

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**ELEKTRODİFÜZYON YOLUYLA Ag KATKISININ
Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca_{2.3}Cu_{3.3}O₁₀ (2223) SÜPERİLETKENLERİN
YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Mustafa YILMAZLAR

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Fizik)”
Ünvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

67021

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13.01.1997

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 03.02.1997

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Hüseyin CÖMERT

Hüseyin Cömert

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Mustafa ALTUNBAŞ

Mustafa Altunbaş

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Ekrem YANMAZ

Ekrem Yanmaz

Enstitü Müdürü : Doç.Dr. Asım KADIOĞLU

Asım Kadioğlu

Ocak-1997

TRABZON

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ başlangıç kompozisyonuna sahip süperiletken numuneye, elektrodifüzyon yoluyla gümüş difüz edildi. Gümüş difüzyonunun, numunenin kritik sıcaklığına, kritik akım yoğunluğuna, akım-voltaj karakteristiğine ve diğer fiziksel özelliklerine etkisi araştırıldı.

Deneysel çalışmalar, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Katihal Fiziği Araştırma Laboratuvarı, X-Işını Floresans Laboratuvarı ve Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü Taramalı Elektron Mikroskobu ve Mikroanaliz Merkezi imkanları ile gerçekleştirildi.

Yüksek Lisans çalışmalarım için gerekli izni sağlayan Kırıkkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Necati YALÇIN'a, Yüksek Lisans çalışmalarımda tez danışmanlığımı kabullenen sayın hocam Doç. Dr. Hüseyin CÖMERT'e, gerek konu seçiminde, gerekse çalışmalarımın yönlendirilmesini sağlayan ve deneysel çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Tayyar DZHAFAROV'a, bana çalışma imkanını sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ'a ve sayın Prof. Dr. A. İhsan KOPYA'ya, sayın Doç. Dr. Ekrem YANMAZ'a, X-ışını kırınım deseni çekimlerinde yardım eden Arş. Gör. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU'na, XRF laboratuvarında yardım eden Arş. Gör. Emin BACAKSIZ'a, sonuçları yorumlamaya yardım eden Dr. Saffet NEZİR'e, bana yardım eden bütün arkadaşlarıma ve benim okumamı sağlayan aileme ayrı ayrı teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	II
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİL LİSTESİ.....	VII
TABLO LİSTESİ.....	IX
SEMBOL LİSTESİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlikler.....	1
1.3. Süperiletkenlerin Elektriksel Özellikleri.....	2
1.4. Süperiletkenlerin Magnetik Özellikleri.....	3
1.4.1. I. Tip Süperiletkenler.....	4
1.4.2. II. Tip Süperiletkenler.....	5
1.5. Difüzyon.....	6
1.5.1. Difüzyon Kuralları.....	7
1.5.2. Elektrodifüzyon.....	8
1.6. Bi-Sr-Ca-Cu-O Süperiletkenlerinin Kristal Yapısı.....	10
1.6.1 Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆ 'nin Kristal Yapısı.....	11
1.6.2 Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈ 'in Kristal Yapısı.....	13
1.6.3. Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ 'nin Kristal Yapısı.....	13
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	16
2.1. Giriş.....	16
2.2. Bi _{1.6} Pb _{0.4} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x Bileşiğinin Hazırlanması.....	16
2.2.1. Toz Karışımın Kalsinasyonu.....	17
2.2.2. Tabletlerin Sinterlenmesi.....	18
2.3. X-Işını Kırınımı Ölçümleri.....	19
2.4. Elektriksel Özdirenç Ölçümleri.....	20
2.5. Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri.....	21
2.6. Elektron Mikroskobu Analizi (SEM).....	22
2.7. Elektrodifüzyon Ölçümleri.....	22

2.8. Akım-Voltaj Karakteristikleri.....	23
2.9. X-Işınları Floresans Yöntemiyle Gümüşün Konsantrasyon Dağılımının İncelenmesi	24
3.BULGULAR.....	26
3.1. Giriş.....	26
3.2.X-Işınları Kırınım Desenlerinin İncelenmesi.....	26
3.3.Elektriksel Özdirenç Ölçümleri.....	33
3.4. Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri.....	36
3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	37
3.6. Akım-Voltaj Karakteristikleri.....	39
3.7. X-Işınları Floresans Yöntemiyle Gümüşün Konsantrasyon Dağılımının İncelenmesi	40
4.TARTIŞMALAR.....	42
5.SONUÇLAR.....	43
6.ÖNERİLER.....	44
7. KAYNAKLAR.....	45
8.ÖZGEÇMİŞ	48

ÖZET

Bu çalışmada, elektrodifüzyon yoluyla Ag dopingi yapılmış $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ süperiletken numunelerin kristal yapısı ve süperiletkenlik özellikleri araştırıldı.

Şerit halinde Ag kaplamalı BiPbSrCaCuO üretilme olanağı geniş pratiksel bir ilgi odağıdır.

Ag kaplamalı şeritlerin üretiminde ısıl işlem sırasında Ag- BiPbSrCaCuO yapısında interdifüzyon ve elektrik akımının geçmesiyle elektrodifüzyonun etkisi Ag-kaplı şeritlerin uzun süreli çalışması ve karakteristiklerinin sürekliliğiyle tayin edilebilir. I-V karakteristiğine elektrik alanın etkisi, kristal yapısı, yüzey morfolojisi, süperiletkenlik karakteristikleri, Ag'nin konsantrasyon dağılımı ve Ag- BiPbSrCaCuO-Ag yapılarındaki matris atomları, X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, kritik sıcaklık ve X-ışını floresans spektroskopisi ölçümleriyle incelendi.

Ag'nin elde edilen konsantrasyon dağılımı ve numunenin yakın anot ve yakın katot bölgelerindeki BiPbSrCaCuO 'nin matris atomları, kompozisyon değişiklikleri süperiletkenlerin bu yönlerdeki kritik sıcaklık ve yüzey morfolojisi matris iyonları ve Ag'nin elektrodifüzyonuyla açıklandı.

Anahtar Kelimeler : BiPbSrCaCuO süperiletken, Ag elektrodifüzyonu, yakın anot, yakın katot.

SUMMARY

The effect of Ag doped by electrodiffusion on structural properties of the $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ superconductors.

In this work, the crystal structure and physical properties of Ag-difused $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ by electrodiffusion were investigated.

Possibilities of fabrication of Ag-sheathed superconducting $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ and tapes presents a large practical interest. Phenomena of interdiffusion in Ag- $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ and structures at stages of heat treatments on fabrication of Ag-sheathed tapes and electrodiffusion under passing of electric current finally determine the stability of characteristics and a long-live work of Ag-sheathed tapes. The effect of electrical field on I-V characteristics, the crystalline structure, surface morphology, the superconducting characteristics and the concentration redistribution of Ag and the matrix atoms in Ag- $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ -Ag and structures was investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, a critical temperature and X-ray fluorescence spectroscopy measurements. The observed concentration distributions of Ag and the matrix atoms of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ and in the near-cathod and near-anod regions of sample, changes of composition, the surface morphology and the critical temperature on these sides of superconductors were explained by electromigration of Ag and the matrix ions.

Key Words : $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ superconductor, Ag electrodiffusion, near anod, near cathod.

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Düşük sıcaklıklarda bir süperiletkenin direncinin sıcaklıkla değişimi.....	2
Şekil 2. Bir süperiletken için kritik alanın sıcaklığa göre değişimi.	3
Şekil 3. I. tip süperiletkenlerde mıknatıslanmanın magnetik alanla ile değişimi.....	4
Şekil 4. II. tip süperiletkenlerde mıknatıslanmanın uygulanan magnetik alanla değişimi.	5
Şekil 5. Kristalin potansiyel engelleri serbest durumda (a) ve dış elektrik alanında (b).....	10
Şekil 6. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 'nin kristal yapısı.	12
Şekil 7. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ 'nin kristal yapısı.....	14
Şekil 8. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 'nin kristal yapısı.	15
Şekil 9. Programlanabilir Euroterm 80 Kontrollü Lenton Fırın.	17
Şekil 10. Toz karışımın kalsinasyon işlemi.....	18
Şekil 11. Tabletlerin Sinterlenme İşlem.....	18
Şekil 12. Rigaku D/Max-III C marka X-ışını difraktometresi.....	19
Şekil 13. Leybold marka kapalı devre helyum kriyostatı.....	20
Şekil 14. Düşük sıcaklık kriyostat sisteminin şematik gösterimi.....	21
Şekil 15. Kritik akım ölçümlerinde kullanılan devrenin şeması.....	22
Şekil 16. Gümüş pasta sürülmüş numune.....	23
Şekil 17. Numunenin elektrodifüzyon için konulduğu sistemin şematik gösterimi.	23
Şekil 18. Akım Voltaj için kontak yapılmış numune.	24
Şekil 19. Akım-Voltaj Karakteristiğinde kullanılan devrenin şekli.....	24
Şekil 20. X-ışınları floresans analiz sisteminin şematik gösterimi.....	25
Şekil 21a. Saf BiPbSrCaCuO numunesinin $2\theta=3-70^\circ$ aralığındaki x-ışını kırınım deseni.	27
Şekil 21b. Saf BiPbSrCaCuO numunesinin $2\theta=4-6^\circ$ aralığındaki x-ışını kırınım deseni. ...	27
Şekil 21c. Saf BiPbSrCaCuO numunesinin $2\theta=28-29,5^\circ$ aralığındaki x-ışını kırınım..... deseni.....	28
Şekil 22a. BiPbSrCaCuO numunesinin anot tarafı A-yüzeyinin $2\theta=3-70^\circ$ aralığındaki x-... ışını kırınım deseni.	29
Şekil 22b. BiPbSrCaCuO numunesinin anot tarafı A-yüzeyinin $2\theta=4-6^\circ$ aralığındaki x- ışınları kırınım deseni.	30
Şekil 22c. BiPbSrCaCuO numunesinin anot tarafı A-yüzeyinin $2\theta=28-29,5^\circ$ aralığındaki ... x-ışınları kırınım deseni.	30

Şekil 23a. BiPbSrCaCuO numunesinin katot tarafı $2\theta=3-70^\circ$ aralığındaki x-ışını kırınım ... deseni.....	31
Şekil 23b. BiPbSrCaCuO numunesinin katot tarafı B-yüzeyinin $2\theta=4-6^\circ$ aralığındaki..... x-ışınları kırınım deseni.....	32
Şekil 23c. BiPbSrCaCuO numunesinin katot tarafı B-yüzeyinin $2\theta=28-29,5^\circ$ aralığındaki. x-ışınları kırınım deseni.....	32
Şekil 24. Saf BiPbSrCaCuO numunesinin sıcaklığın fonksiyonu olarak özdirençle..... değişimi	34
Şekil 25. BiPbSrCaCuO numunesinin elektrodifüzyondan önce (t), BiPbSrCaCuO numunesinin A-yüzeyinin ve B-yüzeyinin (elektrodifüzyondan sonra)..... sıcaklığın fonksiyonu olarak özdirençin değişimi (T= 80-300 K).	35
Şekil 26. BiPbSrCaCuO numunesinin elektrodifüzyondan önce (t), BiPbSrCaCuO numunesinin A-yüzeyinin ve B-yüzeyinin (elektrodifüzyondan sonra)..... sıcaklığın fonksiyonu olarak özdirençin değişimi (T= 80-130 K).	35
Şekil 27. Elektrodifüzyona uğramış numunenin A-yüzeyinin kritik akım yoğunluğu.	36
Şekil 28. Elektrodifüzyona uğramış numunenin B-yüzeyinin kritik akım yoğunluğu.	37
Şekil 29. BiPbSrCaCuO numunesinin A ve B yüzeylerinin elektron mikroskobu fotoğrafları.	38
Şekil 30. Ag-BiPbSrCaCuO-Ag yapısının elektrodifüzyondan önce akım-gerilim karakteristiği (T=30°C).	39
Şekil 31. Ag-BiPbSrCaCuO-Ag yapısının elektrodifüzyondan önce (1) ve sonra (2) akım-gerilim karakteristikleri (T=30°C).	40
Şekil 32. Gümüş konsantrasyonun $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2,3}\text{Cu}_{3,3}\text{O}_{10}$ numunesinin A ve B- yüzeylerinde dağılımı.....	41

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Başlangıç kompozisyonunu oluşturan bileşiklerin saflık dereceleri ve atom ağırlıkları.....	16
Tablo 2. Başlangıç kompozisyonunu oluşturan bileşikler ve kullanılan miktarları.....	17
Tablo 3. Numunelerin örgü parametreleri.....	33



SEMBOL LİSTESİ

- T : Sıcaklık
 T_k : Kritik sıcaklık
 I_k : Kritik akım
 H_k : Kritik magnetik alan
 H_{k1} : Alt kritik magnetik alan
 H_{k2} : Üst kritik magnetik alan
 M : Miknatislanma
 N : Konsantrasyon
 ρ : Özdirenç
 S : Numunenin kesit alanı
 l : Kontaklar arası mesafe
 w_D : Debye frekansı
 Θ_D : Debye sıcaklığı
 V : Elektronların fononlar aracılığıyla birbirini çekme olasılığı
 $G(0)$: $T=0$ K'deki durum yoğunluğu
 J : Atomların akımı
 D : Difüzyon katsayısı
 a : Örgü sabiti
 α : Kristal yapısına bağlı sabit
 γ : Atlama frekansı
 W_0 : Atomların atlama ihtimali
 J_E : İyon akımı

1. GENEL BİLGİLER

1.1.Giriş

Yeterince düşük sıcaklıklara inildiği zaman (çoğunlukla sıvı helyum bölgesinde), bir çok metal ve metal alaşımlarının elektriksel dirençleri aniden sıfıra düşer. Bu olay helyumun sıvılaştırılmasından üç yıl sonra 1911 yılında, Leiden'de ilk olarak Kammerling Onnes [1] tarafından gözlemlendi. Bundan sonra birçok çalışmalar yapılmıştır. Son çeyrek asırda ise yüksek sıcaklık süperiletkenler üzerine çalışmalar başlamıştır.

1986 yılında Bednorz ve Müller tarafından [2] bir metal oksit olan LaSrCuO bileşiğinde, 38 K'de süperiletkenlik gözlemlendi. 1987 yılında ise Wu ve arkadaşları tarafından [3] $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinde 93 K'de süperiletkenlik keşfedildi.

1988 yılında süperiletken geçiş sıcaklığı, Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde [4] 110 K'de ve Tl-Ba-Ca-Cu-O sisteminde ise [5] 125 K'de gözlemlendi.

Yüksek-sıcaklık süperiletkenlerinin teknolojiye kullanılabilir hale getirilebilmesi için bir çok araştırma ve çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle malzemelerin üretiminde, katı hal toz yöntemi [6], eritme-döküm yöntemi [7], ince film üretim yöntemi [8,9], tüp içinde toz yöntemi [10], kimyasal reaksiyon yöntemi [11] gibi bir çok yeni metod geliştirildi. Bazı çalışma grupları ise bu metodlarla üretilen yüksek sıcaklık süperiletken malzemeleri Ag, Au, Fe, Pb, Sb, Nb, Co, Ni ve Zn gibi bir çok metalik elementlerle katkılandırıdılar.

Bu çalışmada, saf $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2.3}Cu_{3.3}O_{10}$ (2223) numunelerin ve elektrodifüzyon yoluyla Ag katkısı yapılmış $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2.3}Cu_{3.3}O_{10}$ (2223) süperiletken numunelerin kristal yapıları, süperiletkenlik özellikleri ve Ag atomlarının dağılımı araştırıldı.

1.2. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlikler

Yüksek sıcaklık süperiletken seramik oksitler (YBaCuO, BiSrCaCuO, TlBaCaCuO ve HgBaCaCuO vs.) anizotrop ve tabakalı yapıdadırlar. Bu tür malzemelerin hemen hemen hepsinde Cu, oksit halinde yer alır. Süperiletkenliği sağlayan bu CuO_2 tabakalarıdır.

Yüksek sıcaklık süperiletken seramiklerin diğer önemli bir özelliği, bunların metalik davranış göstermeleridir. Pek çok oksit malzeme, elektriksel bakımdan yalıtkan özellik gösterdiği halde, yüksek sıcaklık süperiletken seramik oksitler, metalik davranış

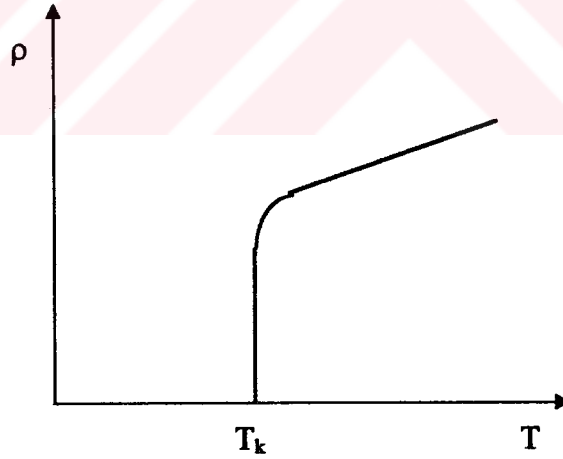
gösterirler. Bakır içeren oksit kristallerinin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri, bazı düzensiz metalik alaşımların iletkenlikleri mertebesindedir.

1.3. Süperiletkenlerin Elektriksel Özellikleri

Süperiletkenlerin en karakteristik özelliği, şekil 1'de görüldüğü gibi belli bir sıcaklıktan sonra direncinin sıfır olmasıdır. Direncin sıfıra düştüğü sıcaklığa, süperiletkenlik geçiş sıcaklığı (T_k) ve bu ani düşmenin gözlemlendiği sıcaklık aralığına da süperiletkenlik geçiş bölgesi (ΔT_k) denir.

Bir iletkenin direncini, kristal yapısındaki kusurlar, atomların ısı titreşimleri vs. artırır.

Halka şeklindeki bir süperiletken numune, T_k 'nin altına kadar soğutulup zayıf bir magnetik alan içine konulursa, Lenz yasasına göre, numunede bir akım meydana gelir. Numune üzerine bir bobin sarılarak, bir nanometre yardımıyla indüklenen akım ölçülebilir. Yapılan deneyler [12], zamanla akımda azalma göstermiştir. Fakat bu azalma yılda %2 oranındadır. Bu nedenle, süperiletken durumdaki bir numunenin direnci sıfır olarak alınır.



Şekil 1. Düşük sıcaklıklarda bir süperiletkenin direncinin sıcaklıkla değişimi.

