

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

DİRENÇ-ISITMALI HAREKETLİ-AKKOR BÖLGE YÖNTEMİYLE
 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ (2234) CAMSI ÇUBUKLARIN SÜPERİLETKEN YAPIYA
DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

83318

Yüksek Fizikçi Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Fizik Doktora”
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25-10-1999

Tezin Savunma Tarihi : 23-12-1999

83318

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ekrem YANMAZ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Yani SKARLATOS

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Selahattin ÇELEBİ

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Asım KADIOĞLU

Trabzon 1999

ÖNSÖZ

“Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge Yöntemiyle $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ (2234) Camsı Çubukların Süperiletken Yapıya Dönüştürülmesi” konulu çalışmada, deney düzeneğinin tasarlanması ve düzeneğin yapılması, K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarı imkanları ve Araştırma Fonu desteğiyle yapılmıştır.

Doktora tez çalışmamın her basamağında, yardımlarını ve desteğini esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Ekrem YANMAZ 'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Ayrıca çalışma sistemimin oluşturulmasında, teknik bilgilerini esirgemeyen Yük. Mak. Müh. Dr. Tevfik KÜÇÜKÖMEROĞLU 'na , Yük. Müh. İlhan ÖZKAN 'a, çalışmalarımın analizler aşamasında yardımlarını esirgemeyen Jeoloji Bölümünden Doç. Dr. Ali VAN ve Dr. Fahrettin ÖVEÇ 'e , bana sağlamış oldukları manevi destek ortamından dolayı Fizik Bölüm hocalarım, Prof. Dr. Ali İhsan KOPYA, Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ, Yrd. Doç. Dr. Belgin KÜÇÜKÖMEROĞLU ve tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Süperiletkenlerin Magnetik Özellikleri.....	2
1.3. Nüfuz Derinliği.....	4
1.4. II. Tip Süperiletkenler.....	6
1.5. $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n=1,2,3$) Süperiletken Sisteminin Genel Özellikleri.....	7
1.6. 2201, 2212 ve 2223 Fazlarının X-Işını Kırınım Desenleri.....	7
1.7. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1,2,3$) Bileşiklerinin Kristal Yapıları.....	8
1.8. Malzeme Üretim Teknikleri.....	11
1.8.1. Eritme Döküm Yöntemi.....	11
1.9. Kristal Büyütme Teknikleri.....	12
1.9.1. Tek bileşikli (monocomponent) Kristaller.....	12
1.9.1.1. Katı → Kristal Dönüşümü.....	12
1.9.1.2. Sıvı → Kristal Dönüşümü.....	12
1.9.1.3. Gaz → Kristal Dönüşümü.....	14
1.9.2. Çok Bileşenli (polycomponent) Kristaller.....	14
1.9.2.1. Katı → Kristal Dönüşümü.....	14
1.9.2.2. Sıvı → Kristal Dönüşümü.....	14
1.9.2.3. Gaz → Kristal Dönüşümü.....	15
1.10. Hareketli Bölge Yöntemi (Floating-zone Method).....	15

2.	BSCCO YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	17
2.1.	Literatür Çalışması.....	17
2.2.	$\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ (1112) camsı seramikler.....	19
2.3.	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212) camsı seramikler.....	23
2.4.	$(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223) Cam Seramikler.....	26
2.5.	Hareketli-Akkor Bölge Metodu.....	28
3.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	34
3.1.	Toz Üretimi.....	34
3.2.	Karıştırma.....	34
3.3.	Kalsinasyon.....	34
3.4.	Öğütme.....	36
3.5.	Malzeme Üretimi.....	36
3.6.	Katıhal Tepkime yöntemi.....	36
3.7.	Eritme-Döküm Yöntemiyle 2234 Çubuk Numune Üretimi.....	37
3.8.	Eritme-Döküm Yöntemiyle Üretilen Çubuk Numunelerin Tavlanması.....	40
3.9.	Mikroyapı Analizi.....	41
3.9.1.	X-Işını Kırınım Analizi.....	41
3.9.2.	Metalografik Analiz.....	42
3.9.3.	DTA Ölçümü.....	43
3.9.4.	Düşük Sıcaklık Direnç Ölçümü.....	44
3.9.5.	Kritik Akım Ölçümü.....	45
3.10.	Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge Kristal Büyütme Sistemi.....	46
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1.	Giriş.....	49
4.2.	Katıhal Tepkime Yöntemiyle Üretilen 2234 Numunelerin Yapısal Özellikleri.....	49
4.3.	Katıhal Tepkime Yöntemiyle Üretilen 2234 Numunesinin Fiziksel Özellikleri.....	52
4.4.	Eritme-Döküm Yöntemiyle Üretilen 2234 Camsı Çubukların Yapısal Özellikleri.....	55
4.5.	Eritme-Döküm Yöntemiyle Üretilmiş 2234 Çubukların Tavlanması.....	62

4.6.	Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge Yöntemiyle $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ (2234) Çubukların Süperiletken Yapıya Dönüştürülmesi.....	66
4.6.2.	Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge Yöntemiyle $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ (2234) Çubukların Yapısal Özellikleri.....	66
5.	ÖNERİLER.....	81
6.	KAYNAKLAR.....	82
7.	EKLER.....	87
	ÖZGEÇMİŞ.....	89



ÖZET

Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge metodu (Resistive-heating Floating-Zone (RHFZ) method) adı altında camsı çubuk malzemelerden süperiletken özellikli malzemeler üretmek için bir deney sistemi tasarlanarak yapıldı. Bu sistem kullanılarak $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ (2234) camsı çubuk malzemelerin süperiletkenlik özellik kazanmaları sağlandı ve bu çubuk malzemelerin fiziksel özellikleri incelendi. Yapılan incelemeler sonucunda, başlangıç kompozisyonu 2234 olan camsı çubuk malzemelerde, düşük sıcaklık 2212 süperiletken yapısının kolayca oluştuğu görüldü. Süperiletkenin fiziksel özelliklerini iyileştirmek için, büyüme oranının mikroyapı üzerindeki etkisi incelendi ve düşük büyütme hızlarında tanelerin daha iyi düzenlenerek 2212 faz oranının arttığı bulundu. Sıfır manyetik alan ve alan altındaki öz direnç (ρ) ölçümleriyle 2234 çubuklarının davranışları incelendi. Yapılan ölçüm sonuçlarına göre tane içindeki akı akışından dolayı süperiletkenin geçiş sıcaklığı (T_c)'nin daha düşük sıcaklık değerlerine kaydığı görüldü. Bununla birlikte, değişik alanlar altında yapılan tüm ölçümler için $\ln\rho$ 'nun $1/T$ 'ye göre çizilen Arrhenius grafiğinden, manyetik alanın artmasıyla, TAFF bölgesinde, U_0 aktivasyon enerjisi'nin azaldığı görüldü.

Anahtar Kelimeler: BSCCO (2234), Camsı Çubuk, DIHAB Metodu, Tane Yönlenmesi, Manyetik Davranış, Aktivasyon Enerjisi.

