi FİZİK Bölümünü Kazandı. 1991 yılında bu bölümden bölüm ikincisi olarak mezun oldu.

1991 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans programına başladı. 1993 yılında K.T.Ü. Fizik Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak girdi. Halen aynı bölümde Araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. İngilizce bilmektedir.

J.G. YÜKSEKÖĞRETİM ENSTİTÜSÜ  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