Kritik sıcaklık T_k her bir süperiletken bileşik için farklıdır. Genel olarak geçiş sıcaklığı, küçük miktardaki safsızlıklara karşı çok hassas olmamasına rağmen; magnetik katkılar, geçiş sıcaklığını düşürmeye meyillidir. Saf halde çok düşük geçiş sıcaklığına sahip İridyum ve Molibden gibi birkaç metalin süperiletkenliği çok az miktardaki magnetik safsızlık varlığında yok olabilir. Bundan dolayı, böyle elementler sadece çok saf

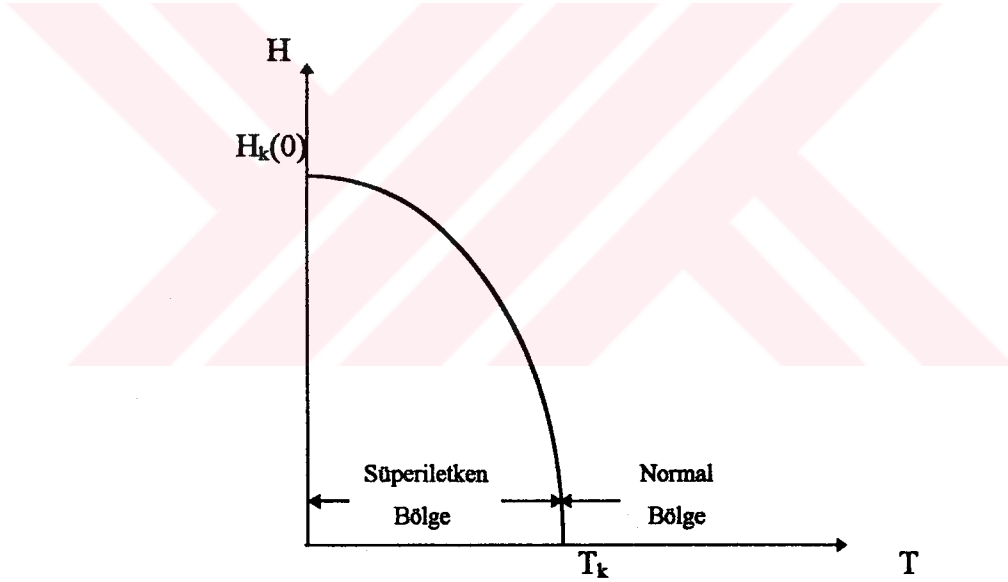
olduklarında süperiletkenlik gösterirler ve ticari kalitedeki bu metallerin numuneleri süperiletken değildir. Süperiletkenlik hiçbir soy metalde gözlenmemiştir. Örneğin; altın, gümüş ve bakır ulaşılabilen en düşük sıcaklıklarda bile süperiletkenlik göstermemiştir.

1.4. Süperiletkenlerin Magnetik Özellikleri

Yeterince yüksek magnetik alanlar, süperiletkenliği ortadan kaldırır. Magnetik alanın bu kritik değeri H_k ile gösterilir ve şiddeti, sıcaklığa

$$H_k = H_k(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right] \quad (1)$$

şeklinde bağlıdır. Kritik magnetik alan, T_k 'de sıfırdır ve sıcaklık düştükçe H_k magnetik alan şiddeti artar. Burada $H_k(0)$, $T=0$ K'deki magnetik alandır (Şekil 2).



Şekil 2. Bir süperiletken için kritik alanın sıcaklığa göre değişimi.

Süperiletkenlik, akım tarafından oluşturulan magnetik alan ile de yok edilebilir. Her süperiletkenin bir kritik akımı (I_k) ve bir kritik alanı (H_k) vardır. Bu kritik değerlerin üstünde süperiletken, normal hale döner.

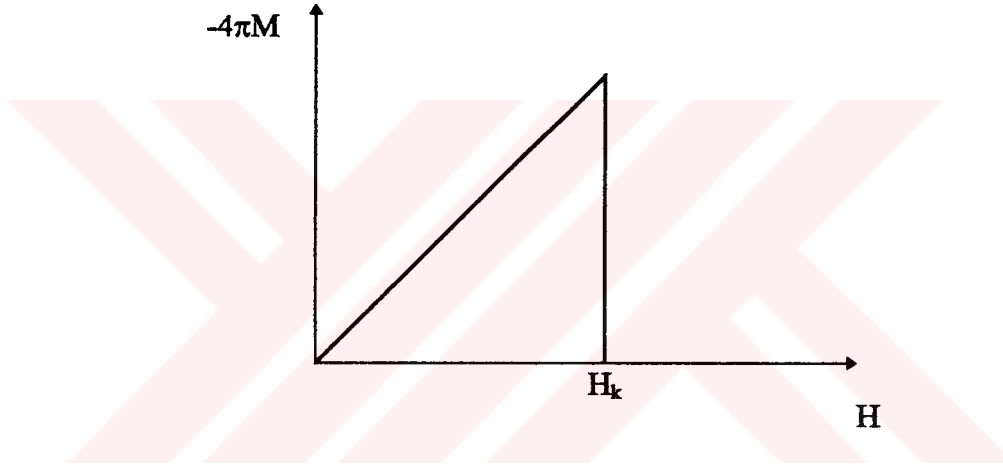
$$H_k = \frac{2I_k}{r} \quad (2)$$

uygulanmış akım, değerini aşarsa joule ısı açığa çıkar.

Süperiletkenler, dış magnetik alan altındaki davranışlarına göre I.tip ve II.tip süperiletkenler diye iki gruba ayrılırlar.

1.4.1. I.Tip Süperiletkenler

$H_k(T)$, kritik sıcaklığın altında sıcaklığın artmasıyla azalır. Uygulanan alan, $H_k(T)$ kritik alan değerinden küçükse, numunenin içerisine hiç bir akı girişi olmaz. Eğer uygulanan alan, $H_k(T)$ 'yi aşarsa alan aniden numunenin içerisine girer ve numune normal duruma geçer. Alanın numune içerisine bu şekilde girişi genelde makroskobik diamagnetik mıknatıslanma yoğunluğu M 'nin uygulanan H alanının fonksiyonu olarak çizerek gösterilir (Şekil.3).



Şekil 3. I. tip süperiletkenlerde mıknatıslanmanın magnetik alanla değişimi.

I.Tip süperiletkenliği BCS teorisi iyi açıklar [13]. Cooper çiftleri teorisi, spinleri ters iki elektronun örgü titreşimlerinin yaklaşık parçacığı olan fononlar tarafından birbirlerine bağlanırlar. Bu elektronların bağlanma enerjileri

$$2\Delta(0) = 4\hbar w_D \exp\left(\frac{-1}{G(0)V}\right) \quad (3)$$

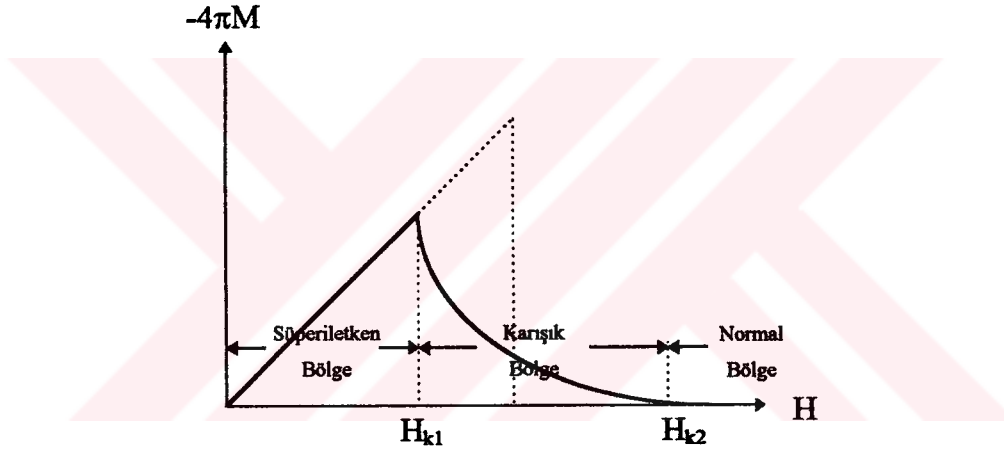
ve süperiletken geçiş sıcaklığı

$$T_k = 1,14\Theta_D \exp\left(\frac{-1}{G(0)V}\right) \quad (4)$$

olarak hesaplanmıştır. Burada ω_D ; Debye frekansı; Θ_D ; Debye sıcaklığı; $G(0) \equiv T=0$ K'de ki taşıyıcıların durum yoğunluğu, V ; Elektronların fononlar aracılığıyla birbirlerini çekme potansiyelidir.

1.4.2. II. Tip Süperiletkenler

Diamagnetik özelliğin ortadan kalktığı andaki magnetik alana kritik magnetik alan denir. Alt kritik alan olan $H_{k1}(T)$ 'nin altında, numunenin içerisine hiçbir akı sızması olmaz. Uygulanan bir üst kritik alan ($H_{k2} > H_{k1}$) H_{k1} 'i aştığı zaman bütün numune normal hale döner ve alan numunenin içerisine tamamen girer. II. tip süperiletkenler için mıknatıslanma eğrisi şekil 4'de görülmektedir.



Şekil 4. II. tip süperiletkenlerde mıknatıslanmanın uygulanan magnetik alanla değişimi.

H_{k1} ile H_{k2} arasında ise kısmi akı sızması olur. Bu bölgede numune, karışık hal diye adlandırılan, hem normal hem de süperiletken bölgelerin bulunduğu durumdadır.

II. tip süperiletkenler, daha yüksek magnetik alan üretebilirler ve dış magnetik alanlar bunların içerisine nüfuz eder. Teknolojide II. tip süperiletkenlerin uygulamaları önceliklidir.

II. tip süperiletkenleri Ginzburg-Landau teorisi doğru açıklar [14]. Ginzburg-Landau (GL) teorisi, London'un 2. çeşit faz geçişlerine uyguladığı teoriye kuantum

mekaniğinin kinetik enerjisini ilave ederek elde edilen dalga denkleminde hareket eder. Bu denklemin analizinden Abrikosov girdap örgüsünün varlığı ispatlanır.

Böylece II. tip süperiletkenlerde magnetik alan malzemenin içerisine difüz ederek I. tip süperiletkenlerdeki Meissner olayını genişletir.

Yüksek sıcaklıklardaki süperiletkenlerin anlaşılabilmesi için BCS ve GL teorisinden başka "Hubbard modeli", "Resonating Bond" modeli gibi modellerle yük taşıyıcı çiftlerinin bağlanmasının açıklaması yapılabilmekte ve süperiletkenin bütün özellikleri açıklanabilmektedir [15].

1.5. Difüzyon

Katılarda, atomlar, ısı etkisiyle kendi denge konumları etrafında küçük titreşim hareketi yaparlar. Bir kütle içinde bulunan atomlar herhangi bir anda aynı enerjiye sahip değildirler. Enerji dağılım eğrisine göre bir T sıcaklığında bazı atomların enerjisi sıfıra yakın bazılarının ki ise çok yüksek olabilir. Bir çoğunun enerjisi ise orta enerji düzeyindedir.

Eğer bir atom herhangi bir zamanda yüksek enerji alırsa ve bu enerji komşu atomlarla bağlar kurmaya yeterse atom denge yerinden komşu boş yere geçebilir. Zaman geçtikçe bu atom yine enerji alıp komşu boşluğa geçebilir. Atomların bu şekildeki hareketi difüzyonun esasını teşkil eder. Isı etkisiyle atomların malzemenin bir yerinden diğer bir yere atlamasına difüzyon denir. Diğer bir ifadeyle difüzyon, maddenin madde içinde taşınması olayıdır. Difüzyon iki türlü olabilir;

- a) Katkı ya da yabancı atomların malzemede yayılması.
- b) Özdifüzyon; saf bir malzemede öz atomların bir denge konumundan diğerine atlamasına özdifüzyon (kendi kendine difüzyon) denir.

Katılarda atomların bir denge konumundan diğerine elementer atlamayla ilgili olarak mümkün olan difüzyon mekanizmaları vardır. Bunlar şunlardır: a) Çift değişme: iki komşu atomların direkt olarak yer değiştirmesi, b) Halka değişme: halka üzerinde 4 komşu atomun bir örgü sabiti uzaklığa atlaması, c) Arayer mekanizması: atom bir arayer denge konumundan komşu arayere atlaması, d) Boşluk mekanizması: kristalin bir örgü noktasındaki atomun başka bir boş örgü noktasına geçmesi. Bu mekanizmalar tek kristalde oluşur. Polikristalik katılarda difüzyon mekanizmaları daha karmaşıktır. Polikristallerde atomların difüzyonu iki kanalla gelişir: a) Tane sınırlarında, b) Tane

sınırlarından tanenin içine doğru. Tane sınırlarında difüzyon, tanenin içine difüzyona oranla daha hızlıdır.

Yüksek sıcaklık seramik BiPbSrCaCuO, YBaCuO vs. süperiletkenlerde atomların difüzyonu bu sonuncu mekanizma yöntemiyle oluşur.

1.5.1. Difüzyon Kuralları

Atomların difüzyonunda, atomların akımı (J), konsantrasyon gradyanıyla (dN/dx) orantılıdır. Bir boyutlu olayda atomların akımı J ve konsantrasyon (dN/dx) arasındaki ilişki 1. difüzyon (1.Fick) kuralıyla belirlenir [16]

$$J = -D \frac{\partial N}{\partial x} \quad (5)$$

Burada D difüzyon katsayısıdır ve eksi işareti difüzyon akımının, konsantrasyon gradyanın azalma yönünde olduğunu gösterir.

Difüzyon katsayısı aşağıdaki ifadeyle gösterilir:

$$D = \alpha a^2 \gamma \quad (6)$$

Burada, a örgü sabiti, γ atomların ortalama atlama frekansı ve α kristal yapıya bağlı bir sabittir.

$$\alpha = \frac{1}{6} \quad \text{Basit kübik kristallerde}$$

$$\alpha = \frac{1}{8} \quad \text{Hacim merkezli kübik kristallerde}$$

$$\alpha = \frac{1}{12} \quad \text{Yüzey merkezli kübik kristallerde}$$

Konsantrasyonun zamanla değişme hızı ($\partial N/\partial t$) ve akım gradyanı ($\partial J/\partial x$) arasındaki ilişki süreklilik denklemi ile belirlenir:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (7)$$

Eğer 1.Fick kuralını (5) süreklilik denklemi (7)'de yerine yazarsak 2. difüzyon (2.Fick) kuralını elde etmiş oluruz:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial N}{\partial x} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}. \quad (8)$$

Konsantrasyonun zamanla değişme hızı konsantrasyon gradyeninin 2.türevi ile orantılıdır.

2.difüzyon kuralı çözümleri başlangıç ve sınır şartlarına bağlıdır. Pratikte en çok meydana gelen yarı-sonsuz katıya sabit konsantrasyonlu bir kaynaktan gerçekleşen difüzyon durumunda 2.Fick kanunu çözmek için aşağıdaki şartlar kullanılır:

$$\left. \begin{array}{l} N(x,0) = 0 \\ N(0,t) = N_0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Başlangıç şartı} \\ \text{Sınır şartı} \end{array}. \quad (9)$$

Böylece

$$N(x,t) = N_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (10)$$

elde edilir. Burada, N_0 , numunenin yüzeyindeki ($x=0$) sabit konsantrasyon, N , numune yüzeyinden x (cm olarak) kadar uzaklıktaki konsantrasyon, t , sn cinsinden zaman ve D , difüzyon katsayısıdır. $\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ sembolü Gauss hata fonsiyonunu gösterir ve bu fonsiyon:

$$\operatorname{erf} Z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-z^2} dz \quad (11)$$

eřitlięi ile belirtilir.

1.5.2. Elektrodifüzyon

Dıştan etki olmadığı zaman kristalin potansiyel engelleri sinüzoidal şeklinde olmaktadır (şekil 5a). Atomun atlama ihtimali sağ ve sol ($+x$ ve $-x$) yönlerinde aynıdır [17]:

$$W = \frac{W_0}{2} = \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{Q}{kT} \right). \quad (12)$$

Burada W_0 , atomun tam atlama ihtimali, Q , potansiyel engeli yükseklięidir.

Kristali DC elektrik alanına yerleştirdikten sonra potansiyel engellerinin şekli değişir (Şekil 5). Bu durumda iyonların atlama ihtimali elektrik alan yönünde ve ters yönde farklıdır:

$$W_+ = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{Q - \Delta Q}{kT}\right) \quad (13)$$

$$W_- = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{Q + \Delta Q}{kT}\right). \quad (14)$$

Bu nedenle iyonların atlama ihtimali elektrik alan yönünde (sağ tarafa) daha büyüktür ve difüzyon akımına ilave olarak, elektrik alanı yönünde iyon akımı J_E meydana gelir.

$$J_E = Nv \quad (15)$$

Burada $v = \mu E$ yönlendirilmiş hızdır ve μ iyonların hareketliliğidir.

İyonların elektrik alanında difüzyon (elektrodifüzyon) denklemini şöyle ifade olunur.

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - v \frac{\partial N}{\partial x} \quad (16)$$

Burada birinci terim atomların serbest difüzyonuyla ilgilidir ve ikinci terim elektrodifüzyonla ilgilidir.

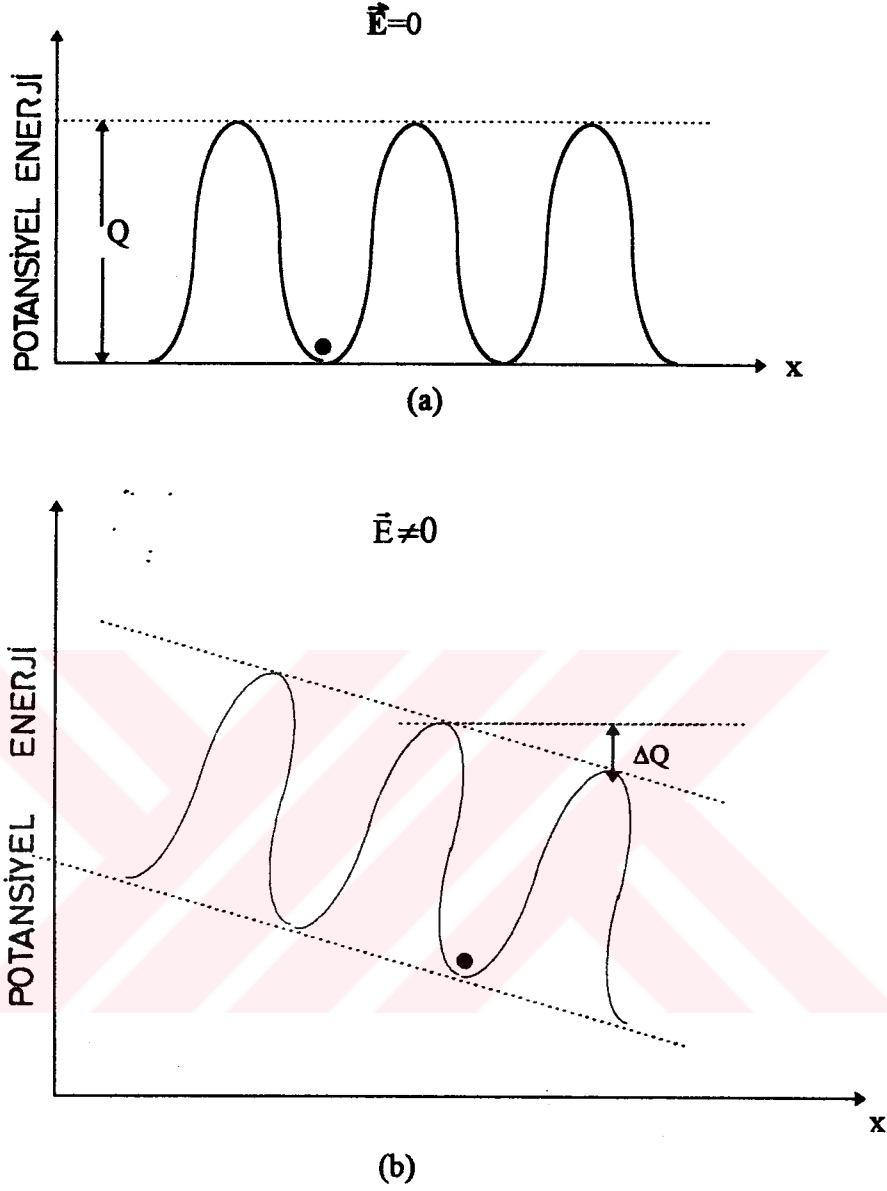
Elektrodifüzyon denkleminin (16) matematik çözümü başlangıç ve sınır şartlarına bağlıdır. Sabit konsantrasyonlu bir kaynaktan yarı-sonsuz numuneye elektrodifüzyon:

$$\left. \begin{array}{l} N(0,t) = N_0 \quad \text{Sınır şartı} \\ N(x,0) = 0 \quad \text{Başlangıç şartı} \end{array} \right\} \quad (17)$$

aşağıdaki denklemlerle ifade olunur [18]:

$$N(x,t) = \frac{N_0}{2} \left[\left(1 - \operatorname{erf} \frac{x - vt}{2\sqrt{Dt}}\right) + e^{\frac{vx}{D}} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x + vt}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]. \quad (18)$$

Bu denklemden iyonların yönlendirilmiş hızı v veya (v/D) değerleri bulunabilir.