SUMMARY

Texturing Of Precursor $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ (2234) Rods By Resistive-Heat Floating-Zone Method

A new system called “Resistive Heating Floating Zone” (RHFZ) was designed and manufactured in order to obtain superconducting samples from the amorphous rods. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ (2234) amorphous rods were converted to the superconducting state by means of this apparatus and then some of the physical properties of the samples were examined. These experimental results indicate that the low temperature phase (Bi-2212) was readily obtained from the starting composition of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ (2234). In order to improve the physical properties of superconductors, the influence of growth rate on their microstructure has been analyzed, and it was found that the ratio of superconducting phase of 2212 increased with the lowest growth rates which results in better grain alignment in samples. The magnetic behaviour of textured BSCCO was determined by measurements of resistivity, ρ , in an external magnetic field. The normalized resistance as a function of temperature and of applied field of samples was plotted and the low temperature peaks show the energy dissipation due to the flux flow within the grains at a given field. In addition, the activation energy, U_0 , for thermally activated flux flow (TAFF) was estimated for samples from the slope of the Arrhenius plot of $\ln\rho$ versus $1/T$. It was found that the activation energy of samples decreases with increasing magnetic field.

Key Words: BSCCO (2234) rod, Resistive-Heat Floating-Zone (RHFZ) method, Texture, Magnetic behaviour, Activation energy.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

- Şekil 1. Civanın kritik alan eğrisi.....3
- Şekil 2. Manyetik alan, B_c 'nin altına düştüğünde uzun süperiletken silindirde akının dışarlanması, denge durumunda tuzaklanmış akı yoktur.....4
- Şekil 3. İyi tavllanmış saf süperiletken kurşun çubuğun tersinir mıknatıslanma eğrisi. (Phys. Rev. 129,1943 (1963)).....4
- Şekil 4. Yarı sonsuz bir süperiletken içinde B magnetik alanının, numune yüzeyine olan x uzaklığı ile değişimi. Süperiletken madde kesikli çizginin sağındadır ve madde dışında ($x<0$) magnetik alan B_0 dır.....5
- Şekil 5. II. tip süperiletkenler için kritik alanların sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi.....6
- Şekil 6. Karışık haldeki II. tip süperiletkenin şematik çizimi.....6
- Şekil 7. $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ malzemesinin $n=1,2,3$ için Cu- K_{α} ışını altındaki x-ışını kırınım desenleri (Maeda, 1990).....8
- Şekil 8. $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n=1,2,3$) bileşiklerinin atomik dizilişleri10
- Şekil 9. Soğutularak çekirdek büyümesi.....12
- Şekil 10. Çekme yöntemi.....13
- Şekil 11. Ark-Eritme-Büyütme yöntemi.....13
- Şekil 12. Püskürtme yöntemi.....14
- Şekil 13. Hareketli-Bölge yönteminde (a) çubuk malzeme üzerindeki mevcut bölgeler ve (b) çubuk üzerindeki sıcaklık dağılımı.....16
- Şekil 14. A_2B gibi bir bileşiğin düzensiz erime grafiği.....16
- Şekil 15. Hareketli Bölge metoduyla hazırlanmış Bi-Sr-Ca-Cu-O süperiletkenin x-ışını deseni. (a) $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ (2212) $a=b=5.484\text{Å}$, $c=30.72\text{Å}$, $T_c = 32K$; (b) $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ (2223), $a=b= 5.456\text{Å}$, $c= 30.53\text{Å}$, $T_c= 87K$18

- Şekil 16. $\text{Bi}_{1.2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin sıcaklığa bağlı öz direnç eğrisi. 20 saat hava ortamında A, 830°C ($T_c=65\text{K}$); B, 850 °C ($T_c=71\text{K}$); C, 870 °C ($T_c=46\text{K}$) tavlama yapıldı (Komatsu vd., 1989)..... 19
- Şekil 17. $\text{Bi}_{1.2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin sıcaklığa bağlı öz direnç eğrisi. 20 saat fırın ortamında A, 760 °C ($T_c=57\text{K}$); B, 800 °C ($T_c=60\text{K}$); C, 840 °C ($T_c=71\text{K}$); D, 850 °C'de ($T_c=60\text{K}$) tavlandı (Komatsu vd., 1989)..... 20
- Şekil 18. Fırın Ortamında, A; 760 °C; B, 800 °C ve C; 850°C`de 20 saat tavllanmış $\text{Bi}_{1.2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin sıcaklığa bağlı indüktans değişimi eğrileri (Komatsu vd., 1989)..... 21
- Şekil 19. 880°C de 20 saat tavllanmış $\text{Bi}_{1.2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ camsı seramiğinin, A, hava ortamında hızlı soğutma ($T_c=17\text{K}$) ve B, fırın ortamında yavaş soğutma öz direnç eğrileri ($T_c=66\text{K}$) (Komatsu vd., 1989)..... 21
- Şekil 20. $\text{Bi}_{1.2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin 880°C`de 2 saat hava ortamında tavlama sonrası XRD deseni, A, hava ortamında soğuma; B, fırın ortamında soğuma. o, $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_x$; •, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$; Δ, CuO; x, tanımlanamayan faz (Komatsu vd., 1989)..... 22
- Şekil 21. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin A, 800°C`de 24 saat ($T_c=42\text{K}$); B, 800°C`de 48 saat ($T_c=83\text{K}$) tavlandıktan sonra sıcaklığa bağlı öz direnç grafiği (Komatsu vd., 1989)..... 23
- Şekil 22. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin sıcaklığa bağlı öz direnç eğrisi. A, 820°C`de 48 saat hava ortamında soğutulmuş; B, 820°C`de 48 saat fırın ortamında soğutulmuş; C, 820°C`de 72 saat hava ortamında soğutulmuş ve 400°C`de 10 saat bekletilmiş ($T_c=78\text{K}$) (Komatsu vd., 1989)..... 24
- Şekil 23. Eritme-hızlı soğutma ve 820°C`de 48 saat hava ortamında soğutulan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ malzemelerin oda sıcaklığında XRD desenleri. o, $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_x$; •, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 25
- Şekil 24. Hava ortamında 48 saat tavllanmış $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin sıcaklığa bağlı öz direnç ölçümü (Komatsu vd., 1989). A, 850°C ($T_c=86\text{K}$); B, 860°C ($T_c=82\text{K}$); C, 870°C ($T_c=78\text{K}$)..... 25
- Şekil 25. Hava ortamında 48 saat tavllanmış $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin kritik sıcaklık (T_c) ve sıfır manyetik alan altında (77K`de) kritik akım yoğunluğu (Komatsu vd., 1989)..... 27
- Şekil 26. $\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ (A ve B) ve $\text{BiPb}_{0.2}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ (C ve D) malzemelerinin hava ortamında 250 saat tavlandıktan sonraki sıcaklığa bağlı öz direnç eğrisi (Komatsu vd., 1989)..... 27

Şekil 27. $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+z}$ kompozisyonunda büyütülen ve tavlanan malzemenin süperiletkenlik geçiş eğrisi.....	29
Şekil 28. $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tek kristalinin ($H \parallel c$ -ekseni) manyetik alan c -eksenine paralelken 40, 60, 70, ve 77K deki M-H eğrisi.....	30
Şekil 29. $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tek kristalinin ($H \parallel c$ -ekseni) manyetik alan c -eksenine paralelken 60, 70, ve 77K deki J_c -H özelliklerinin eğrisi.....	31
Şekil 30. Laser floating zone yöntemiyle üretilen BSCCO (2212) malzemesinin 5 T alan altında yapılan manyetizasyon $M(H_a)$ hysteresis eğrisi. (a). $H_a \parallel$, (b). $H_a \perp$	32
Şekil 31. Lenton marka fırın (1600°C ayarlanabilir).....	35
Şekil 32. 2234 tozlarının kalsinasyon programı	35
Şekil 33. Katıhal tepkime yöntemiyle üretilen malzemelerin, tavlama işlem adımlarının şeması.....	37
Şekil 34. Dört özdeş parçalı, 8 vidalı bakır kalıp.....	37
Şekil 35. Eriyik malzemelerin bakır kalıba boşaltılması.....	38
Şekil 36. 10cm boyunda 5mm çapında üretilen 2234 çubuk numune.....	39
Şekil 37. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ camsı çubukların üretim şeması.....	40
Şekil 38. 2234 Camsı çubuk numunelere uygulanan ısıl işlem adımları.....	40
Şekil 39. Rigaku marka x-ışını difraktometresi.....	41
Şekil 40. Otomatik numune parlatma makinası (Logitech PM2).....	42
Şekil 41. DTA cihazının şeması.....	43
Şekil 42. Leybold marka 10-300K`lik düşük sıcaklık helyum kriyostat ve Walker MG-2A model elektromıknatis.....	44
Şekil 43. Direnç ölçüm sisteminin şematik gösterimi.....	45
Şekil 44. Kritik akım ölçüm düzeneği.....	45
Şekil 45. Geliştirilen kristal büyütme sistemi.....	46
Şekil 46. (a) Adım motoru şematik gösterimi, (b) Adım motoru bilgisayar kontrolü için sürücü devresi.....	47

Şekil 47. Sistemin genel görünüşü.....	48
Şekil 48. Fırın sisteminin yakın görünüşü.....	48
Şekil 49. Bi-2234 kompozisyonundaki toz malzemenin DTA analizi.....	50
Şekil 50. 840°C’de farklı sürelerde tavlama işlemi uygulanmış Bi-2234 kompozisyonundaki numunelerin x-ışını difraksiyonu analizi.....	51
Şekil 51. Katıhal tepkime yöntemiyle hazırlanmış, 840°C’de farklı sürelerde tavlama işlemi uygulanmış Bi - 2234 numunelerinin sıcaklık-özdirenç eğrisi.....	54
Şekil 52. (a) Parlak yüzeyli çubuk numune, (b) Eritme-Döküm yöntemiyle üretilen kirli yüzeyli çubuk malzeme.....	56
Şekil 53. (a) Kenar bölge, (b) Ortaya yakın bölge, (c) Orta bölge, (d) Boyuna kesilmiş numunenin orta bölgesi.....	58
Şekil 54. Eritme-Döküm yöntemiyle hazırlanan çubuk numunenin EDAX çalışması.....	60
Şekil 55. Eritme-Döküm yöntemi ile üretilen çubuk numunenin x-ışını kırınım deseni.....	62
Şekil 56. Farklı sürelerde tavlama işlemi uygulanmış 2234 çubukların x-ışını kırınım desenleri.....	64
Şekil 57. Farklı tavlama sürelerinde tavlanan 2234 camısı çubukların sıcaklığa bağlı özdirenç eğrileri.....	65
Şekil 58. Değişik çekme hızlarında üretilen numunelerin x-ışını kırınım desenleri.....	68
Şekil 59. Direnç - Isıtmalı Hareketli - Akkor Bölge yöntemiyle, farklı çekme hızlarında elde edilen numunelerin boyuna kesitlerinden alınan optik mikrografları.....	71
Şekil 60. 1.8 mm/saat çekme hızı ile üretilen numunenin SEM mikrografı.....	72
Şekil 61. 1.8 mm/saat çekme hızı ile üretilen numunenin EDAX analizi.....	73
Şekil 62. Farklı çekme hızlarında üretilen numunelerin sıcaklığa bağlı özdirenç ölçümleri.....	75

- Şekil 63. 1.8 mm/saat çekme hızı ile üretilen numunenin farklı manyetik alan değerlerindeki sıcaklığa bağlı öz direnç ölçümleri..... 77
- Şekil 64. (a) 1.8 mm/saat çekme hızı ile üretilen numunenin farklı manyetik alan değerlerindeki sıcaklığa bağlı direnç ölçümleri, (b) buna bağlı aktivasyon enerjileri..... 79
- şekil 65. 1.8 mm/saat çekme hızında üretilen numunelere farklı sıcaklıklarda ve tavlama sürelerinde ısı işlem uygulandıktan sonraki sıcaklığa bağlı direnç eğrileri..... 80



TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Klasik (Katıhal Tepkime) yöntemle elde edilen 2234 tabletlerin zamanın fonksiyonu olarak tavlama işlemi.....	36
Tablo 2. Eritme-Döküm yöntemiyle elde edilen 2234 camcı çubukların tavlama işlemi.....	41
Tablo 3. Katıhal tepkime yöntemiyle hazırlanmış, 840°C’de farklı sürelerde tavlama işlemi uygulanmış, Bi-2234 numunelerinin kritik akım yoğunluğu sonuçları.....	53
Tablo 4. EDX elemental analiz sonuçları.....	61
Tablo 5. Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge yöntemiyle farklı tarama hızlarında elde edilen numunelerin x-ışını kırınım deseninden belirlenen bazı piklere göre <i>a b c</i> parametrelerindeki değişim.....	67

SEMBOLLER DİZİNİ

B	: Numune içindeki Manyetik Akı Yoğunluğu
B_c	: Kritik Manyetik Akı Yoğunluğu
E	: Elektrik Alan
H	: Manyetik Alan
H_c	: Kritik Manyetik Alan
H_{c1}	: Alt Kritik Manyetik Alan
H_{c2}	: Üst Kritik Manyetik Alan
I	: Akım
I_c	: Kritik Akım
J	: Elektriksel Akım Yoğunluğu
J_c	: Kritik Akım Yoğunluğu
k	: Boltzmann Sabiti
K_α	: X-Işını Dalga Cinsi
M	: Miknatıslanma
R	: Direnç
T	: Sıcaklık
T_c	: Kritik Geçiş Sıcaklığı
T_e	: Eutectic Sıcaklık
T_m	: Erime Sıcaklığı
T_p	: Peritectic Sıcaklık
U_0	: Aktivasyon Enerjisi
V	: Gerilim
λ	: Nüfuz Derinliği
ρ	: Öz Direnç
χ	: Manyetik Alınganlık

1. GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Süperiletkenleri diğer metaller veya iletkenlerden ayıran en büyük özellik, düşük sıcaklıklardaki dirençlerinin sıfıra düşmesidir. Süperiletkenlik olayı, helyumun sıvı hale getirilebilmesinden sonra ilk kez 1911 yılında Kamerling Onnes tarafından gözlemlendi (Onnes, 1911). Onnes çalışmasında cıva'yı helyum sıcaklığında (4.2 K) soğutarak, malzemenin direncinin, normal direncin 10^{-16} 'sından daha küçük bir değere düştüğünü gözledi.