Şekil 5. (a) serbest durumda, (b) dış elektrik alanında kristalin potansiyel engelleri.

1.6. Bi-Sr-Ca-Cu-O Süperiletkenlerinin Kristal Yapısı

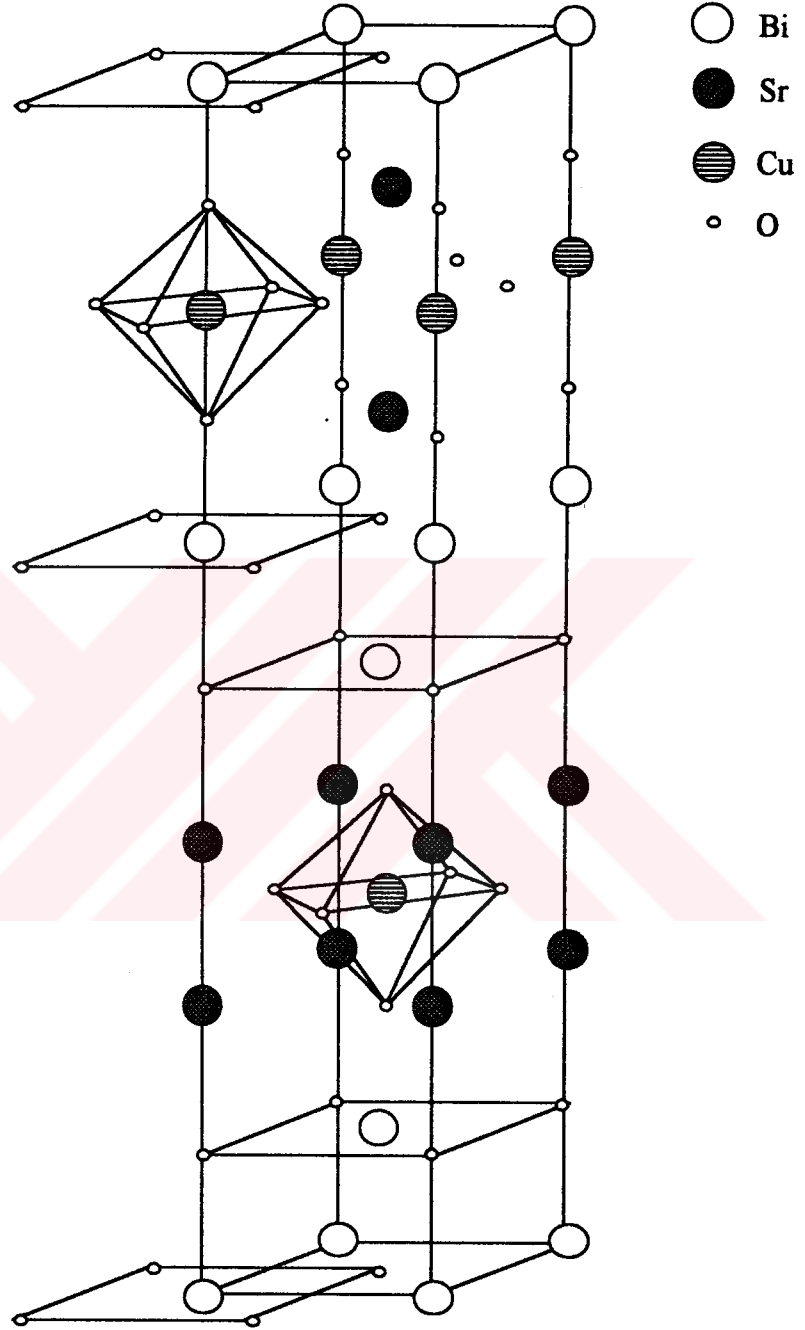
Bizmut (Bi) içeren süperiletkenler ilk defa 1987 yılında Michel ve arkadaşları [19] tarafından kritik geçiş sıcaklığı 22 K ve başlangıç kompozisyonu $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$ olan numunede bulundu. Kalsiyum (Ca) içeren bizmutlu süperiletkenler ilk defa Maeda ve arkadaşları [4] tarafından 1988 yılında bulundu. 105 K'lik geçiş sıcaklığına sahip bu numunenin öz direnç-sıcaklık değişimi eğrisinde bir kuyruk gözlenmiş olup, öz direnç 80

K'de sıfır değerine ulaşmıştır. Bu kuyruk Takano ve arkadaşlarının [20] Bi yerine bir miktar kurşun (Pb) koymasıyla ortadan kaldırılmış ve kararlı süperiletken elde edilmiştir.

Bi içeren süperiletkenler, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1, 2$ ve 3) genel formülüne uygun olarak kristal yapılı hale gelmektedir. Burada n , CuO düzlemlerinin sayısını göstermektedir [21].

1.6.1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 'nin Kristal Yapısı

İlk kez Tarascon ve arkadaşları [21] tarafından bulunan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2201) numunesinde bir Cu-O, iki Sr-O ve iki Bi-O düzlemi vardır. Şekil 6'da görüldüğü gibi, Bi-O düzlemi tabanda, Cu-O düzlemi merkezde bulunmaktadır. Sr-O düzlemi ise Bi-O ile Cu-O düzlemi arasında yer almaktadır. Numunenin kristal yapısı, tetragonale çok yakın ortorombik yapıda olup, örgü parametreleri $a=5,140 \text{ \AA}$, $c=24,600 \text{ \AA}$ 'dur. X-ışını kırınımı deseninden karakteristik pikleri $2\theta= 7,2^\circ$ ve $21,9^\circ$ değerinde gözlenmiştir [21, 22].



Şekil 6. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 'nin kristal yapısı.

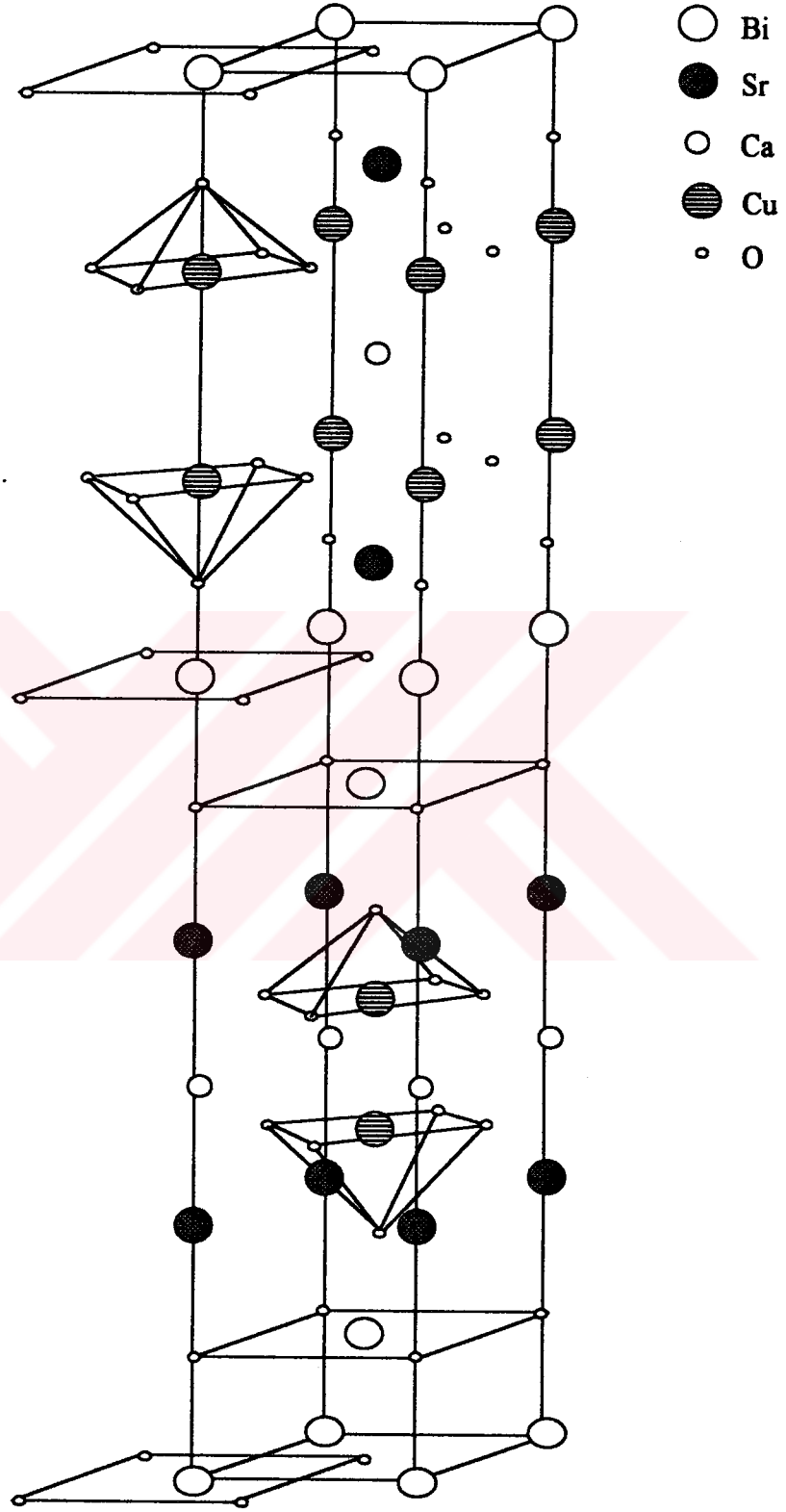
1.6.2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 'in Kristal Yapısı

Kritik sıcaklığı ~ 85 K [21, 23] olan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) numunesinde bir Ca düzlemi, iki Cu-O düzlemi vardır. Şekil 7'den görüldüğü gibi, bu Ca düzlemi, Cu-O düzlemlerinin arasında yer almaktadır. Örgü parametreleri $a=5,410$ Å, $c=30,890$ Å [23], $a=5,400$ Å, $c=30,600$ Å [24] mertebesindedir. Karakteristik pikleri $2\theta=5,7^\circ$, $23,2^\circ$ ve $27,5^\circ$ değerlerinde gözlenmiştir [25]. Cu atomu O atomlarıyla, 2201 kristal yapısında a-b düzlemi boyunca kare şeklinde bağlanırken, 2212 kristal yapısında piramit şeklinde bağlanmaktadır.

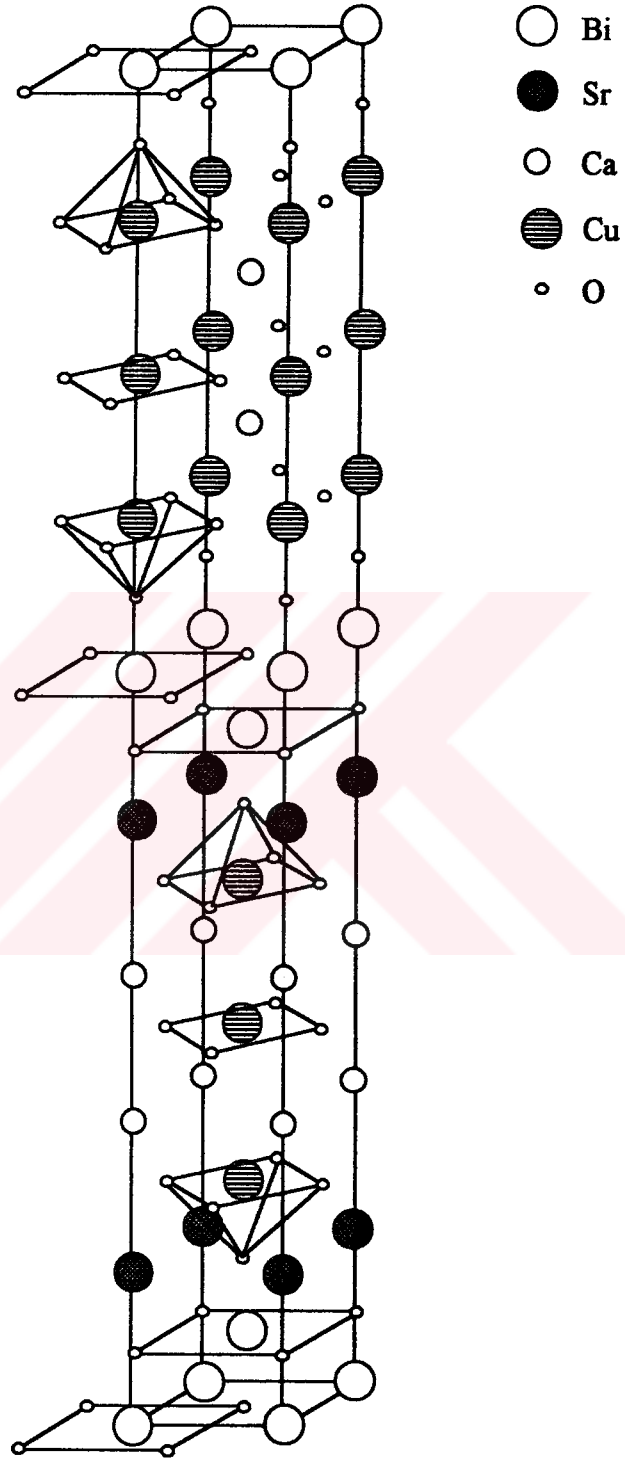
1.6.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 'nin Kristal Yapısı

110 K geçiş sıcaklığına sahip $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223) numunesinin iki Ca, üç CuO_2 düzlemi bulunmaktadır. 2212 kristal yapısına ilave birer Ca ve CuO_2 düzleminin gelmesi, c-eksenini $37,100$ Å'a yükseltmiştir [21]. Koyama ve arkadaşları da [25] örgü parametrelerini $a=b=5,396$ Å, $c=37,180$ Å olarak hesapladılar. Karakteristik pikleri $2\theta=4,7^\circ$, $23,9^\circ$ ve $33,8^\circ$ 'de bulunmaktadır. Şekil 8'de 2223 fazının kristal yapısı verilmektedir. Sr-O düzlemleri ile kenarlarında O bulunmayan Ca düzlemi arasında yer alan Cu atomları O atomlarıyla piramit yapıda bağlanmıştır. İki Ca düzlemi arasında yer alan Cu atomları ise etrafında bulunan dört O atomu ile kare şeklinde bağlanmıştır.

Şekil 6, 7 ve 8'den de görülebileceği gibi, birim hücrenin c-ekseninin yarısında $a/2$ ve $b/2$ kadarlık bir öteleme vardır.



Şekil 7. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 'in kristal yapısı.



Şekil 8. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 'nin kristal yapısı.

2.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1.Giriş

Seramik süperiletkenlerin hazırlanmasında en yaygın yöntemlerden biri katıhal tepkime yöntemidir. Bu çalışmada, katıhal tepkime yöntemi kullanıldı. Seramik süperiletken gruplar Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba-Cu-O, HgBaCaCuO'dir. Bu çalışmada, yüksek kritik sıcaklığa sahip olan $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ seramik süperiletken numuneleri kullanıldı. Katıhal tepkime yönteminin en önemli özellikleri oksitleri karıştırma ve karışımları yüksek sıcaklıklarda tutmaktır. Katıhal tepkime yönteminde ara öğütme, uzun tavlama süresi, yüksek tavlama sıcaklığı ve yavaş soğutma oranları çok önemlidir.

2.2. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ Bileşiğinin Hazırlanması:

$0.8\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.4\text{PbO} + 2\text{SrCO}_3 + 2.3\text{CaO} + 3.3\text{CuO} \rightarrow \text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10} + 2\text{CO}_2$ denkleminde başlangıç karışımı belirlendi.

$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ başlangıç karışımını hazırlamak için kullanılan kimyasal maddeler ; “Aldrich Chemical Co.” dan temin edildi.

Tablo 1. Başlangıç kompozisyonunu oluşturan bileşiklerin saflık dereceleri ve atom ağırlıkları

Bileşik	Saflık (%)	Atom Ağırlığı
Bi_2O_3	99,9	465,96
PbO	99,9	223,19
SrCO_3	98	147,63
CaO	99,9	56,08
CuO	99,9	79,54

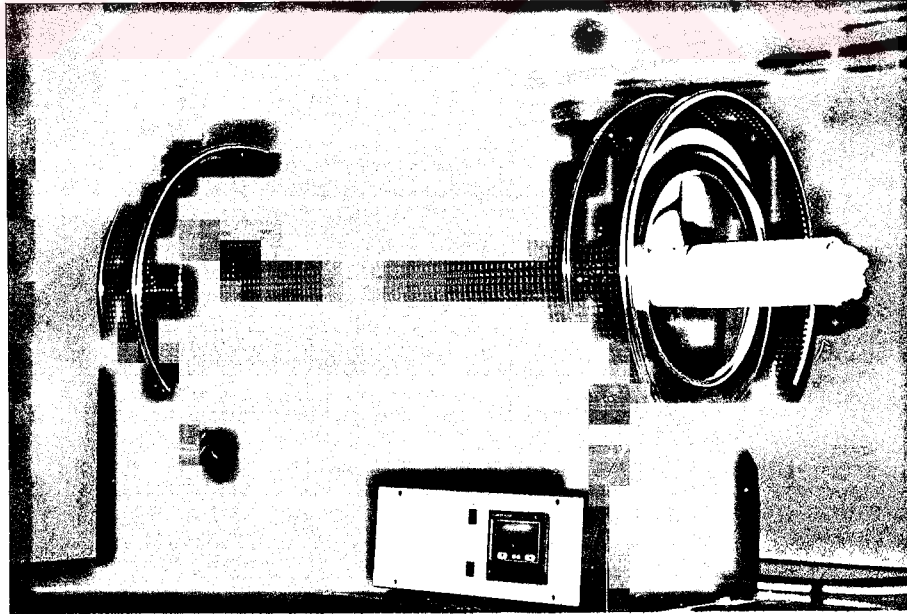
10 gr'lık numune hazırlamak için karbonat ve oksitlerden Tablo 2 belirtilen miktarlarda tartıldı:

Tablo 2. Başlangıç kompozisyonunu oluşturan bileşikler ve kullanılan miktarları.

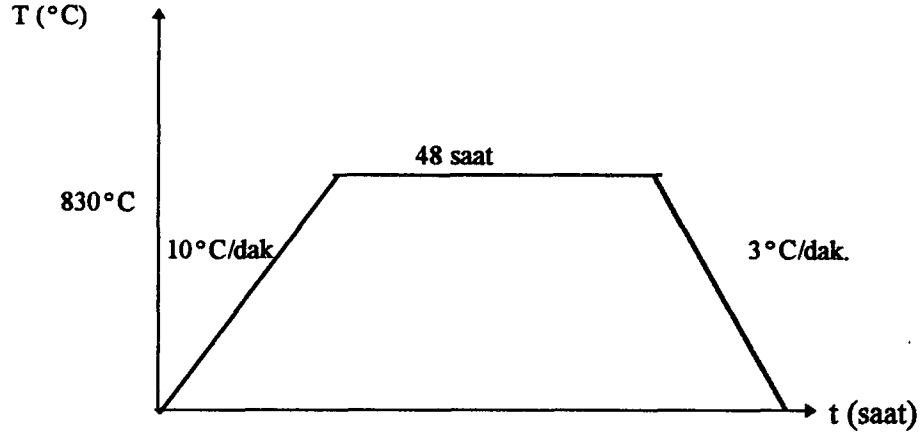
Bileşik	Kullanılan Miktar (gr)
Bi_2O_3	3,25
PbO	0,78
SrCO_3	2,57
CaO	1,12
CuO	2,28

2.2.1. Toz Karışımın Kalsinasyonu

Tartılan bu tozlar, homojen bir karışım elde etmek için, yaklaşık olarak beş saat kadar öğütüldüler. Daha sonra bu karışım, alimüna (Al_2O_3) potaya konularak, oda sıcaklığında programlanabilir fırına yerleştirildi (Şekil.9). Fırın $10^\circ\text{C}/\text{dak.}$ hızla 830°C 'ye kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 48 saat bekletildi. Daha sonra $3^\circ\text{C}/\text{dak.}$ hızla oda sıcaklığına kadar soğutuldu (Şekil.10). Elde edilen bileşiğin siyah bir renkte olduğu görüldü.



Şekil 9. Programlanabilir Euroterm 808 Kontrollü Lenton Fırın.

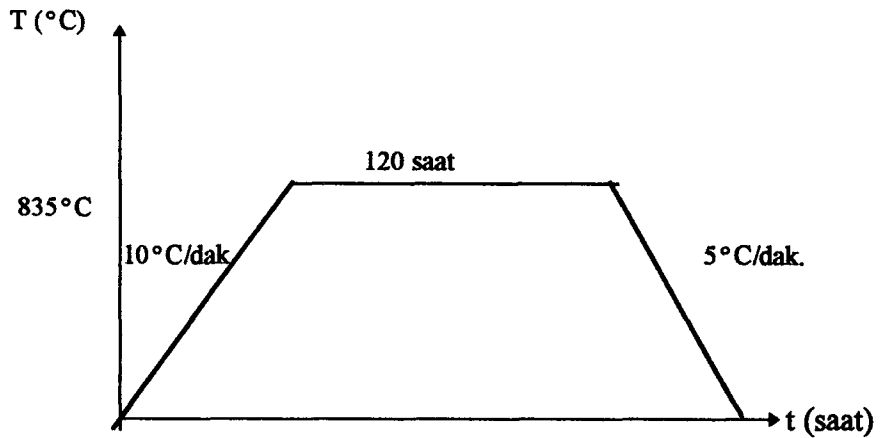


Şekil 10. Toz karışımının kalsinasyon işlemi

2.2.2. Tabletlerin Sinterlenmesi

Kalsinasyon işleminden sonra başlangıç malzemesi, yaklaşık olarak 4 saat daha öğütüldü. Öğütme işleminden sonra bu toz, 340 MPa basınç altında 13 mm çapında ve yaklaşık 2-2,5 mm kalınlığında tabletler haline getirildi.

Bu tabletler, oda sıcaklığındaki fırına konuldu ve 10°C/dak. hızla 835°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta yaklaşık olarak 120 saat sinterlenen bu tabletler, 5°C/dak. hızla oda sıcaklığına soğutuldu (Şekil.11). Sinterleme işleminden sonra tabletlerin siyah renkli oldukları gözlemlendi.



Şekil 11. Tabletlerin sinterlenme işlemi.

2.3. X-Işını Kırınımı Ölçümleri

835°C'de 120 saat sinterlenen $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_x$ tabletlerin x-ışını kırınım desenleri, CuK_α ışınları kullanılarak Rigaku D/Max-III C difraktometresinde $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ aralığında elde edildi. Ölçümler sırasında difraktometrenin çalışma şartları aşağıdaki gibi belirlendi:

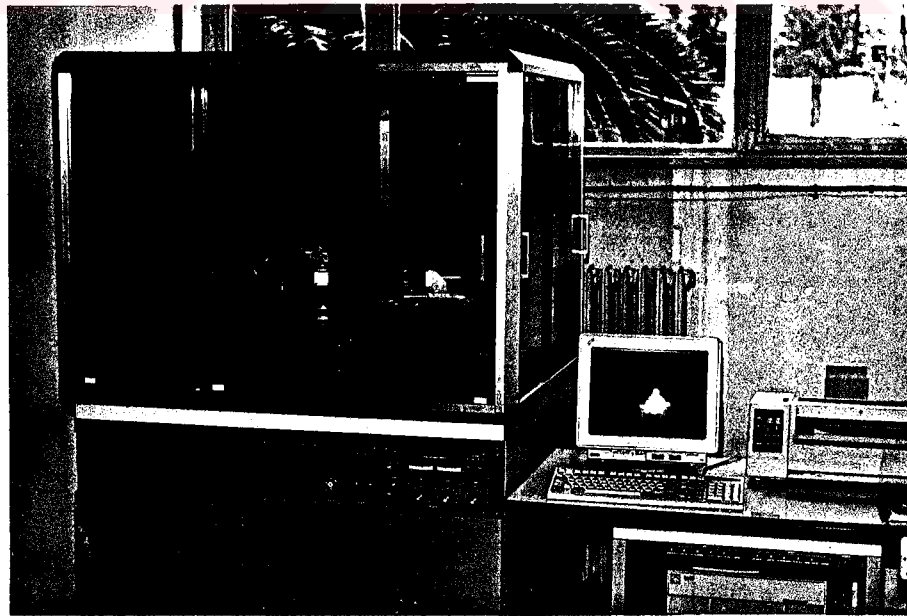
Kaynak	:	Cu hedef
Gerilim	:	40 kV
Akım	:	30 mA
Tarama hızı	:	3°/ dak.
Örnekleme aralığı	:	0,02°

Ayrıca, BiPbSrCaCuO 'un karakteristik pik bölgelerinde ($2\theta=4-6^\circ$ ve $2\theta = 28-29,5^\circ$) daha yavaş tarama hızı ile x-ışını kırınımı 0,2 °/min ile ölçüldü.

Ortorombik BiPbSrCaCuO numunelerinin örgü parametrelerini bulmak için aşağıdaki formülü kullandık:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (19)$$

Burada, d düzlemler arası uzaklık; (hkl) Miller indisleri; a,b ve c örgü parametreleridir.



Şekil 12. Rigaku D/Max-III C marka x-ışını difraktometresi.

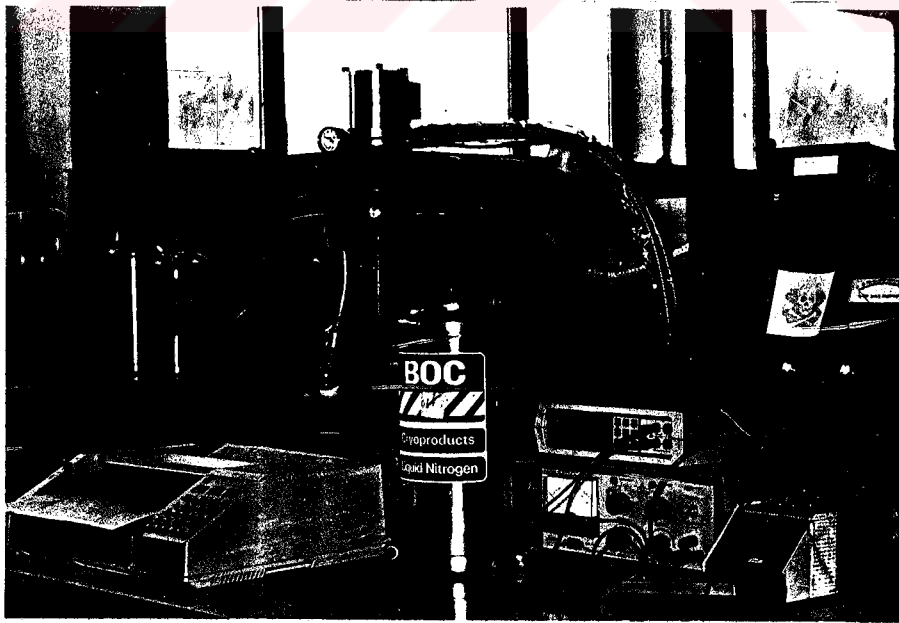
2.4. Elektriksel Özdirenç Ölçümleri

Üretilen numunelerin elektriksel özdirençleri, standart dört nokta yöntemi kullanılarak, Leybold-Heraeus marka kriyostatta (Şekil 13) 80-300 K sıcaklık aralığında yapıldı.

Dikdörtgenler prizması şeklinde kesilen numunelere, gümüş pasta kullanılarak, bakır tellerle kontak yapıldı. Ölçüm hatalarını en aza indirebilmek için, kontakların aynı hat üzerinde yer almalarına ve kontaklar arası mesafenin de eşit olmasına dikkat edildi. Numunenin özdirenci aşağıdaki formülle hesaplandı.

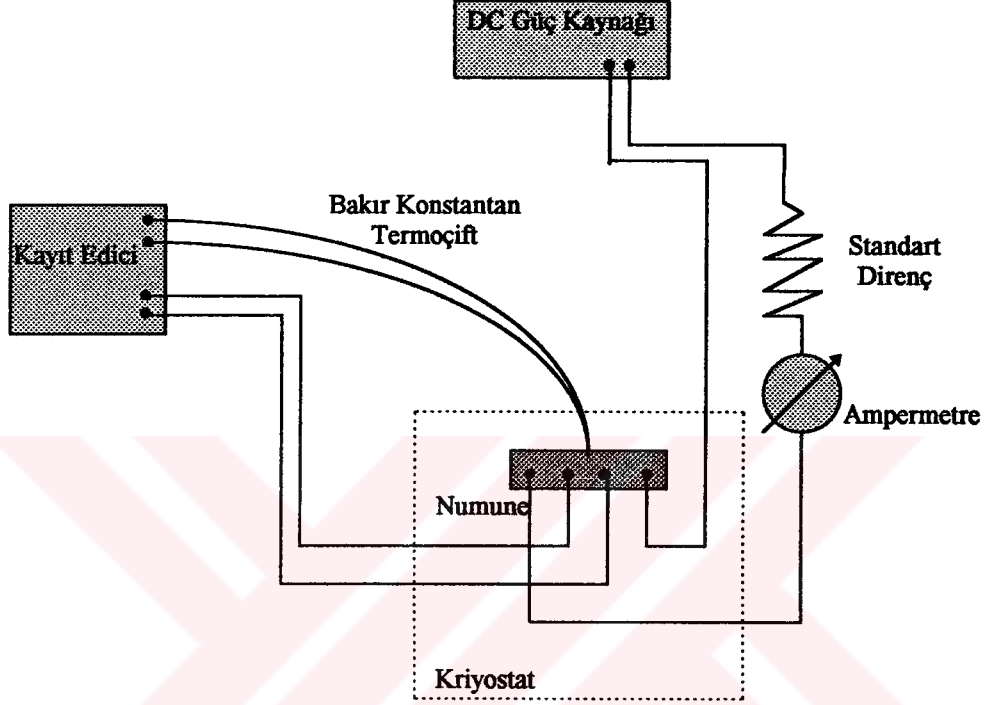
$$\rho = \frac{V}{I} \frac{A}{\ell} \quad (20)$$

Burada I numunede geçen akım, V gerilim, A numunenin kesit alanıdır ve ℓ akım kontakları arası uzaklıktır. Numune üzerindeki dış uçlardan akım gönderilerek, iç uçlardaki gerilim değişmesi gözlemlendi. Bu gerilim değişimleri, bir X-Y yazıcısına sıcaklığın fonksiyonu olarak aktarıldı ve numunelerin süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları (T_k) tespit edildi (Şekil.14).



Şekil 13. Leybold marka kapalı devre helyum kriyostatu.

Sıcaklık ölçümleri için bakır-konstantan termoçift kullanıldı. Öz direnç ölçümleri, hem soğutma ve hem de ısıtma işlemi sırasında kaydedildi. Bu deneylerde sıcaklık ölçümlerin hatası $\Delta T = \pm 0,2 \text{ K}$ 'dir.

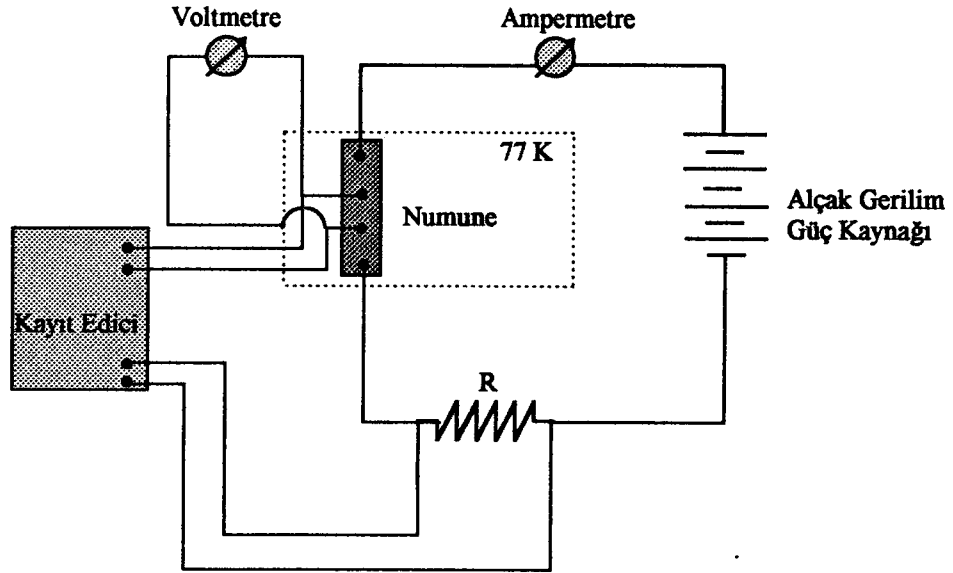


Şekil 14. Düşük sıcaklık kriyostat sisteminin şematik gösterimi.

2.5. Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri

Süperiletken numunelerin önemli parametrelerinden birisi de kritik akım yoğunluğudur (J_k). Teknolojik uygulama açısından J_k 'nin belirlenmesi önemlidir.

Kritik akım yoğunluğu ölçümleri sıvı azot sıcaklığında (77 K) dört nokta yöntemi kullanılarak yapıldı (Şekil.15). Numune süperiletken halde iken, iç uçlardan gözlenen gerilim sıfırdır. Akım, numuneyi normal hale döndürmeye yetecek kadar artırıldığında, bir gerilim gözlenir ve bu gerilime karşılık gelen akım, kritik akım (I_k) olarak adlandırılır. Kritik akım yoğunluğu (J_k), yaklaşık $5 \mu\text{V/cm}$ 'lik bir ilk voltajın görüldüğü akım-voltaj eğrilerinden elde edilen I_k kritik akım değeri ve numunenin kesit alanından faydalanarak belirlendi.



Şekil 15. Kritik akım ölçümlerinde kullanılan devrenin şeması.

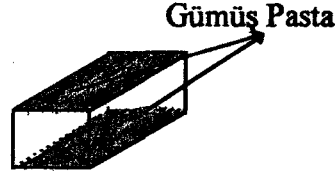
2.6. Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

Bu kısımda, üretilen numunelerin mikroyapıları hakkında bilgi edinebilmek için JEOL JSM 6400 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile numunelerin mikrografları çekildi. Elektron Mikroskobu ölçülerinden önce numunelerin yüzeyleri parlatıldı. Ölçek olarak 1000 kat büyütme alındı. Bu yolla, numunelerin yüzey yapısı, tane boyutları hakkında ve tavlamanın taneler üzerine etkisi hakkında bilgi edinildi.

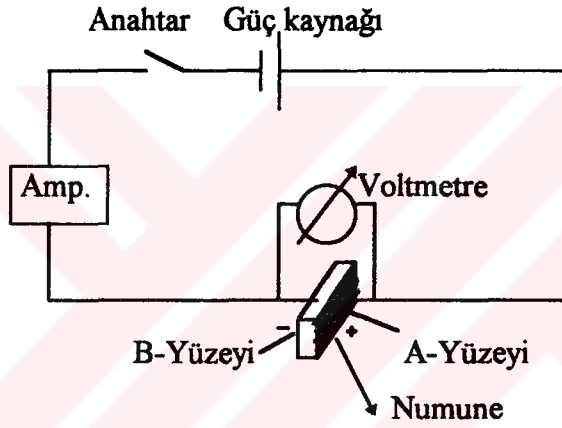
2.7. Elektrodifüzyon Ölçümleri

Elektrodifüzyon deneylerini yapmak için numunenin iki paralel yüzeylerine ince tabakalı gümüş pasta sürüldü (Şekil 16). Gümüş pasta sürülen numune, şekil 17'deki düzeneğe konuldu. Numune düzeneğin elektrotları arasına sıkıştırıldı ve numuneden doğru akım geçirildi. Numunenin anoda (elektropozitif) yakın yüzeyine A-yüzeyi ve katoda (elektronegatif) yakın yüzeyine de B-yüzeyi denildi. Numuneler oda sıcaklığında 3-8 gün arasında elektrodifüzyon işlemine tabi tutuldu. Numuneden geçen akım yoğunluğu ($J=5-15 \text{ A/cm}^2$) ve elektrik alan şiddeti ($0.8-1.2 \text{ kV/m}$) düzenekteki ampermetre ve voltmetre ile ölçülerek hesaplandı.