Süperiletkenlerin sıfır direnç göstermesine ek olarak ideal bir diamagnetik özellik göstermeleri ikinci en önemli adımdır. 1933' te Meissner ve Ochsenfeld (Meissner, 1933) magnetik alan altında bir süperiletken numunenin dışarıdan uygulanan alanı içeriye sokmadığını gördüler. Bu olaya Meissner olayı adı verildi. Burada statik bir magnetik alanın numune içerisine ne kadar girdiği düşüncesi ortaya atıldı. Bu fikir 1962 yılında C.P. Bean (Cyrot, 1992) tarafından daha da geliştirildi ve bir süperiletkenin, süperiletkenliğini kaybetmeden önceki kritik akım yoğunluğunun (J_k), magnetizasyon eğrilerinden nasıl elde edileceğini buldu. 1950 yılında Ginzburg ve Landau (Ginzburg, 1982) tarafından normal hal ile süperiletken hal arasında bir düzen parametresinin varlığı ortaya atıldı. Aynı zamanda bu yıllarda H. Fröhlich (teorik olarak) ve E. Maxwell (Rose-Innes, 1978) (deneysel olarak) süperiletkenlik geçiş sıcaklığının, ortalama izotopik kütle ile artmasıyla düştüğünü gözlediler. Bu olay süperiletkenlerde elektron-fonon mekanizmasının varlığını gösterdi. Süperiletkenliğin mikroskobik anlamda doğasını J. Bardeen, L. Cooper ve J.R. Schrieffer 1957 yılında geliştirdiler ve bu olaya "BCS Teorisi" adını verdiler (Bardeen, 1957). Yüksek sıcaklık süperiletkenlik ilk önce J.G. Bednorz ve K.A. Müller tarafından Ba-La-Cu-O sisteminde bulundu (Bednorz, 1986). 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 (Maeda, 1988 ; Chu, 1988). Bu geçiş sıcaklığı, sıvı azot'un kaynama sıcaklığından yüksek olması ve sıvı azot kaynama sıcaklıklarında

gerek sanayi uygulamalarının gerekse laboratuvar çalışmalarının daha kolay yapılabilmesi nedeniyle çok önemliydi. 1988'in ilk yarısında Bi-Sr-Ca-Cu-O ve Y-Ba-Cu-O sistemleri bulundu (Gapal Krishnan, 1988). Bu sistemlerin geçiş sıcaklıklarının diğerlerine göre yüksek olmasının yanı sıra diğer fiziksel ve elektriksel özelliklerinin de iyileştirilmesi yönünde çalışmalar yapıldı. "Klasik Toz Yöntemi" üretim tekniğinden farklı olarak, özellikle (Jin, 1988 ; Kase, 1990)'te belirtildiği gibi " Eritme Yöntemi " malzemenin mikroyapısında tanelerin düzenlenmesine , akı tuzaklanmasının artışına ve akım taşıma kapasitesinin artmasına olanak sağlamaktadır. Bu teknikler ; Eritme-Büyütme (Melt-Textured Growth MTG) (Jin, 1988), Hızlı-Eritme-Büyütme (Quench-Melt-Growth QMG) (Murakami, 1990), Eritme-Toz-Eritme-Büyütme (Melt-Powder-Melt-Growth MPMG) (Murakami, 1990) ve Eriyik Bölge (Zone Melting) (Kase, 1990) olmak üzere YBCO süperiletken sistemine uygulanmıştır. Eritme Hızlı soğutma (Melt-Quench) ve Eritme-Döküm (Melt-Cast) yöntemlerinin BSCCO sisteminde başarılı sonuçlar verdiği bir çok yayında gösterildi (Komatsu, 1991 ; Kumakura, 1990). Kristalleşme reaksiyonu oluşmadan önceki durumda, homojen, camsı yapıda bir malzeme üretildi. Tüp içinde toz (Powder-in-tube) yöntemiyle BSCCO malzemesinin mekaniksel veya erimiş durumu hakkında bir çok taban oluşturabilecek yaklaşımlar elde edildi (Kumakura, 1990). Eritme-döküm yöntemiyle, daha sonra ısıl işleme süperiletkenlik özellik kazanan, yüksek yoğunluğa ve aynı geometriye sahip YBCO ve BSCCO çubuk malzemeler üretildi (Yanmaz, 1990; Yanmaz, 1991).

Bu çalışmada Eritme-Döküm yöntemiyle üretilmiş BSCCO (2234) yarı camsı özellikli çubukların kristalizasyonu ve yönlenmiş süperiletken tanelerin elde edilmesi için direnç-ısıtmalı kristal büyütme sistemi geliştirildi. Bu yöntemle üretilen çubuk malzemelerin yapısal ve süperiletken özellikleri incelendi. Bunlara ek olarak, süperiletken çubuklar üzerinde dış manyetik alanın etkileri direnç ölçümleriyle belirlendi.

1.2 Süperiletkenlerin Magnetik Özellikleri

Süperiletkenler, magnetik alan içindeki davranışlarına göre I. tip ve II. tip olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Nb dışındaki tüm süperiletken elementlerin saf örnekleri I. tip davranış gösterirler, ve onların süperiletkenliği, uygulanan düşük bir

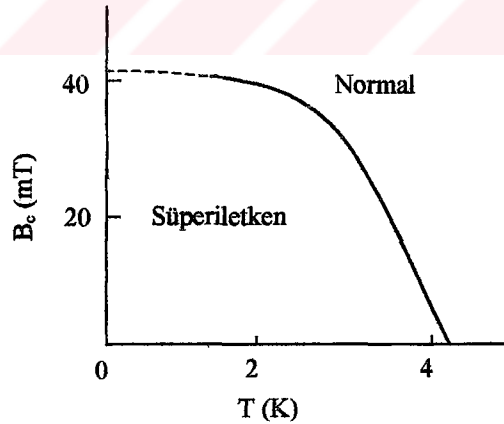
magnetik alan (B_c) ile bozulabilir. B_c , kritik alan olarak bilinir. Cıva için B_c , sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 1'de görülmektedir. İyi bir yaklaşıklıkla B_c 'nin sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki biçimdedir:

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

1933'te Meissner ve Ochsenfeld süperiletkenlik civarında magnetik alanın uzaysal değişimini araştırdılar ve alan dağılımının, süperiletken içindeki sıfır olan alan ile birbirine uygun olduğunu keşfettiler. Magnetik akının süperiletkenden dışarlanması Meissner olayı olarak bilinir. Bu olayda perdeleme akımları, uygulanan alana eşit ve zıt yönde alan oluşturacak şekilde süperiletken yüzeyinde akan, elektrik akımından dolayı meydana gelir. Uzun silindir şeklindeki bir örnek için, sabit sıcaklıkta manyetik alan, B_c nin altına düşürüldüğünde akının dışarlanması Şekil 2'de görüldüğü gibidir. Bu dışarlama, sabit alan altında, örneğin süperiletkenlik durumuna kadar soğutulması durumunda da meydana gelir. Meissner olayı dikkate alınırsa süperiletkenler için $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = 0$ olur ve buradan

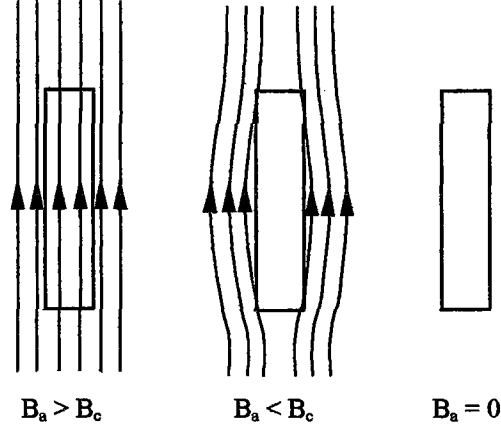
$$\mathbf{M} = -\mathbf{H} \quad (2)$$

bulunur.