Elektrodifüzyondan sonra numunenin A ve B yüzelerindeki gümüş tabakası çıkarıldı, sonra bu yüzelerde x-ışınları kırınımı, taramalı elektron mikroskobu analizleri, kritik sıcaklık, kritik akım yoğunluğu ve x-ışını floresans ölçümleri yapıldı.



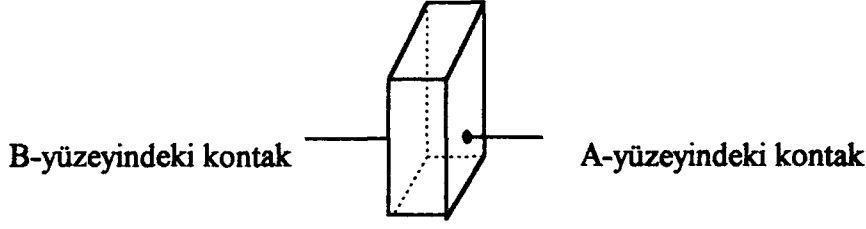
Şekil 16. Gümüş pasta sürülmüş numune.



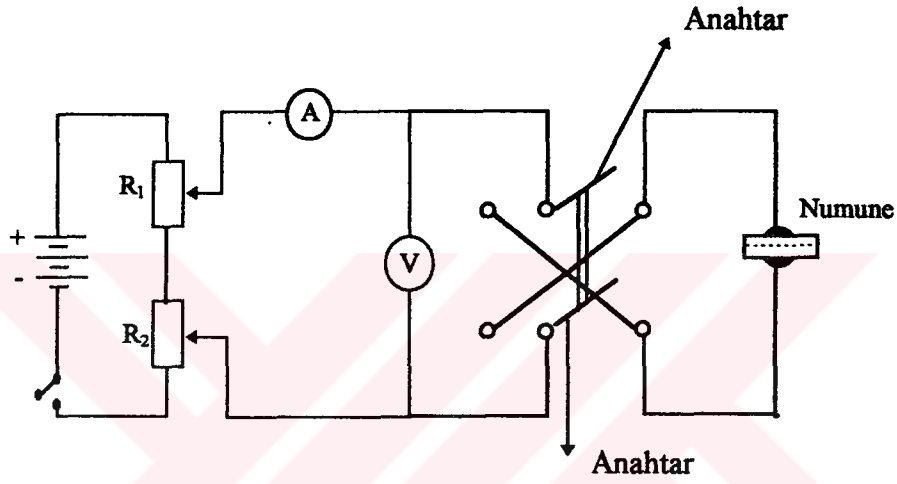
Şekil 17. Numunenin elektrodifüzyon için konulduğu sistemin şematik gösterimi.

2.8. Akım-Voltaj Karakteristikleri

Katihal tepkime yöntemiyle üretilen saf numuneye gümüş pasta sürüldü. Daha sonra numunenin yüzeyleri belli olsun diye bir kenarı zımparalandı ve zımparalanan yüzeye A-yüzeyi diğer yüzeye ise B-yüzeyi denildi. A ve B yüzelerine kontak yapıldı (Şekil 18). A ve B-yüzelerine kontak yapılan numune şekil 19'daki düzeneğe konuldu ve saf numunenin akım-voltaj karakteristiği ölçüldü.



Şekil 18. Akım - Voltaj için kontak yapılmış numune.



Şekil 19. Akım-Voltaj karakteristiğinde kullanılan devrenin şekli.

Akım-voltaj karakteristiği ölçülen numune, daha sonra elektrodifüzyon için şekil 17'deki düzeneğe konuldu. Yaklaşık 120 saat ve 1200 mA geçirildi. Düzenekten çıkarılan numuneye yukarıdaki gibi tekrar kontak yapıldı ve akım-voltaj karakteristiği ölçüldü.

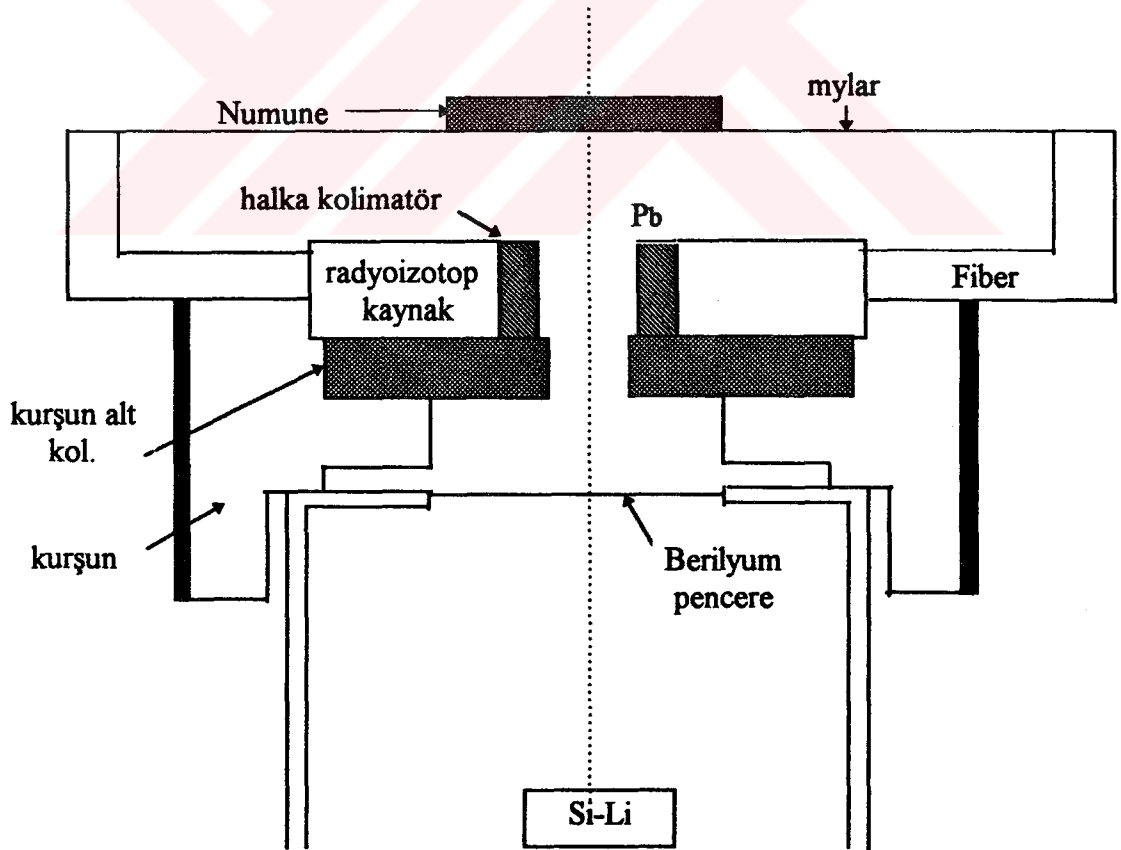
2.9. X-Işınları Floresans Yöntemiyle Gümüşün Konsantrasyon Dağılımının İncelenmesi

X-ışınları floresans tekniği, yayınlanan karakteristik x-ışınının dalga boyu veya enerjisinin ölçülmesiyle element hakkında bilgi verir [26]. Bu metod, önce, yayınlanmış karakteristik çizginin enerjisinin veya dalga boyunun ölçülmesiyle verilen bir elementin nitel (kalitatif) tayinin yapılmasını sağlar ve sonra bu çizginin şiddetinin ölçülmesiyle elementel konsantrasyon tayin edilebilir (kantitatif analiz).

Karakteristik x-ışınları, madde içerisindeki bir elementin herhangi bir atomunun klasik manada iç yörünge elektronlarının uyarılması sonucunda oluşur. Bu uyarma

sonucunda iç tabakaların herhangi birisinde meydana gelen boşluğun, diğer üst tabakalardaki elektronlardan biri tarafından doldurulması esnasında karakteristik x-ışını yayınlanır. Herhangi bir numuneden, herhangi bir uyarma yoluyla elde edilen bu ışınların enerjilerinin ölçülmesiyle, numune içerisindeki elementlerin tayini yapılır. Bu ışınların şiddetinin ölçülmesiyle de numune içerisindeki konsantrasyonları belirlenebilir.

Elektrodifüzyondan sonra Ag atomlarının konsantrasyonunun numunede dağılımı (A-yüzey ve B-yüzey tarafındaki) x-ışını floresans yöntemiyle ölçüldü. BiPbSrCaCuO numunenin yüzeyinden ince filmler (10-15 μm kalınlığında) çıkarıldı. Her film çıkarmadan önce ve sonra, numuneden çıkan karakteristik x-ışınları şekil 20'deki düzenekte sayılarak 59,5 keV'de Ag'ün K_{α} pikinin şiddetinde meydana gelen değişim ölçüldü. Her sayımda Ag K_{α} pikinin net alanı ölçü zamanına bölünerek normalizasyon yapıldı. Ag kalibrasyon verileri kullanılarak numuneden çıkarılan filmlerin içindeki Ag konsantrasyonunun hesabı yapıldı. Bu hesapların esasında gümüş atomların konsantrasyonunun dağılımı numunenin A- ve B-yüzeyleri tarafında incelendi.



Şekil 20. X-ışınları floresans analiz sisteminin şematik gösterimi.

3. BULGULAR

3.1. Giriş

Bu bölümde, katıhal tepkimesi yöntemiyle üretilen saf $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2,3}\text{Cu}_{3,3}\text{O}_{10}$ ve elektrodifüzyon yoluyla Ag difüz edilmiş $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2,3}\text{Cu}_{3,3}\text{O}_{10}$ süperiletken numunelerin; x-ışınları kırınım desenleri, kritik geçiş sıcaklığı, kritik akım yoğunluğu, akım-voltaj karakteristikleri, x-ışını floresans yöntemi ölçümleri ve numunelerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu yardımıyla incelendi.

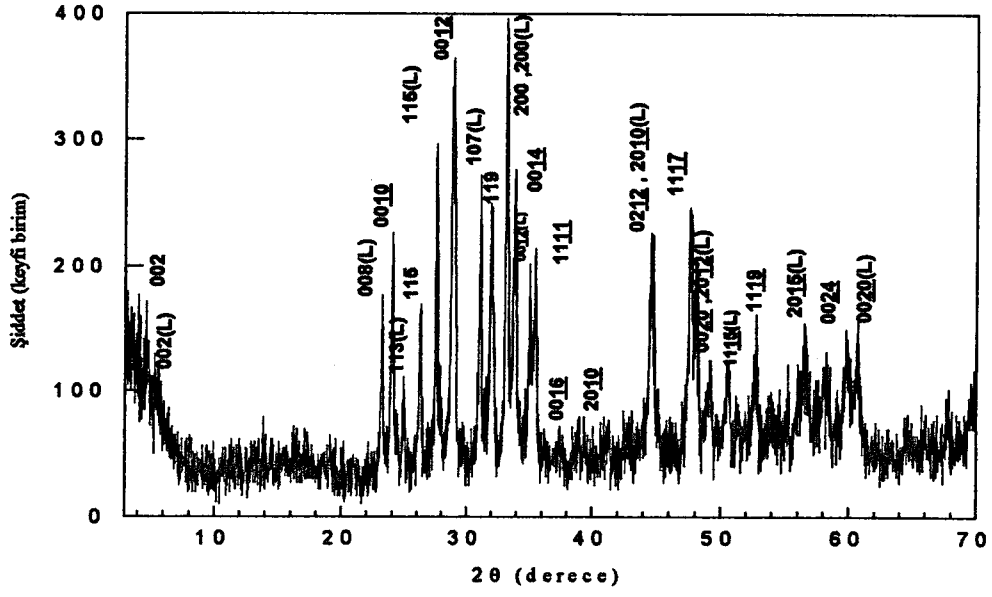
3.2. X-Işınları Kırınım Desenlerinin İncelenmesi

Alışılmış katıhal tepkime yöntemiyle üretilmiş olan $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2,3}\text{Cu}_{3,3}\text{O}_{10}$ süperiletken numune 835 °C'de 120 saat tavlandıktan sonra x-ışınları kırınım desenleri $2\theta = 3-70^\circ$ arasında elde edildi.

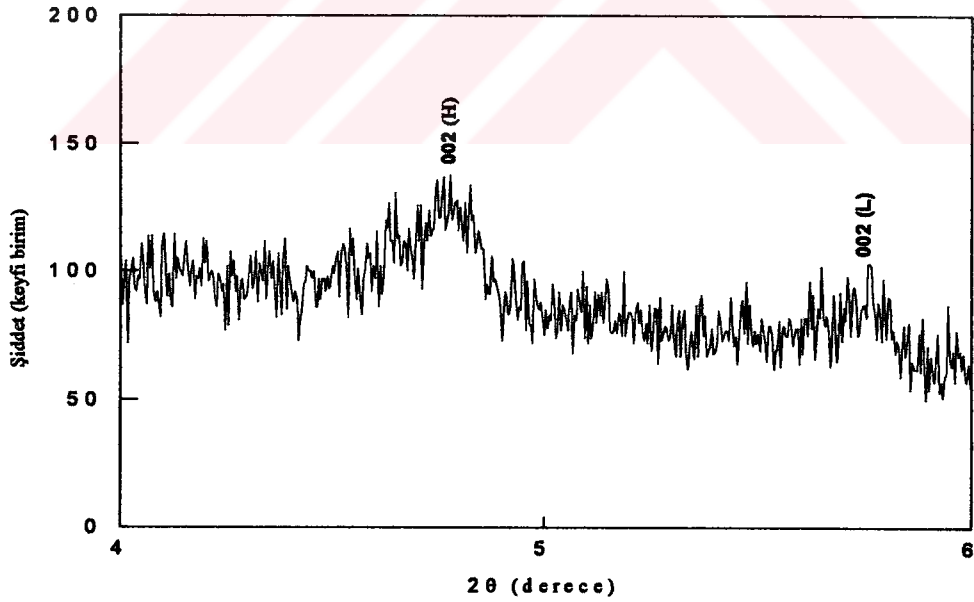
Şekil 21a' da görüldüğü gibi saf numunenin tek fazlı olmayıp, hem yüksek sıcaklık fazı olan n=3 (2223 fazı) ve hem de düşük sıcaklık fazı olan n=2 fazını (2212) içerdiği gözlemlendi. Şekil 21b'de $2\theta = 4-6^\circ$ arasındaki x-ışınları kırınım deseninde hem yüksek sıcaklık fazının hem de düşük sıcaklık fazının olduğu görülmektedir. Şekil 21c'de $2\theta = 28-29.5^\circ$ arasındaki x-ışınları kırınım deseni görülmektedir. Saf numunede (2223) fazının örgü parametreleri $a = 5.402\text{Å}$, $c = 36.919\text{Å}$ ve (2212) fazı için $a = 5.402\text{Å}$, $c = 30.599\text{Å}$ olarak bulundu.

Kırınım deseninde piklerin tabanlarındaki genişlemeler yani piklerin tabanlarında çatallaşma olmaktadır, buda kristal örgüde istif kusurlarının bulunduğunu göstermektedir. Koyama ve arkadaşları [25] ürettikleri BiPbSrCaCuO numunesinin x-ışınları kırınım deseni yorumunda bu konuya işaret etmişlerdir.

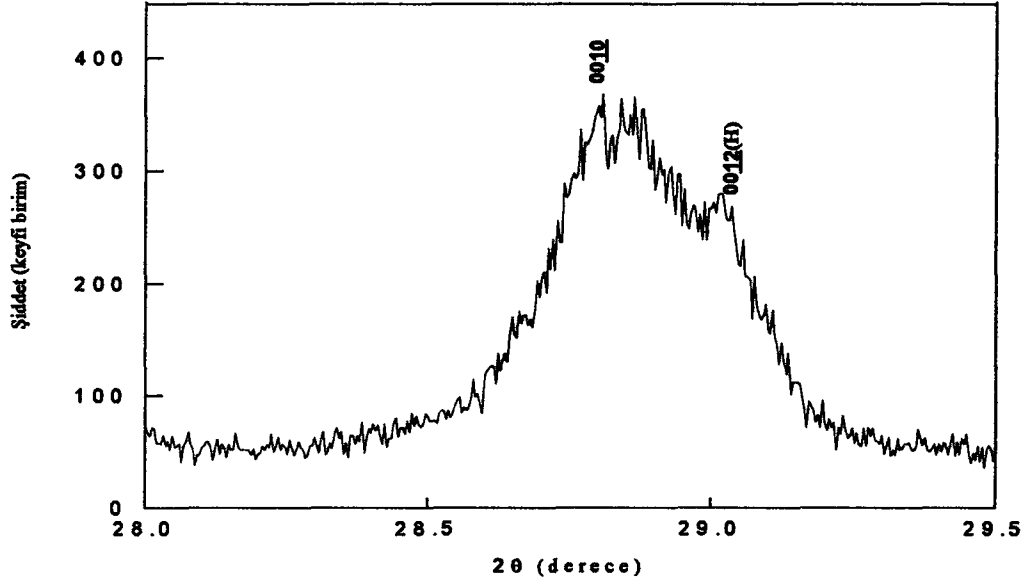
Üretilen bu numunenin Bölüm 2'de bahsedildiği gibi her iki yüzeyine gümüş pasta sürüldü. Daha sonra elektrodifüzyona tabi tutuldu ve bu işlemten sonra Ag-pastalar numunenin yüzeylerinden çıkartılarak her iki yüzeyinden ayrı ayrı x-ışınları kırınım deseni çekildi.



Şekil 21a. Saf $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin $2\theta=3-70^\circ$ aralığındaki x-ışınları kırınım deseni.



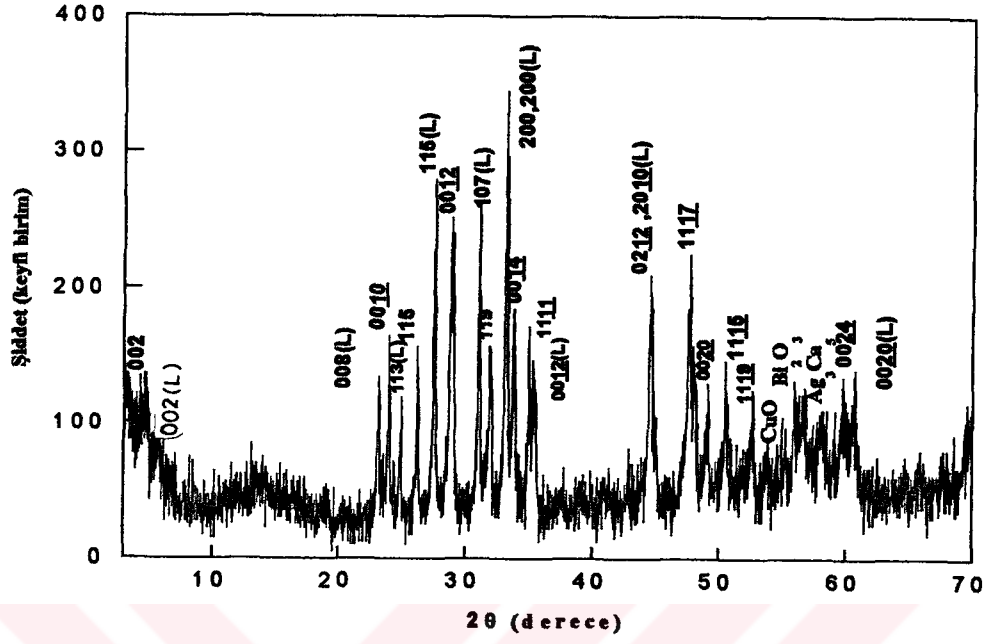
Şekil 21b. Saf $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin $2\theta=4-6^\circ$ aralığındaki x-ışınları kırınım deseni.