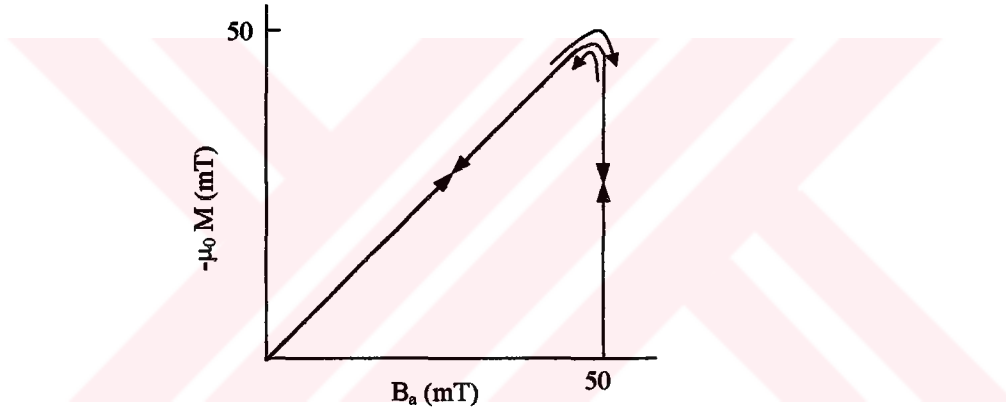


Şekil 1. Cıvanın kritik alan eğrisi

$\mathbf{M} = -\mathbf{H}$ 'nin $\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$ ile karşılaştırılması, I. Tip süperiletkenlerde, magnetik alinganlığın $\chi = -1$ değerini aldığını gösterir ve mükemmel diamagnet olarak adlandırılırlar. Şekil 3, iyi tavllanmış uzun kurşun silindirin davranışını göstermektedir (Hook, 1999).



Şekil 2. Manyetik alan, B_c 'nin altına düştüğünde uzun süperiletken silindirde akının dışarlanması; denge durumunda tuzaklanmış akı yoktur



Şekil 3. İyi tavlanmış saf süperiletken kurşun çubuğun tersinir mıknatıslanma eğrisi. (Phys. Rev. 129,1943 (1963))

1.3 Nüfuz Derinliği

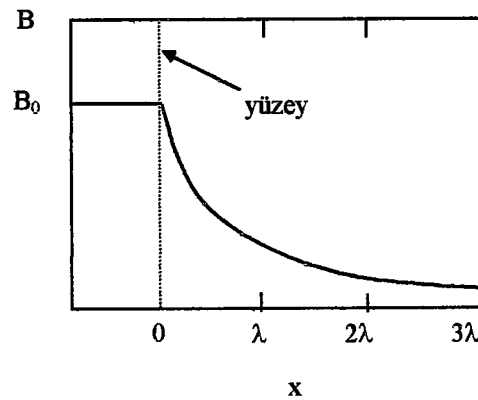
I. tip süperiletkenlerde oluşan yüzey akımları, manyetik alanların maddenin iç noktalarından dışarlanmasını sağlar. Gerçekte bu akımlar yalnızca numunenin yüzeyindeki çok ince bir tabakada oluşmazlar. Tersine bu akımlar yüzeyden maddeye nüfuz ederek, sonlu kalınlıkta bir tabaka üzerinde dağılırlar. B alanı, derinliği yaklaşık 100 nm olan bu ince tabakada, yüzeyden iç kısımlara doğru

$$B(x) = B_0 e^{-x/\lambda} \quad (3)$$

şeklinde değişir. Yani alan tam yüzeydeki B_0 değerinden, sıfır değerine üstel olarak azalır. Burada dış alanın, numune yüzeyine paralel olduğu kabul edilmiştir ve x , numune yüzeyinden olan uzaklığı göstermektedir. Buradaki λ ise nüfuz derinliğidir. Manyetik alanın yarı-sonsuz I. tip süperiletken içindeki değişimi şekil 4'te görülmektedir. Süperiletken x -ekseninin pozitif yönündeki bölgede bulunmaktadır. Görüldüğü gibi λ' nın birkaç katına eşit derinliklerde magnetik alan çok küçük değerlere düşmektedir. λ' nın tipik değeri, 10-100 nm arasındadır. Nüfuz derinliği, sıcaklıkla ampirik olarak

$$\lambda(T) = \lambda_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

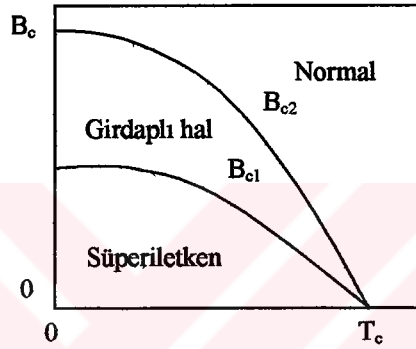
bağıntısına göre değişmektedir. Burada λ_0 , $T = 0$ K'deki nüfuz derinliğidir. T 'nin T_c 'ye yaklaşması halinde, λ 'nın sonsuz olacağı görülmektedir. Hatta, numune süperiletken halde iken; T , T_c 'ye yaklaştıkça, uygulanan bir alan madde içinde daha derin noktalara nüfuz eder. Sonuçta alanın nüfuz etmesi, numunenin tamamını kapsayarak onun normal hale gelmesini sağlar (Serway, R. A., 1992).



Şekil 4. Yarı sonsuz bir süperiletken içinde B manyetik alanının, numune yüzeyine olan x uzaklığı ile değişimi. Süperiletken madde kesikli çizginin sağındadır ve madde dışında ($x < 0$) magnetik alan B_0 'dır

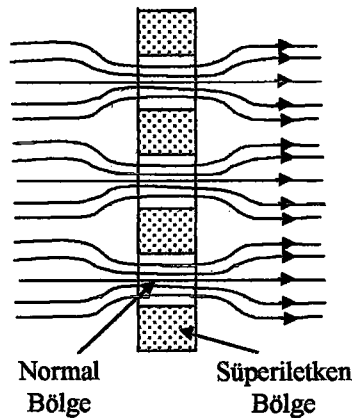
1.4 II. Tip Süperiletkenler

Bu maddeler, şekil 5'te B_{c1} ve B_{c2} olarak gösterilen iki kritik alana sahiptirler. Uygulanan manyetik alan, B_{c1} alt kritik alanından küçükse madde tam olarak süperiletkendir ve I. tip süperiletkenlerde olduğu gibi hiçbir akı maddeye nüfuz edemez. Uygulanan alan, B_{c2} üst kritik alanı aştığında, akı malzemenin tamamına nüfuz eder ve süperiletken hal ortadan kalkar. Fakat, B_{c1} ile B_{c2} arasındaki alanlar için malzeme "Girdaplı hal" (vorteks hali) olarak bilinen karışık halde bulunur.



Şekil 5. II. tip süperiletkenler için kritik alanların sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi

Girdaplı halde madde sıfır dirence sahip olabilir ve akı kısmen nüfuz edebilir. Uygulanan alan alt kritik alanı geçtiğinde, girdaplı bölgeler şekil 6'da görüldüğü gibi normal kısımlardan oluşan fitiller şeklinde olur. Uygulanan alanın şiddeti arttığında fitil sayıları artar ve alan üst kritik alana ulaştığında malzeme normal hale geçer.



Şekil 6. Karışık haldeki II. tip süperiletkenin şematik çizimi

Manyetik alan değeri girdap fitillerinin merkezinde maksimum olup, çekirdeğin dışına doğru belirli bir nüfuz derinliği (λ) ile üstel olarak azalır. Her girdap için B'nin kaynağı süperakımlardır. II. tip süperiletkenlerde, normal metal çekirdeğinin yarıçapı nüfuz derinliğinden daha küçüktür. II. tip süperiletkenlerde kritik sıcaklık ve üst kritik alan değeri I. tip süperiletkenlere göre daha büyüktür (Serway, 1992).