Şekil 21c. Saf $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin $2\theta=28-29,5^\circ$ aralığındaki x-ışınları kırınım deseni.

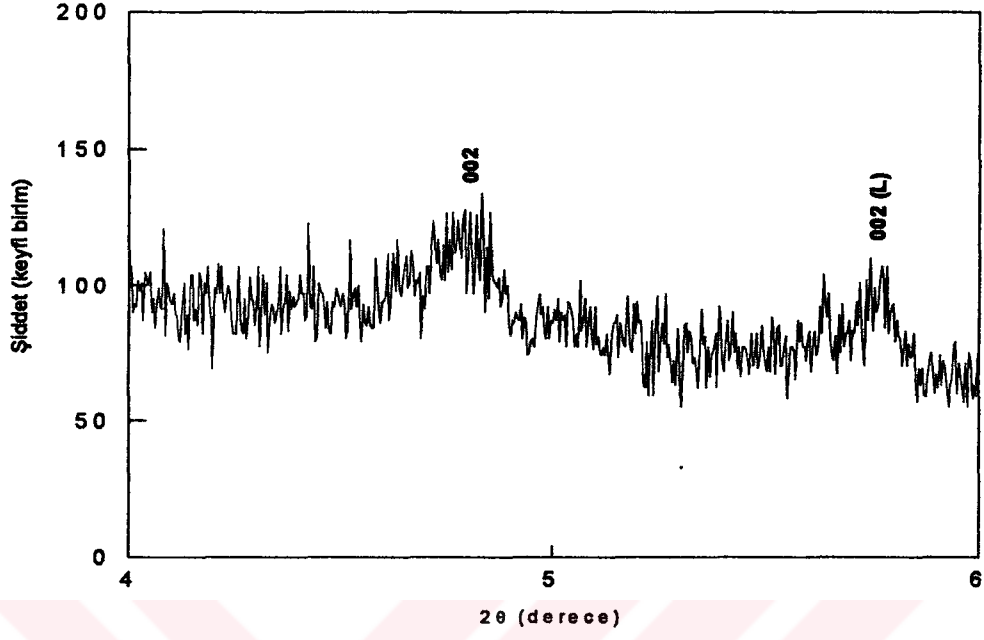
Şekil 22a, BiPbSrCaCuO numunesinin Ag elektrodifüzyonundan (oda sıcaklığında, $E=0.8\text{kV/m}$, $t=180$ saat) sonra A-yüzeyinin (anot tarafı) kırınım desenini göstermektedir.

Burada (2223) ve (2212) fazlarının pikleri görülmektedir. A-yüzeyinde (2223) ve (2212) fazlarının oranı yaklaşık olarak %50:%50'dir. Bu yüzeyde örgü parametreleri (2223) fazı için $a=5.396 \text{ \AA}$, $c=37.003 \text{ \AA}$ 'dur ve (2212) fazı için ise $a=5.402 \text{ \AA}$, $c=30.702 \text{ \AA}$ olarak ölçüldü. A-yüzeyinde, ilave olarak CuO (53.820°), Bi_2O_3 (56.2) ve Ag_3Ca_5 (58.460°) fazların da pikleri bulundu.

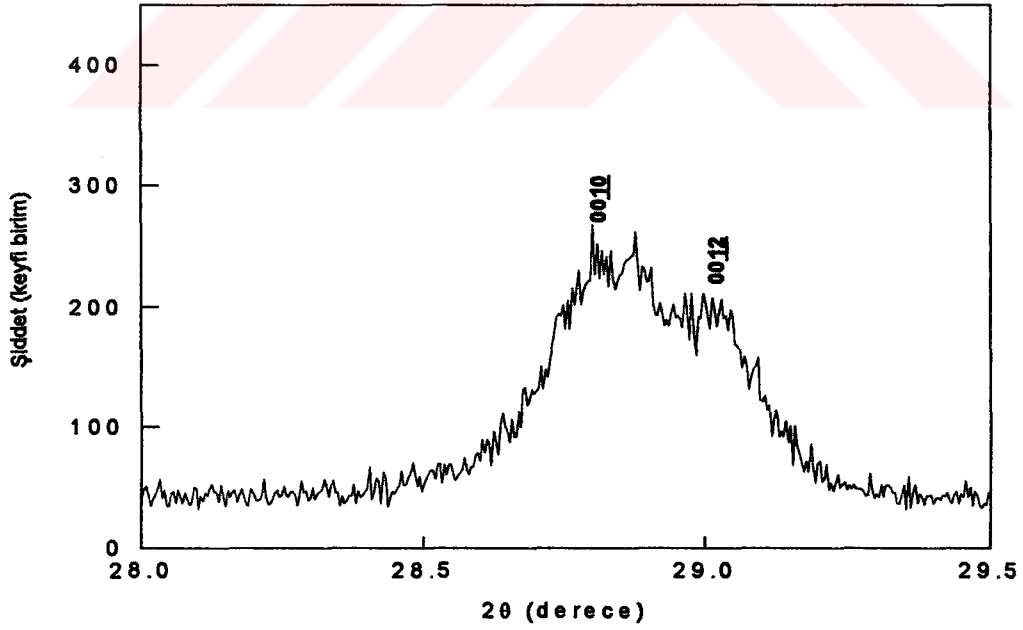


Şekil 22a. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin anot tarafı A-yüzeyinin $2\theta=3-70^\circ$ aralığındaki x-ışınları kırınım deseni.

Şekil 22b'de $2\theta=4-6^\circ$ arasındaki A-yüzeyinin x-ışınları kırınım deseninde hem yüksek sıcaklık fazının ($2\theta = 4.7^\circ$) hem de düşük sıcaklık fazının ($2\theta = 5.7^\circ$) olduğu görülmektedir. Şekil 22c'de $2\theta=28-29.5^\circ$ arasındaki A-yüzeyinin x-ışınları kırınım deseni görülmektedir.



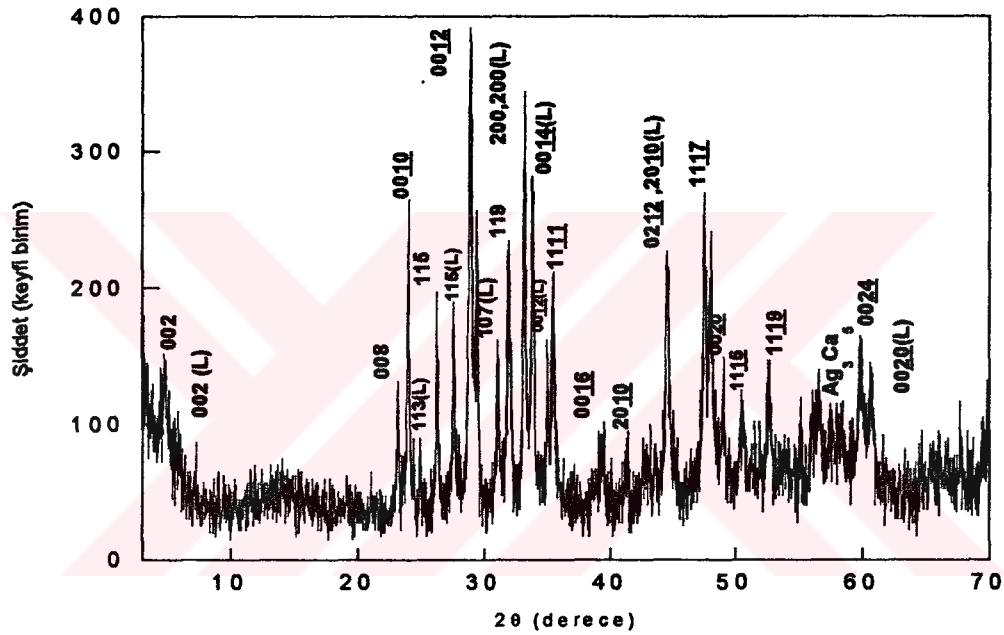
Şekil 22b. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin anot tarafı A-yüzeyinin $2\theta=4-6^\circ$ aralığındaki x-ışınları kırınım deseni.



Şekil 22c. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin anot tarafı A-yüzeyinin $2\theta=28-29,5^\circ$ aralığındaki x-ışınları kırınım deseni.

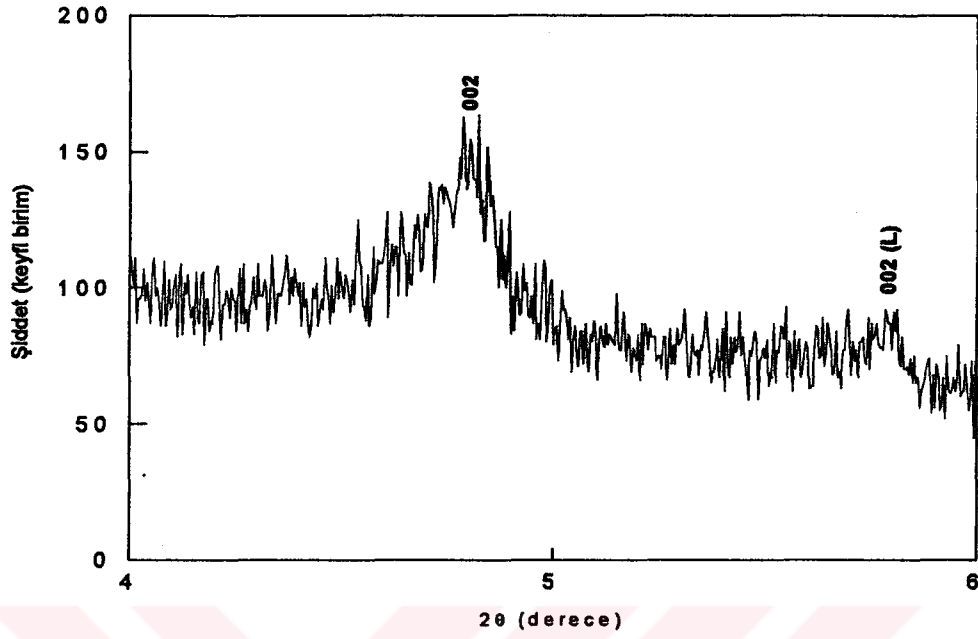
Şekil 23a, $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin elektrodifüzyon işleminden (oda sıcaklığında, $E=0.8$ kV/m, $t=180$ saat) sonra B-yüzeyinin (katot) gümüş pasta temizlendikten sonraki x-ışınları kırınım desenini göstermektedir.

Bu numunede 2223 fazına ait piklerin şiddetleri ortalama olarak 2212 fazına ait piklerin şiddetinden daha büyük olduğu gözlemlendi, (2223) ve (2212) fazlarının oranı sırasıyla %60:%40 olarak hesaplandı. B-yüzeyinde Ag_3Ca_5 ($2\theta=58.460^\circ$) fazının da piki görülmektedir.

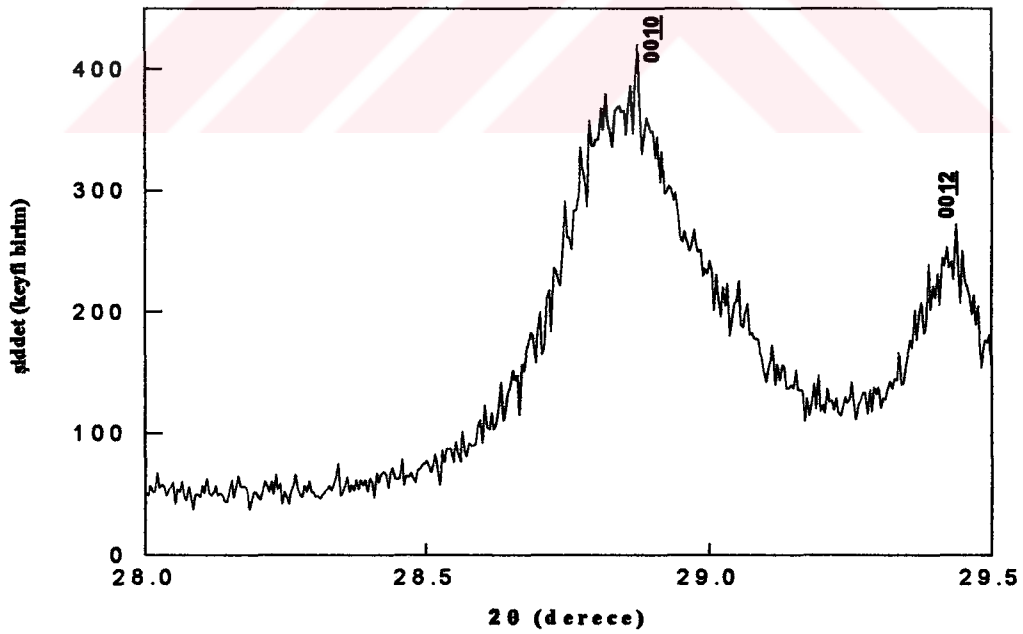


Şekil 23a. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin katot tarafı $2\theta=3-70^\circ$ aralığındaki x-ışınları kırınım deseni.

Şekil 23b'de $2\theta=4-6^\circ$ arasındaki B-yüzeyinin x-ışınları kırınım deseninde hem yüksek sıcaklık fazının ($2\theta=4.7^\circ$) hem de düşük sıcaklık fazının ($2\theta=5.7^\circ$) olduğu görülmektedir. Şekil 23c'de $2\theta=28-29.5^\circ$ arasındaki x-ışınları kırınım deseni görülmektedir.



Şekil 23b. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin katot tarafı B-yüzeyinin $2\theta=4-6^\circ$ aralığındaki x-ışınları kırınım deseni.



Şekil 23c. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin katot tarafı B-yüzeyinin $2\theta=28-29,5^\circ$ aralığındaki x-ışınları kırınım deseni.

B-yüzeyinde örgü parametreleri (2223) fazı için $a=5.402 \text{ \AA}$, $c=36.906 \text{ \AA}$ ve (2212) fazı için $a=5.402 \text{ \AA}$, $c=30.559 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı.

Saf ve elektrodifüzyon yöntemiyle gümüş katkısı yapılan numunenin A ve B-yüzeylerindeki örgü parametreleri Tablo 3'de gösterilmektedir.

Tablo 3. Numunelerin örgü parametreleri

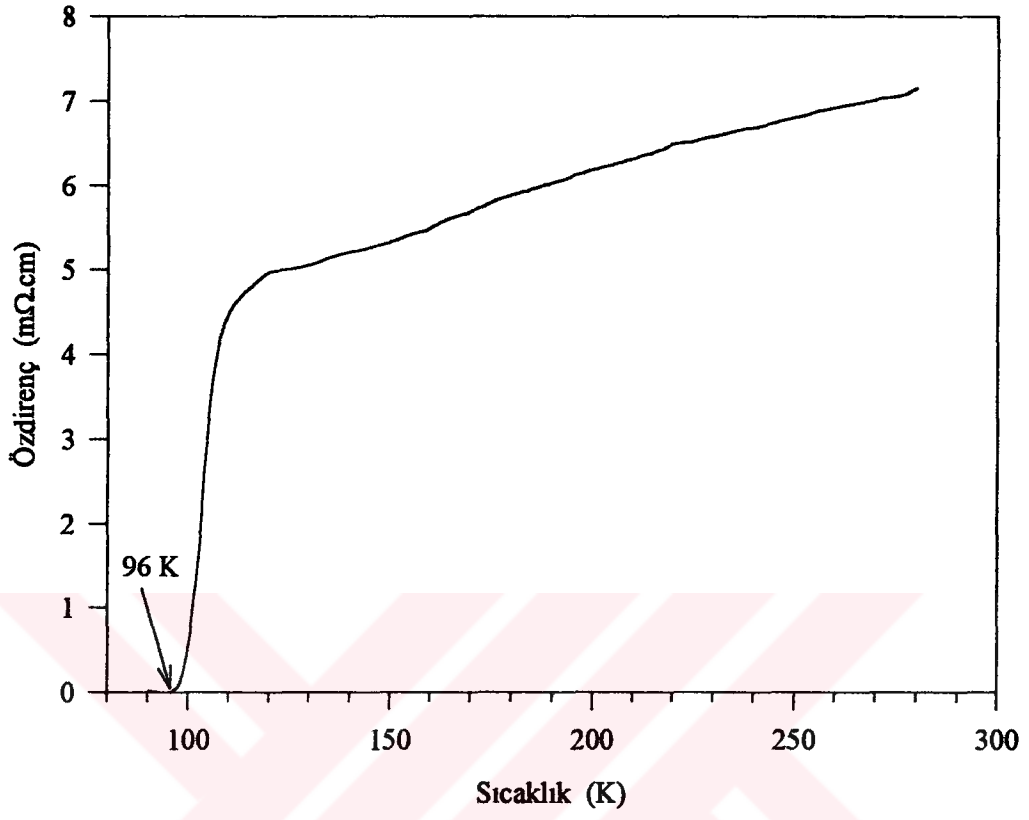
Parametre $c(\text{\AA})$	Saf Numune		Ag-doping yapılmış numune			
			A-yüzeyi		B-yüzeyi	
	(2223)	(2212)	(2223)	(2212)	(2223)	(2212)
c	36,919	30,599	37,003	30,702	36,906	30,559

A ve B yüzeylerinin x-ışınları kırınım desenleri (şekil 22 ve şekil 23) karşılaştırıldığında aşağıdaki farklar görülmektedir:

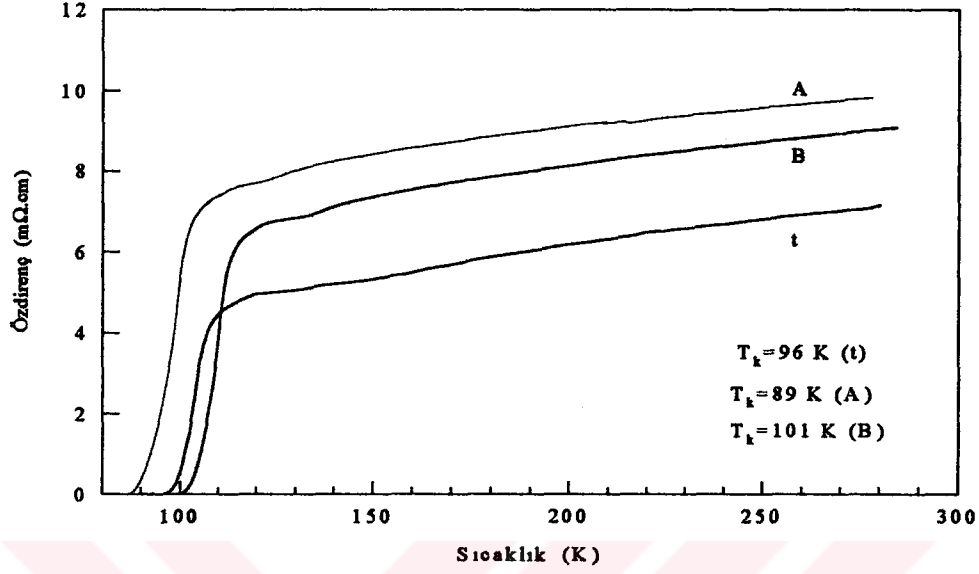
1. (2223) fazı için (00 ℓ) piklerinin şiddeti B-yüzeyinde, A-yüzeyindeki aynı piklerin şiddetinden daha büyüktür.
2. B-yüzeyinde (2223) ve (2212) fazlarının oranı (%60:%40), A-yüzeyindeki (2223) ve (2212) fazları oranından (%50:%50) daha büyüktür.
3. (2223) ve (2212) fazlarının örgü parametreleri B-yüzeyindeki c, örgü parametreleri A-yüzeyinkinden daha küçüktür.

3.3. Elektriksel Özdirenç Ölçümleri

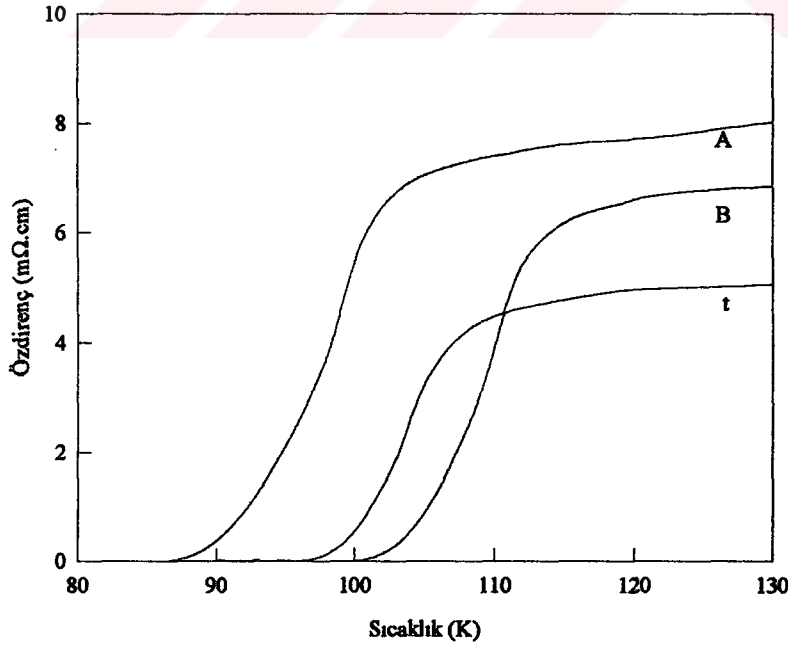
Alışılmış dört nokta yöntemi kullanılarak 80-300K aralığında yapılan elektriksel özdirenç ölçümleri şekil 24'te görülmektedir. Saf numunenin kritik geçiş sıcaklığı $T_k=96 \text{ K}$ olarak gözlemlendi. Özdirenç yaklaşık 110 K'den itibaren düşmeye başlayarak, yaklaşık 96 K'de (T_k^0) sıfır olmuştur. Bu numunenin oda sıcaklığındaki özdirenci yaklaşık 7 m Ω .cm. olarak ölçüldü. Bu numunenin yüzeylerine yukarıda bahsettiğimiz gibi gümüş pasta sürüp elektrodifüzyon işlemine tabi tutulduktan sonra (oda sıcaklığında, $E=1,7 \text{ kV/m}$, $t=77 \text{ saat}$), yapılan elektriksel özdirenç ölçümlerinde T_k^0 'ın A-yüzeyi için 89 K ve B-yüzeyi için de 101 K olduğu görüldü. Normal hal özdirençlerinin elektrodifüzyon işleminden sonra bir miktar arttığı ve oda sıcaklığında A-yüzeyi için 10m Ω .cm. ve B-yüzeyi için de 9 m Ω .cm olduğu görüldü (şekil 25 ve 26). Bu ölçüler de gösteriyor ki elektrodifüzyondan sonra kritik geçiş sıcaklığı (T_k), A-yüzeyinde küçülmüş ve B-yüzeyinde T_k artmıştır.



Şekil 24. Saf $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin sıcaklığın fonksiyonu olarak özdirençle değişimi.



Şekil 25. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin elektrodifüzyondan önce (t), $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin A-yüzeyinin (A) ve B-yüzeyinin (B) sıcaklığın fonksiyonu olarak özdirenşin değişimi ($T = 80\text{-}300 \text{ K}$).

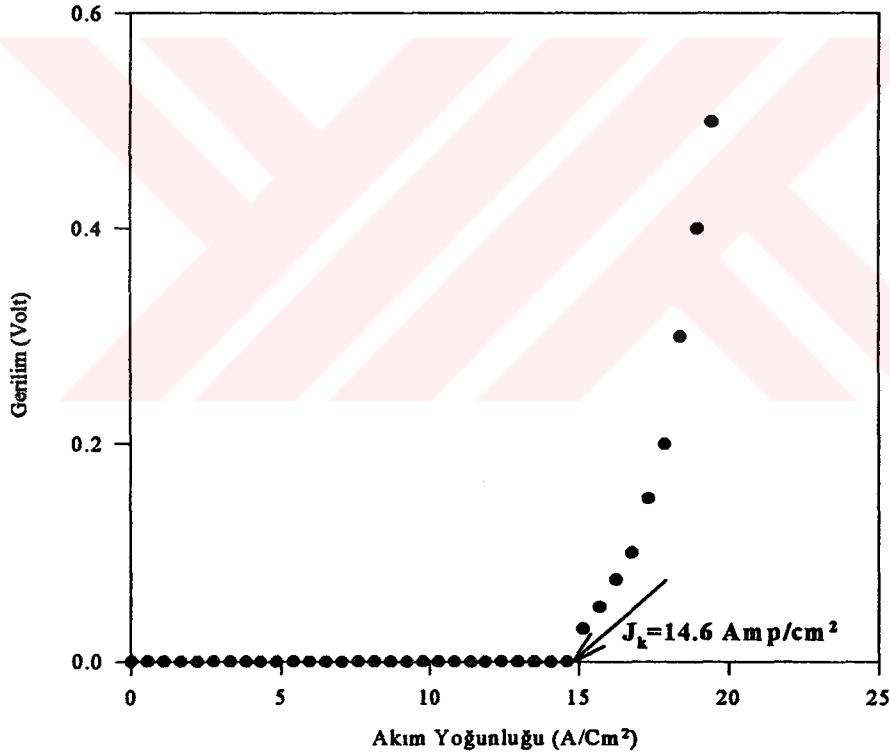


Şekil 26. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin elektrodifüzyondan önce (t), $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin A-yüzeyinin (A) ve B-yüzeyinin (B) sıcaklığın fonksiyonu olarak özdirenşin değişimi ($T = 80\text{-}130 \text{ K}$).

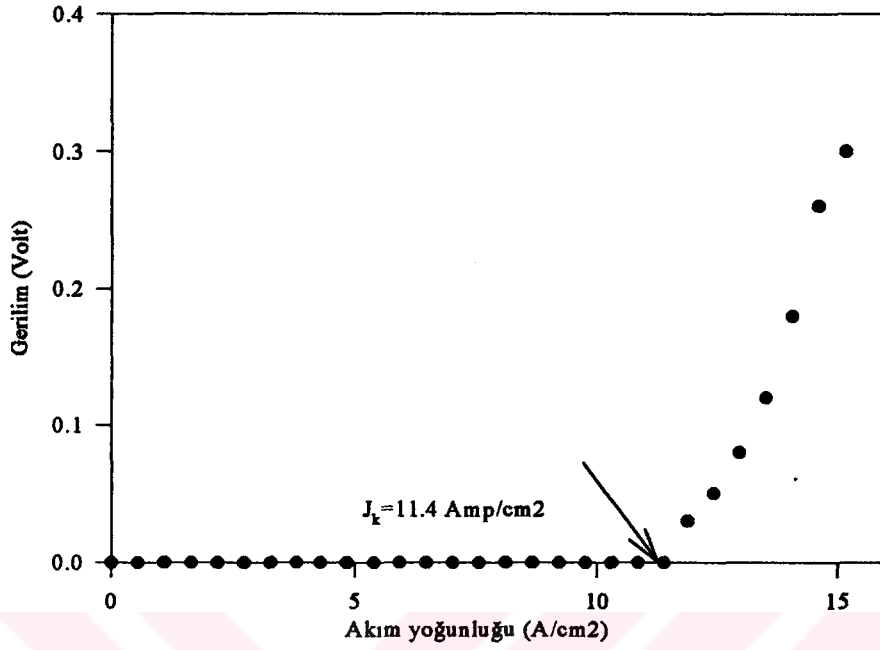
3.4. Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri

835 °C'de 120 saat sinterlenen numune elektrodifüzyon için şekil 19'daki düzeneğe konuldu. Bu düzenekte numunenin üzerinde 166 saat ve ortalama 1,15A akım geçirildi.

Yukarıda bahsedilen numunenin kritik akım yoğunluğu standart dört nokta yöntemiyle sıvı azot sıcaklığında (77 K) ölçüldü. Üzerinden ortalama 1,15A akım geçirilen numunenin A-yüzünün (anot tarafı) kritik akım yoğunluğu (J_k) 14,6 A/cm² (Şekil 27) ve B-yüzünün (katot tarafı) kritik akım yoğunluğu (J_k) 11,4 A/cm² (Şekil 28) olarak bulundu. Bu sonuçlardan da anlaşılıyor ki, gümüş elektrodifüzyonunun A ve B-yüzeyindeki kritik akım yoğunluğuna etkisi küçüktür.



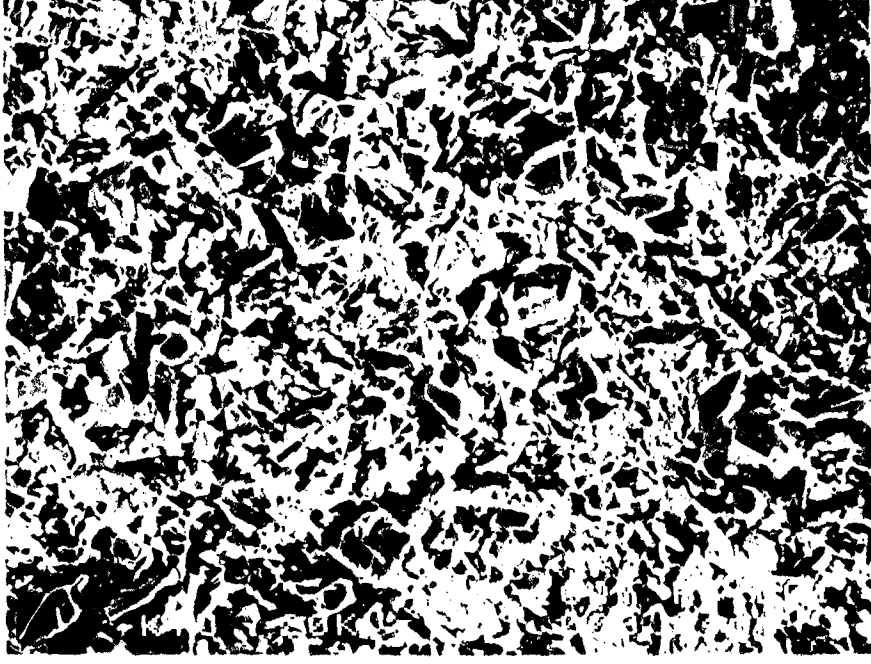
Şekil 27. Elektrodifüzyona uğramış numunenin A-yüzeyinin kritik akım yoğunluğu.



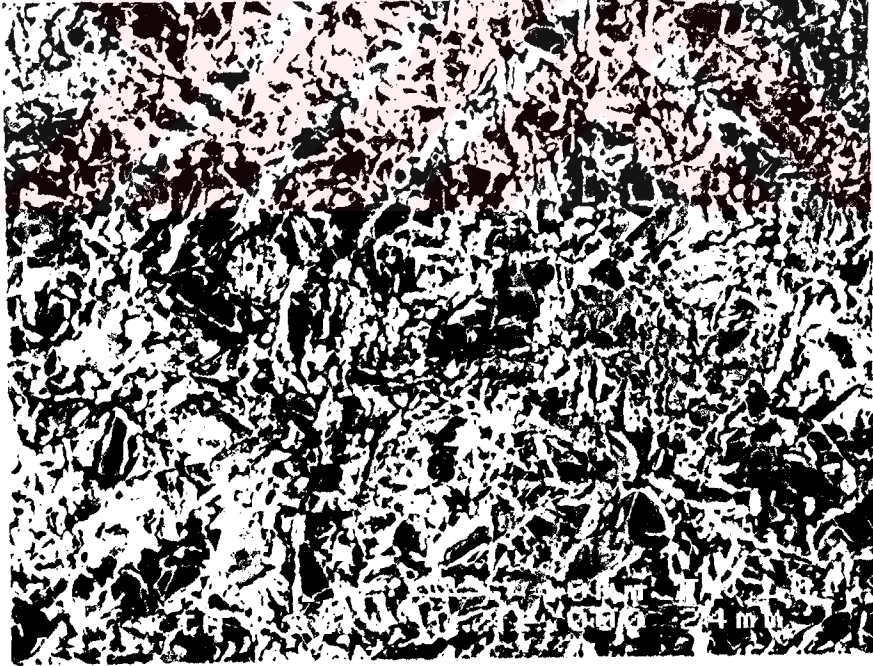
Şekil 28. Elektrodifüzyona uğramış numunenin B-yüzeyinin kritik akım yoğunluğu.

3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Alışılmış katıhal tepkime yöntemiyle üretilen $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin, 1 cm'lik ölçeği 10 μm olacak şekilde (1000 kez büyütme) çekilen SEM mikrografi şekil 29'da görülmektedir. Numunede hem yapraksı hem de çubuksu (iğnems) tanelerin varlığı dikkat çekmektedir. Taneler arasında nispeten fazla olmayan boşluklar mevcuttur. Ortalama tane büyüklüğünün 5-7 μm mertebesinde olduğu belirlendi. Numunenin A ve B-yüzeylerinin mikrografisindeki görüntüde tanelerin çoğunlukla iğnems yapıda oldukları görülmektedir.



(a) A-yüzeyi.



(b) B-yüzeyi.

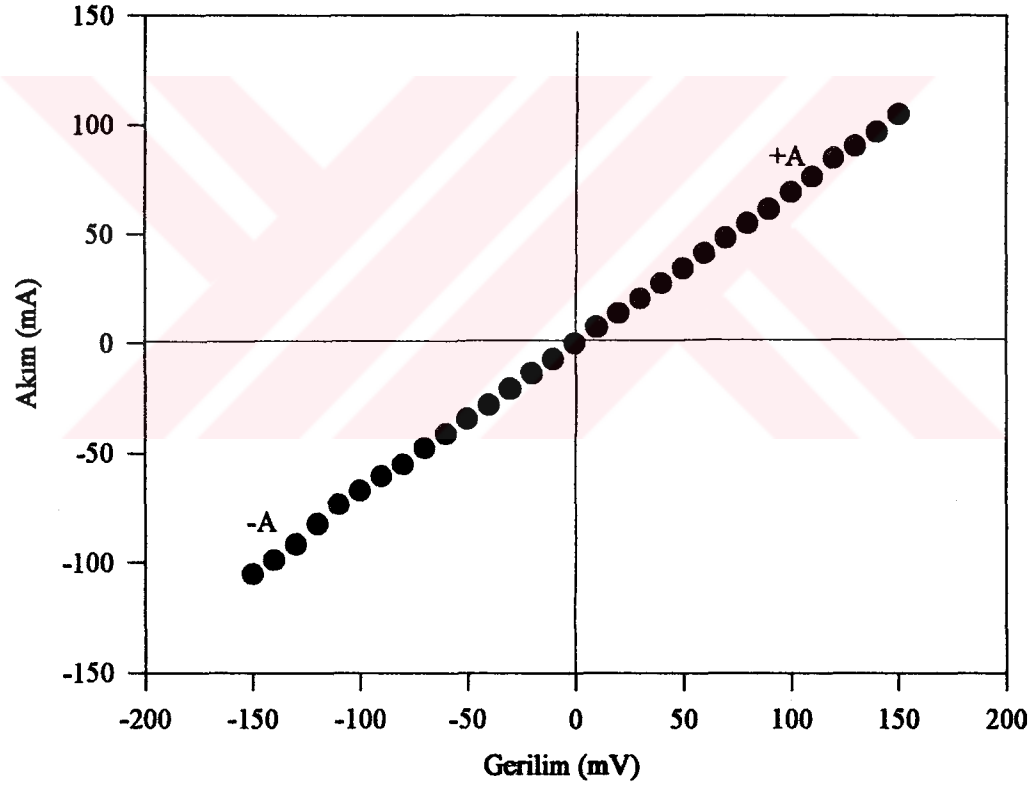
Şekil 29. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin A ve B yüzeylerinin elektron mikroskobu fotoğrafları.

3.6. Akım-Voltaj Karakteristikleri

Kathal tepkime yöntemiyle üretilen numunenin akım-voltaj karakteristiğini ölçmek için şekil 19'da görülen düzeneğe kontaktları yapılmış numune yerleştirildi. Saf olan numunenin akım-voltaj karakteristiği şekil 30'da görüldüğü gibidir.

Şekil 30'da görülen saf numunenin akım-voltaj karakteristiği grafiğinde, yönlendirilmiş akım (A-yüzeyinde) yaklaşık 110 mA ve gerilim ise yaklaşık 150-200 mV arasındadır.