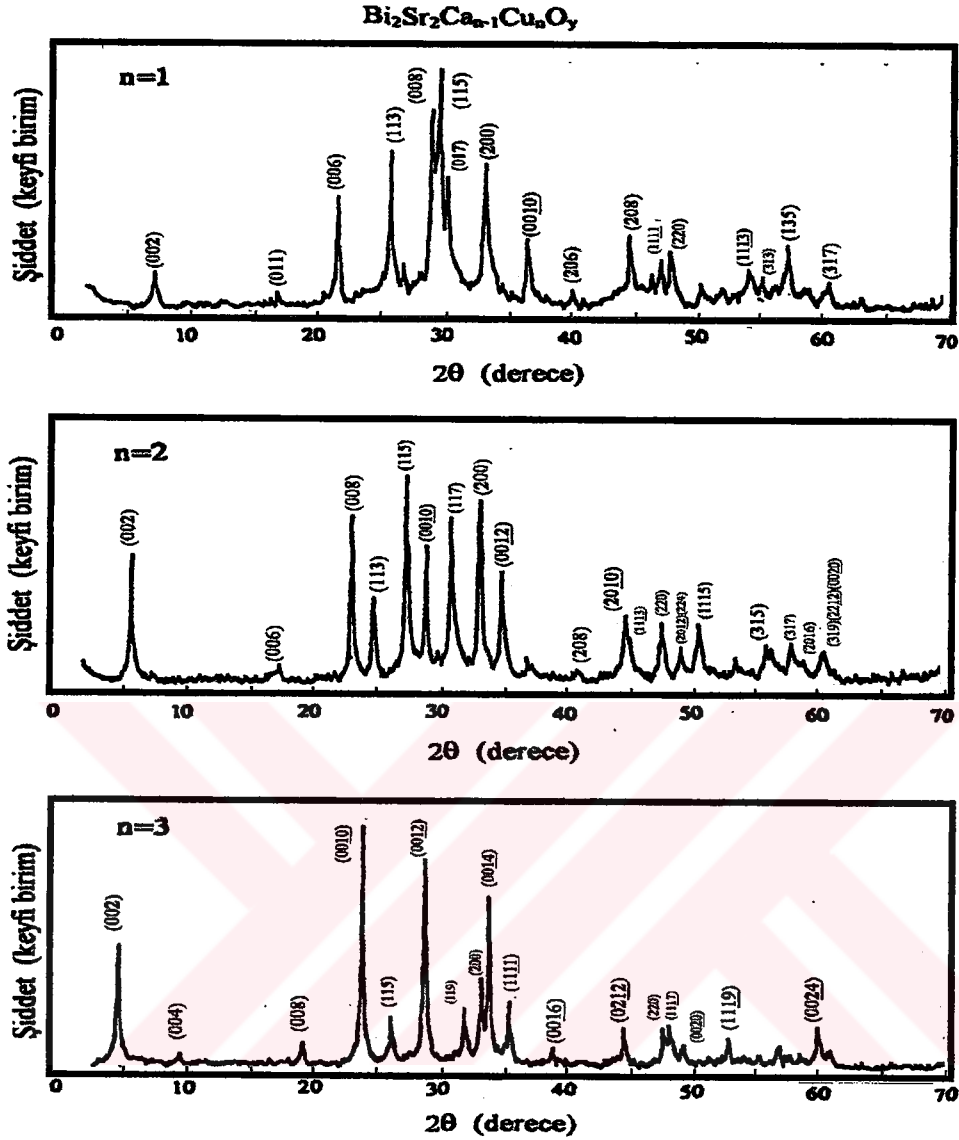
1.5 (Bi,Pb)₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} (n=1,2,3) Süperiletken Sisteminin Genel Özellikleri

Bi-tabanlı süperiletkenlerin keşfinden beri (Michel,1987 ; Maeda,1988) geçiş sıcaklığı (T_c)'yi yükseltmek için birçok çalışma yapıldı. Yapılan çalışmalarda Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde en az üç süperiletken fazı belirlendi (Tarascon, 1988 ; Sullivan, 1992). Bunlar, yüksek sıcaklık fazı Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ (2223) T_{c,sıfır}=110K, düşük sıcaklık fazı Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (2212) T_{c,sıfır}=80 K ve çok düşük sıcaklık fazı Bi₂Sr₂CuO₆ (2201) T_{c,sıfır}=10 K'dir.

Katkısız BSCCO sisteminde, geçiş sıcaklığı 110 K olmasına karşın özdirenç grafiğinde eğri keskin bir şekilde sıfır'a düşmeyip, bir kuyruk yaparak, 85 K'de düşmesi malzeme içindeki baskın fazın 2212 fazı olduğu bulundu (Maeda,1988). Daha sonraki çalışmalarda, Takano ve arkadaşları sisteme Pb katkısı yapıldığı zaman malzemedeki 2223 fazının baskın hale geldiği ve geçiş sıcaklığının da 110-118 K'e ulaştığını gözlediler (Takano, 1988).

1.6 2201, 2212 ve 2223 Fazlarının X-Işını Kırınım Desenleri

DeneySEL çalışmalarda, üretilen malzemelerin kristal yapısını , örgü parametrelerini, Miller indislerini , v.s. belirlemek için x-ışını kırınım analizlerinden yararlanıldı. Birçok çalışma grubu gibi Maeda ve arkadaşları, Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y (n=1,2,3) kompozisyonunun mikro yapısını belirlemek için x-ışını kırınım analizinden yararlandılar (Şekil 7). Bu çalışma, SEM ve EPMA ile de desteklendi (Maeda,1990).

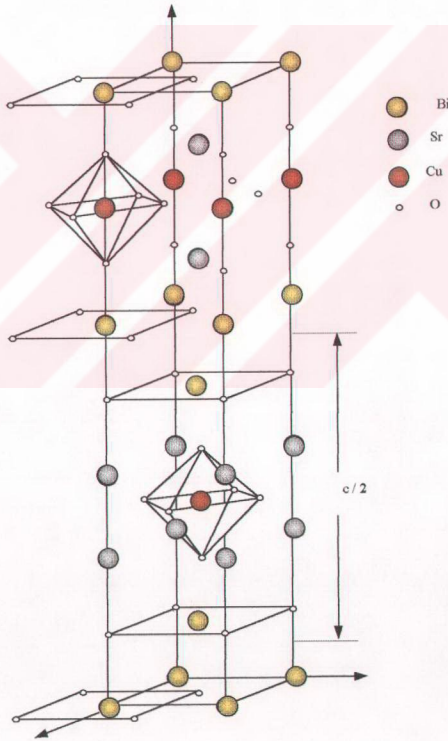


Şekil 7. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ malzemesinin sırasıyla $n=1,2,3$ için Cu-K_α ışınımı altındaki x-ışını kırınım desenleri (Maeda, 1990)

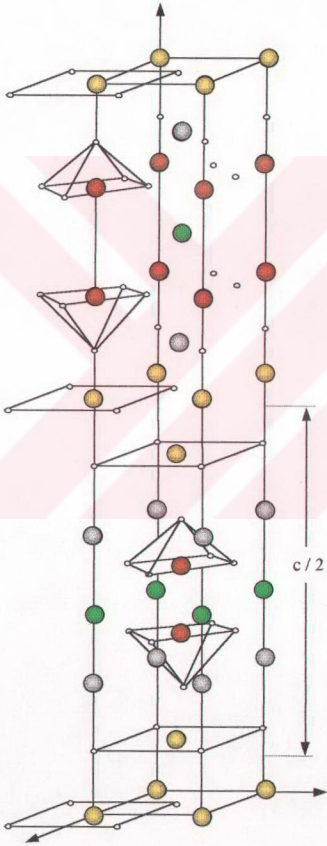
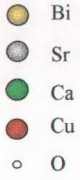
1.7 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1,2,3$) Bileşiklerinin Kristal Yapıları