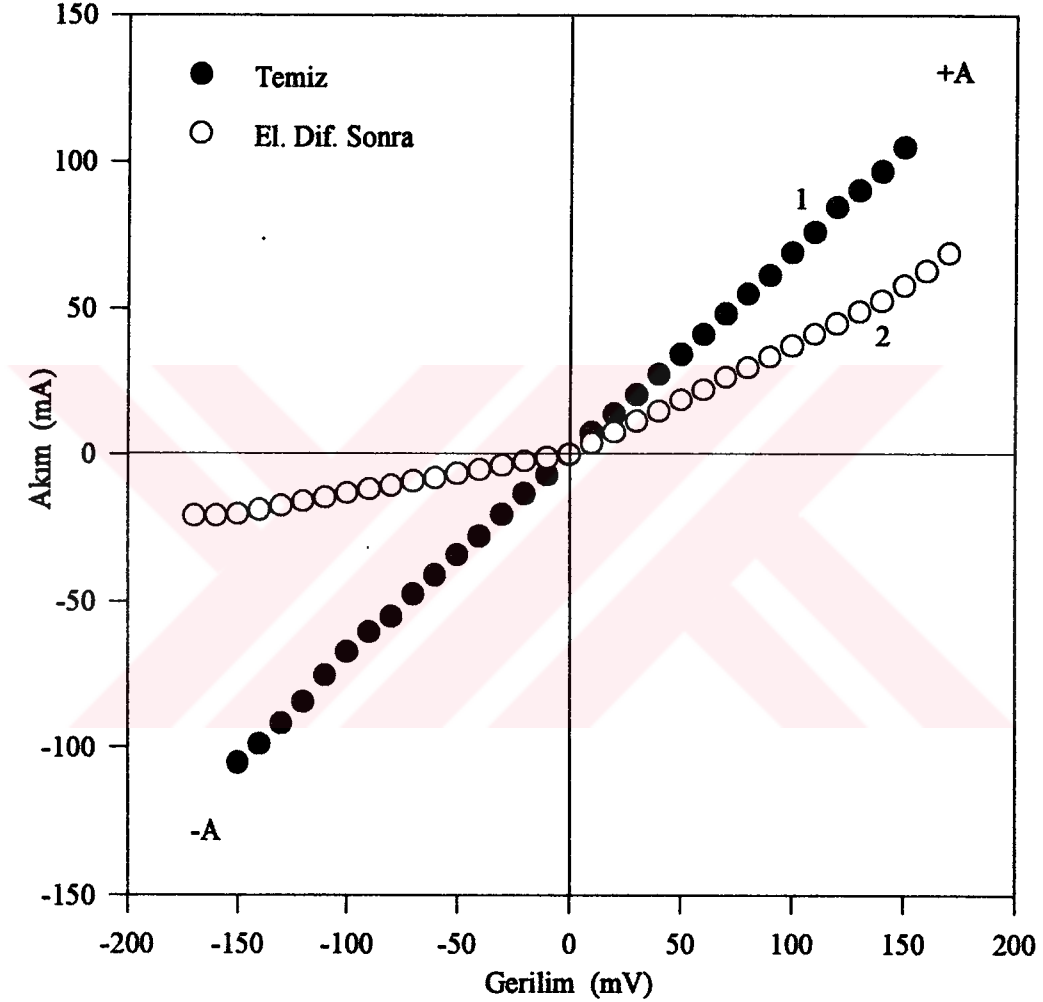
Bu numunenin elektrodifüzyondan önce akım-gerilim eğrisi omik karakter (düz çizgi) gösterdi.



Şekil 30. Ag- $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ -Ag yapısının elektrodifüzyondan önce akım-gerilim-karakteristiği (oda sıcaklığında).

Aynı numune oda sıcaklığında elektrodifüzyon için düzeneğe konuldu. Düzenekte ortalama 120 saat, 1500 mA ve numune uçları arasındaki gerilim ise 1100 mV'du. Daha sonra düzenekten çıkarılan numune yüzeyine kontak yapıldı ve akım-voltaj karakteristiğini ölçmek için şekil 19'daki düzeneğe konuldu. Elektrodifüzyon'dan sonra numunenin

akım-gerilim karakteristiğinde doğrultma karakteri oluştu. Elektrodifüzyon zamanı anot yanı ve katot yanı bölgelerinin kompozisyonlarının değişimi, şekil 31'de gösterilen diyot karakteristiği sebebi olabilir. Bu numunede elektrodifüzyondan sonra doğrultma katsayısı (yani doğru ve ters yöndeki akımların oranı $V=150\text{mV}$ gerilim için) yaklaşık $\kappa=3$ 'dür.

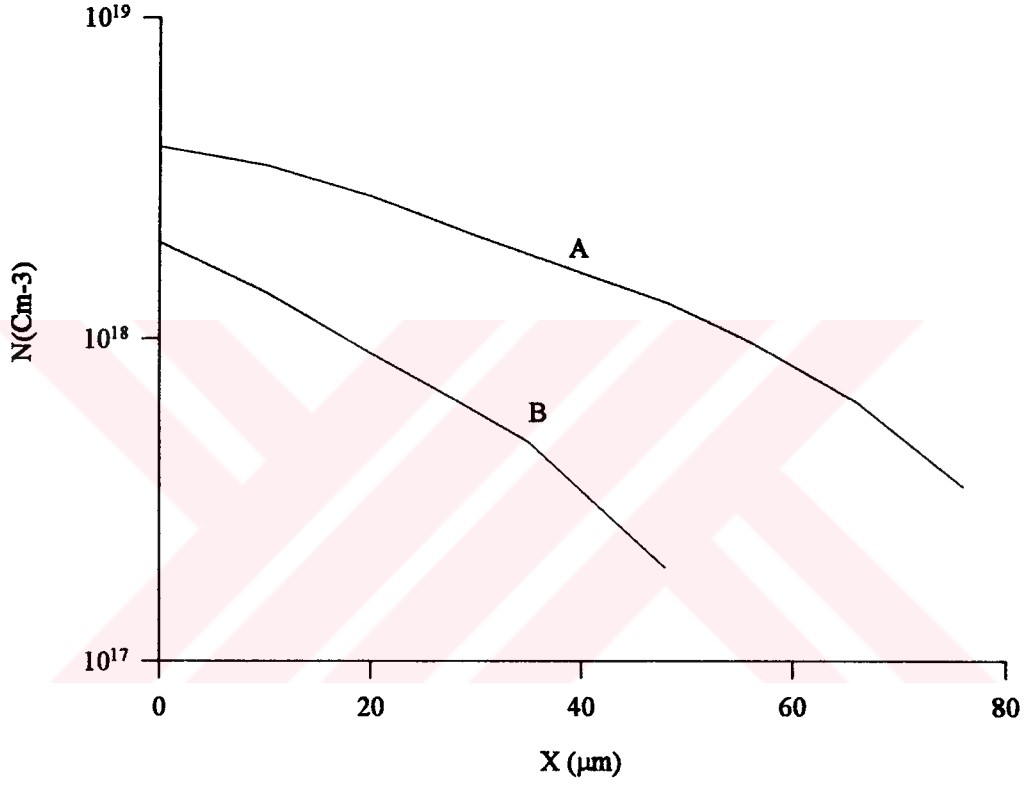


Şekil 31. Ag- $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ -Ag yapısının elektrodifüzyondan önce(1) ve sonra (2) akım-gerilim karakteristikleri (oda sıcaklığında).

3.7. X-Işınları Floresans Yöntemiyle Gümüşün Konsantrasyon Dağılımının İncelenmesi

Ag atomlarının konsantrasyon dağılımı, $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin A (anot) ve B (katot) tarafına yapılan elektrodifüzyondan sonra (oda sıcaklığı, $E=0,8$ kV/m, $t=300$ saat), şekil 32'de gösterilmiştir. Buradan, gümüşün A yüzeyinden daha fazla, B-

yüzeyinden ise daha az girdiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre, gümüş atomları elektrik alan altında, $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunede artı iyonlar gibi hareket etmektedir. Şekil 32'deki Ag konsantrasyon dağılımından hesaplanan gümüşün $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunede difüzyon katsayısı (oda sıcaklığında) $D \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplandı.



Şekil 32. Gümüş konsantrasyonunun $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin A ve B-yüzeylerinde dağılımı.

4. TARTIŞMALAR

Katıhal toz yöntemiyle hazırlanan ve başlangıç kompozisyonu $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ olacak şekilde seçilen numuneler $830\text{ }^\circ\text{C}$ sabit sıcaklıkta 48 saat kalsine işlemine tabi tutuldu. Tabletler, 120 saat $835\text{ }^\circ\text{C}$ sabit sıcaklıkta ve hava ortamında sinterlendi. Numunelerin Ag ile difüzyon dopingi (katkısı), Şekil 19'daki düzeneğe konularak elektrodifüzyon yoluyla ve hava ortamında gerçekleştirildi. Bu koşullarda hazırlanan saf $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ ve gümüş dopingli $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ süperiletken numunelerin yapısal özellikleri araştırıldı.

Saf $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ ve elektrodifüzyon yoluyla Ag katkılı numunelerin, x-ışınları kırınım desenlerinden hem yüksek- T_k (2223) hem de düşük- T_k (2212) fazına birlikte sahip olduğu gözlemlendi (Şekil 21, 22, 23). Ag elektrodifüzyonundan sonra, numunenin anot tarafında (A-yüzeyi) CuO , Bi_2O_3 ve Ag_3Ca_5 safsızlık fazlarının, katot tarafında (B-yüzeyi) ise sadece Ag_3Ca_5 safsızlık fazının oluştuğu tesbit edildi. (2223) fazına ait piklerin şiddetlerinin ve (2223) fazının miktarlarının katot tarafında (B-yüzeyi) arttığı görüldü.

Saf $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunelerin kritik sıcaklığı ($T_k=96\text{ K}$), elektrodifüzyon yoluyla Ag dopingi edilmiş $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ süperiletken numunelerinin anot tarafının (A-yüzeyi) kritik sıcaklığından ($T_k=89\text{ K}$) daha büyük ve katot tarafının (B-yüzeyi) kritik sıcaklığından ($T_k=101\text{ K}$) da küçük olduğu belirlendi. Anot tarafında (A-yüzeyi) kritik sıcaklığının azalmasına, safsızlık fazlarının ortaya çıkması ve böylece karışımında Cu eksikliğinin oluşması sebep olabilir. Katot tarafında (B-yüzeyi) kritik sıcaklığın yükselmesine (2223) fazının artması sebep olabilir.

Kritik akım yoğunluğu, elektrodifüzyonla Ag difüz edilmiş $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinin A-yüzeyi için $J_k=14.6\text{ A/cm}^2$ (Şekil 27) ve B-yüzeyi için $J_k=11.4\text{ A/cm}^2$ (Şekil 28) olarak hesaplandı. Gümüşün daha çok difüz ettiği A-yüzeyinde kritik akım yoğunluğunun daha fazla olduğu gözlemlendi. Bu da A-yüzeyinde oluşan CuO , Bi_2O_3 ve Ag_3Ca_5 gibi katı çözeltiler presipitasyonu ile ilgili olabilir. Çözeltiler olarak meydana gelen normal bölgeler "pinning" merkezleri olarak davranabilir ve akı sabitleştirilmesine (flux pinning) katkıda bulunabilir [27]. Gümüş, taneler arasına girerek, taneler arası bağlanmayı iyileştirir ve bunun sonucunda da J_k 'yı artırır.

5. SONUÇLAR

Sonuç olarak, elektrodifüzyon yoluyla gümüş katkıli $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ süperiletken numunelerin anot tarafında (A-yüzeyi) yüksek sıcaklık fazının (2223), katot tarafına (B-yüzeyi) göre daha az olduğu bulundu. Numunenin elektrodifüzyondan önceki kritik geçiş sıcaklığına ($T_k=96$ K) göre, B-yüzeyinde kritik geçiş sıcaklığının arttığı ($T_k=101$ K) ve A-yüzeyinde ise azaldığı ($T_k=89$ K) gözlemlendi. Oda sıcaklığında ve DC elektrik alanında, gümüşün $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinde artı-yüklü iyonlar gibi hareket ettiği gözlemlenmiştir. Ag- $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ -Ag yapısının akım-gerilim karakteristiği, elektrodifüzyondan sonra diyot karakteristiğine benziyor. Oda sıcaklığında, gümüşün $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesinde difüzyon katsayısı $D=2.10^{-11}$ cm²/sn olarak bulundu.

6.ÖNERİLER

Bu çalışmada gümüş, katıhal toz yöntemiyle hazırlanan $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesine elektrodifüzyon yoluyla katkı yapılarak numunelerin, x-ışınları kırınım desenleri (XRD), kritik sıcaklıkları (T_k), kritik akım yoğunlukları (J_k), akım-voltaj karakteristikleri (I-V) ölçüldü, gümüşün numunenin anot ve katot taraflarına girme konsantrasyonları x-ışını floresans yöntemiyle ölçüldü (XRF) ve mikroyapıları da taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile görüntülendi.

Bundan sonra yapılabilecek çalışmalarda, elektrodifüzyonla gümüş katkısı yavaş soğutulmuş değil, keskin soğutulmuş bir numuneye uygulanabilir. Elde edilecek sonuçlarda yavaş soğutma ile keskin soğutma arasında ne gibi farklılıkların olabileceği kıyaslanabilir. Saf $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{10}$ numunesine, gümüş difüz yoluyla veya katkı yoluyla da doping yapılabilir. Bu şekilde yapılabilecek çalışmalar sonunda numunelerin mekanik özelliklerinde ve kristal yapılarında ne gibi değişikliklerin olduğu gözlenebilir. Aynı zamanda, XRD, SEM, süperiletkenlik kritik sıcaklık (T_k), akım-voltaj, akım yoğunluğu ve gümüşün yüzeylere girme konsantrasyonları XRF yöntemiyle belirlenip bir kıyaslama yapılabilir.

Bu çalışma gümüş yerine metalik özellik gösteren indiyum (In), demir (Fe), çinko (Zn) ve antimon (Sb) gibi elementlerle de yapılabilir. Bu elektrodifüzyon çalışması diğer bir yüksek sıcaklık süperiletkeni olan YBaCaO numunesine de uygulanabilir.

7. KAYNAKLAR

1. H. Kammerling Onnes., Akad, Van Weteschaggen (Amsterdam)14,113,818 (1911).
2. Bednorz, J. G. ve Müller, K. A., Possible High- T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, Z. Phys., 64, (1986) 189-193.
3. Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q. ve Chu, C. W., Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure, Phys. Rev. Lett., 58, (1987) 908.
4. Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutumi, M. ve Asano, T., New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element, Jpn. J. Appl. Phys., 27, (1988) 209-210.
5. Gapalakrishnan, I.K., Sastry, P., Gangodharan, K., Yakhnu, J.V., Phatak, G.M. ve Tyer, r.m., paramana J. Phys. 30 (1988) 1-11.
6. Cömert, H., Altunbaş, M., Dzhafarov, T. D., Küçükömeroğlu, T., Asadov, Y. G. ve Karal, H., The Effect of Ag Diffusion on the Crystal Structure and Electrical Properties of Bi(Pb)SrCaCuO Superconductors, Supercond. Sci. Technol., 7, (1994) 824-827.
7. Yanmaz, E., Mutlu, İ. H., Küçükömeroğlu, T. ve Altunbaş, M., Ag-Doped 120 K $YBa_2Cu_3O_{7-s}$, Supercond. Sci. Technol., 7, (1994) 903-907.
8. Stejic, G. Gurevich, A. Kadyrov, E., Christen, D., Joynt, R. ve Larbalestier, D. C., Effect of Geometry on the Critical Currents of Thin Films, Phys. Rev. B., 49, (1994) 1274-1288.
9. Kucera, J. T., Orlando, T. P., Virshup, G. ve Eckstein, J. N., Magnetic Field and Temperature Dependence of the Thermally Activated Dissipation in Thin Films of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+s}$, Phys. Rev. B., 46, (1992) 11004-11013.
10. Spiller, D. M., Beduz, C., Yang, Y., Yi, Z., Riddle, R. ve Phaw, K., Effect of Sintering Time on Transport J_c in (Pb,Bi) 2223 Tapes, Physica C, 235-240, (1994) 3413-3420.

11. Altunbaş, M., Yanmaz, E., Nezir, S., Karal, H. ve Vidadi, Yu. A., Electrical and Magnetic Properties of Honeycomb-Type Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductors, Journal of Alloys and Compounds, 225, (1994) 263-264.
12. Gezci, S., Kathal Fiziği, Birinci Baskı, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu, 1991.
13. Rose-Innes, A. C. ve Rhoderick, E. H., Introduction to Superconductivity, Second Edition, Pergamon Press, Oxford, 1978.
14. Durlu, T. N., Kathal Fiziğine Giriş, İkinci Baskı, Set Ofset Ltd., Ankara, 1992.
15. Balachandran, A.P., Ercolessi, E., Morandi, G., Srivastava, A.M., Hubband Model ve Anyon Superconductivity, Second Series, World Scientific Publishing, 1990.
16. Abdullaev, G.B. ve Dzhafarov, T.D., Atomic Diffusion in Semiconductor Structures, Harwood, New York, 1987.
17. Dzhafarov, T.D., Radiation-Stimulated Diffusion in Semiconductor, Moscow, Emergoatomizad, 1992.
18. Vlack, L.H.V., Malzeme Bilimine Giriş, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, 1972 (Çeviri: Recep A. Safoğlu).
19. Michel, C., Herviev, M., Borel, M. M., Grandin, A., Deslandes, F., Provost, J. ve Raveau, B., Z. Phys. B, 68, (1987) 421-423.
20. Takano, M., Takada, J., Oda, K., Kitaguchi, H., Miura, Y., Ikeda, Y., Tomii, Y. ve Mazaki, H., Jpn. J. Appl. Phys., 27, (1988) 1041-1043.
21. Tarascon, J. M., McKinnon, W. R., LePage, Y., Stoffel, N. ve Giroud, M., Phys. Rev. B, 38, (1988) 8885-8892.
22. Torardi, C. C., Subramanian, M. A., Calabres, J. C., Gopalakrishnan, J., McCarron, E. M., Morrissey, K. J., Askew, T. R., Flippen, R. B., Chowdhry, U. ve Sleight, A. W., Phys. Rev. B, 38, (1988) 225-231.

23. Sunshine, S. A., Sierist, T., Schneemeyer, L. F., Murphy, D. W., Cava, R. J., Batlogg, B., van Dover, R. B., Fleming, R. M., Glarum, S. H., Nakahara, S., Farrow, R., Krajewski, J. J., Zahurak, S. M., Waszczak, J. V., Marshall, J. H., Marsh, P., Rupp, L. W. ve Peck, W. F., Phys. Rev. B, 38, (1988) 893-896.
24. Onoda, M., Yamamoto, A., Takayama, E., Muromachi, E. ve Takekawa, S., Jpn. J. Appl. Phys., 27, (1988) 833-836.
25. Koyama, S., Endo, U. ve Kawai, T., Jpn. J. Appl. Phys., 27, (1988) 1861-1863.
26. Jenkins, R., X-Ray Fluorescence Spectrometry, John Wiley & Sons Inc., New York, 1988
27. Tenbrik, J., K. ve Krauth, H., Thermal Expansion Properties of Bi-2212 in Ag or an Ag-Alloy Matrix, Cryogenics, 30, (1990) 422.

8.ÖZGEÇMİŞ

17.03.1969 yılında Gaziantep'in İslahiye ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Gaziantep'te tamamladı. 1989 yılında K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 1993 bahar yarı yılında bölüm ikincisi olarak mezun oldu. 1993-1994 öğrenim yılında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 30 Mart 1994 yılında Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen bu bölümde görevine devam etmektedir.



1994