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n=1,2,3,\dots$) sisteminde süperiletkenlik fazların kristal yapı modelleri Şekil 8'de gösterilmiştir. n değerinin 1'den 2'ye, 2'den 3'e artmasıyla süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları sırasıyla $T_c=10\text{K}$ (2201), $T_c=80\text{K}$ (2212), $T_c=110\text{K}$ (2223) şeklinde artmaktadır. Bununla birlikte Bi-O tabakaları arasında CuO_2 düzlemleriyle bir, iki, üç tabaka şeklinde sandviç yapı oluşturarak perovskite yapıya benzer yapı meydana gelmektedir. Tarascon ve arkadaşları Şekil 8(b)'de görüldüğü gibi 2212 kompozisyonunun yapısının tetragonal yapıda olduğunu

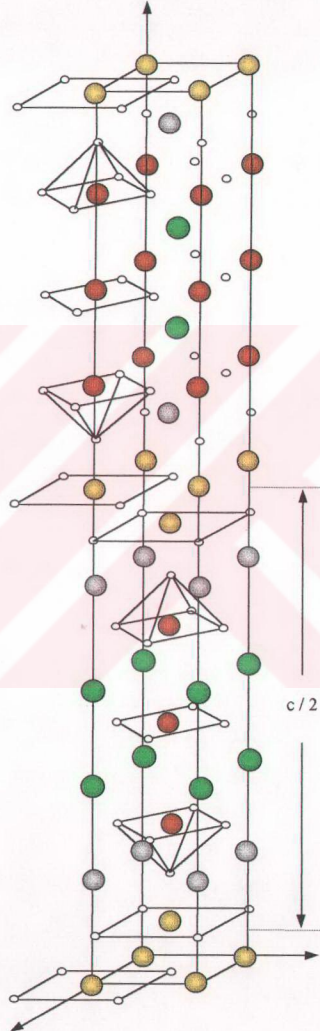
ve örgü parametrelerinin $a=3.817 \text{ \AA}$ ve $c=30.6 \text{ \AA}$ olduğunu belirlediler (Tarascon, 1988). Yapı, c-ekseni boyunca Bi_2O_2 ve Perovskite düzlemlerinin değişimli olarak sıralanışı ile oluşmuştur. Her bir Bi_2O_2 tabakası iki Bi ve O düzlemi ile Kayatuzunun yapısına benzer biçimde Bi-O atomları içerir ve her Perovskite tabakası da iki CuO_2 , iki SrO ve bir Ca düzlemi içermektedir. Birçok araştırmacı, zincirlerin c-ekseni boyunca oluştuğu ve bu nedenle farklı n sayılarına göre farklı c değerlerine sahip oldukları konusunda aynı fikirdedirler. Bu çalışmalara göre, Ca atomu 2212 birim hücrenin ortasında yer alarak alt ve üst tarafları arasında, ayna görevi



(a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2201) Kristal Yapısı



(b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) Kristal Yapısı



(c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223) Kristal Yapısı

Şekil 8. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1,2,3$) bileşiklerinin atomik dizilişleri

yapmaktadır. Ca ve Sr kanyonları, YBCO bileşimindeki Y ve Ba'un davranışına benzer şekilde işlev görmektedir. Benzer şekilde YBCO 123 yapısındaki zincirler Bi-O düzlemleriyle yer değiştirmiş gibi düşünülebilir. Yüksek sıcaklık ($n=3$, 2223) fazı, Ca ve CuO_2 tabakalarına ek olarak Perovskite tabakaları ile oluşumunu tamamlamaktadır. Bu da şekil 8(c)'de görüldüğü gibi c parametresini 36Å 'a artırır. 2201 ve 2223 süperiletkenleri benzer yapıya sahiptirler. Şekil 8 (c)'deki 2223 yapısının her bir Perovskite tabakasından bir çift Ca ve CuO_2 tabakası kaldırdığından 2201 fazı elde edilir.

1.8. Malzeme Üretim Teknikleri

Süperiletken seramiklerde yapısal ve fiziksel özellikler malzemenin seçimine göre değiştiği gibi, aynı cins malzemeden faydalanarak değişik üretim teknikleriyle birbirine göre farklı özellik gösterebilen malzemeler de elde etmek mümkündür. Aşağıda sıralanan yöntemleri, süperiletken özellikte malzeme üretmek için kullanılan yöntemlere örnek olarak gösterebiliriz:

- a) Katıhal tepkime metodu (Solid State Reaction Method)
- b) Eritme Yöntemi (Melt Process)
- c) Eritme-Büyütme Yöntemi (Melt-Texture Growth)
- d) Hızlı Eritme-Büyütme Yöntemi (Quench Melt-Growth)
- e) Eritme-Toz-Eritme-Büyütme Yöntemi (Melt-Powder-Melt-Growth)
- f) Hareketli-Bölge Yöntemi (Floating-Zone)
- g) Eritme-Döküm Yöntemi (Melt-Cast-Process)
- h) İnce ve Kalın Film Yöntemleri (Thin and Thick Film)

1.8.1. Eritme Döküm Yöntemi

Son zamanlarda süperiletken malzeme üretimlerinde kullanılan eritme döküm yöntemiyle, malzemenin, klasik toz yöntemindeki üretime göre daha homojen yapıda olması sağlanabilmektedir. Bu yöntemde, malzemeyi oluşturacak bileşikler, önce istenilen formüle göre uygun ölçülerde tartılır ve ön karıştırma işleminden geçirilir. Tozlar, bir Al_2O_3 pota içerisine konularak, uygun sıcaklıkta erimesi sağlanır. Eriyen malzeme bir kalıp içerisine dökülerek istenilen geometride camı

yapılı olarak elde edilir. Elde edilen camsı malzemeye tavlama işlemi yapılarak malzeme süperiletken hale getirilir.

1.9. Kristal Büyütme Teknikleri

Kristal büyütme işlemi, heterojen kimyasal reaksiyon tipidir. İşlem, genelde malzeme saflaştırma veya istenilen herhangi bir tek kristali çekirdek malzemesi olarak kullanarak çekirdek malzeme ile aynı atomik yapıya sahip daha büyük ölçüde tek kristal elde etmek için kullanılır. Kristal büyütme işlemi, büyütülmek istenilen kristalin cinsine göre, yöntem olarak aşağıda gösterildiği gibi üç genel başlık altında toplanabilir.

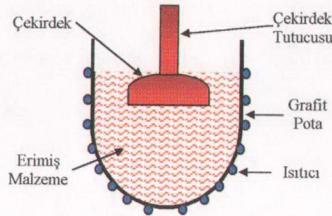
1.9.1. Tek bileşikli (monocomponent) Kristaller

1.9.1.1 Katı → Kristal Dönüşümü

- Basınç altında tavlama (strain annealing),
- Çok biçimli faz değişimi (polymorphic-phase change),

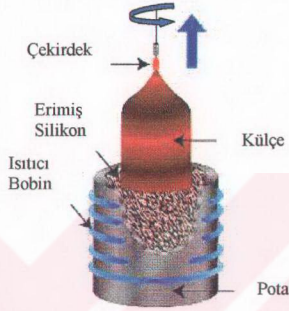
1.9.1.2. Sıvı → Kristal Dönüşümü

- Doğrudan korunumlu (conservative) yöntemler,
- Yönlendirilmiş katılaştırma (Bridgman-Stockbarger),
- Soğutulmuş çekirdek büyümesi (Cooled seed (Kypopoulos))(şekil 9).



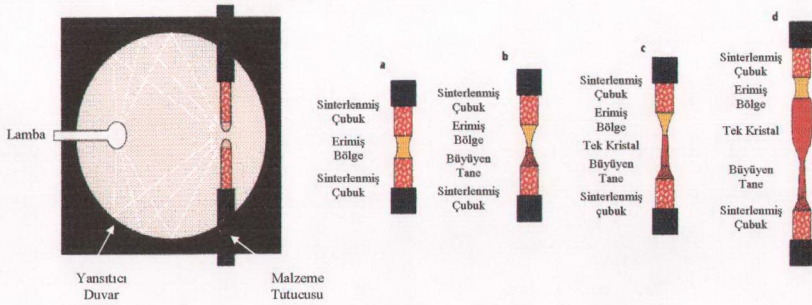
Şekil 9. Soğutulmuş çekirdek büyümesi

- d) Çekme yöntemi (Pulling (Czochralski)), (şekil 10).
 e) Dolaylı korunsuz (Nonconservative) yöntemler.
 f) Bölgeleme (Dikey, yatay, hareketli bölge (Floating Zone), Taban üzerine büyüme ...) yöntemi.



Şekil 10. Çekme yöntemi

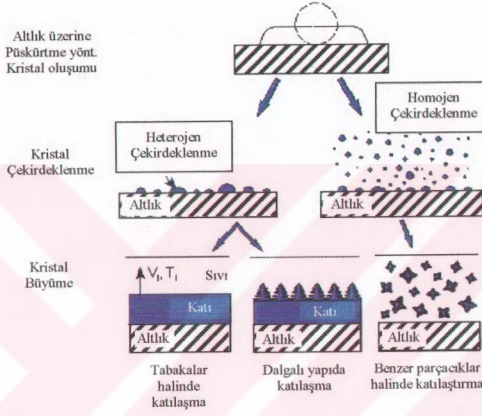
- g) Verneuil (Alevle kaynatma, Plazma , Ark görüntüsü (Arc image)) yöntemi, (şekil 11).



Şekil 11. Ark-Eritme-Büyütme

1.9.1.3. Gaz → Kristal Dönüşümü

- Buharlaştırıp yoğunlaştırma
- Püskürtme, (şekil 12).



Şekil 12. Püskürtme yöntemi

1.9.2. Çok Bileşenli (polycomponent) Kristaller

1.9.2.1. Katı → Kristal Dönüşümü

Katı çözeltilerden çöktürme

1.9.2.2. Sıvı → Kristal Dönüşümü

a) Çözeltilerden büyütme (Buharlaştırma, yavaş soğutma, ve sıcaklık değişimi)

- Sulu çözeltiler
- Organik çözeltiler
- Erimiş-tuz çözeltiler

- e) Hidrotermal şartlar altında çözeltiler
- f) Diğer inorganik çözeltiler
- g) Reaksiyonla büyütme
- h) Kimyasal reaksiyon
- ı) Elektrokimyasal reaksiyon

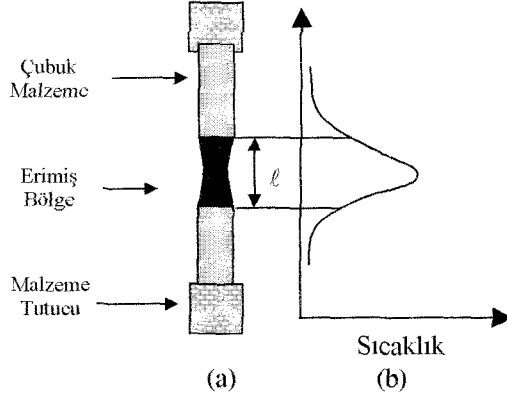
1.9.2.3. Gaz → Kristal Dönüşümü

- a) Tersinir reaksiyon ile büyütme (sıcaklık değişimi, konsantrasyon değişimi)
- b) Van Arkel (sıcak-tel) yöntemi
- c) Tek yönlü reaksiyon ile büyütme
- d) Epitaxial yöntem

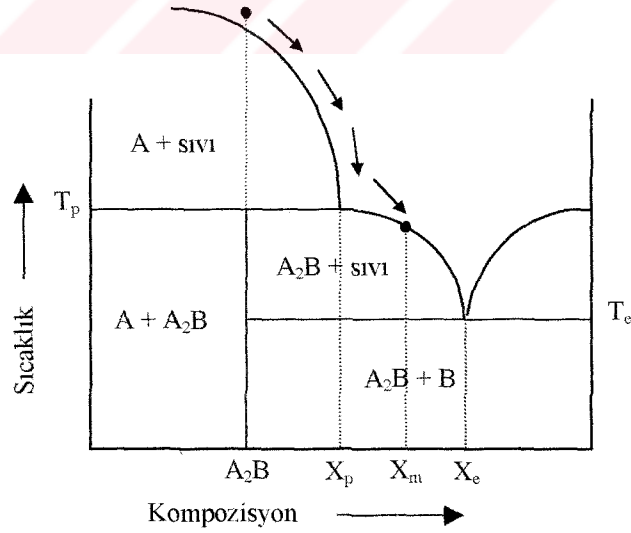
1.10. Hareketli Bölge Yöntemi (Floating-zone Method):

Yöntem, ilk olarak Keck ve Golay tarafından geliştirildi [Keck 53]. Dikey olarak duran iki tutucu arasındaki, katı çubuk malzemenin üzerinde, uzunluğu ℓ olan hareketli bir fırın sayesinde, erimiş bölgenin (yüzey geriliminden) gezdirilerek çok yavaş soğutulması esasına dayanır. Bu sistem şekil 13' te görülmektedir. Genel olarak çubuğu iki kısma ayırmak mümkündür. Besleyici çubuk olarak adlandırılan üst çubuk büyütülmesi istenilen kristal ile aynı kompozisyonda ve aynı polikristal mikro yapısına sahip olmalıdır. Çekirdek çubuk olarak adlandırılan alt çubuk ise üst çubuk ile aynı kompozisyona sahip fakat yönlendirilmiş tek kristaldir. Sistemde erimiş bölge çok yavaş ve sabit hızla polikristal besleme malzemesine doğru hareket etmektedir. Şekil 13 b'de ısıtıcı kaynağının sıcaklık değişimi görülmektedir. Erimiş bölgenin ortasındaki sıcaklık $T > T_m$, her iki kenar tarafındaki sıcaklık ise $T < T_m$ dir. Birçok yüksek-sıcaklık süperiletkenlerinde erime düzensiz (incongruently) dir. Şekil 14 'de A_2B gibi bir bileşiğin düzensiz erime davranışı görülmektedir. Sıcaklık T_p' ye kadar yükseldiğinde A_2B , X_p kompozisyonunun, sıvı ve A katı fazı olarak peritektik dönüşümü gerçekleşir. Bununla birlikte T_p ve T_e (eutectic sıcaklık) arasında katı-sıvı faz geçişi görülür. A_2B sıvı fazın X_e ve X_p arasındaki

kompozisyonuna dengelenir. Bu durum gibi besleyici çubuk A_2B çözücü içinde çözülmeyerek katı-sıvı ara durumu şeklinde olur.



Şekil 13. Hareketli-Bölge yönteminde (a) çubuk malzeme üzerindeki mevcut bölgeler ve (b) çubuk üzerindeki sıcaklık dağılımı



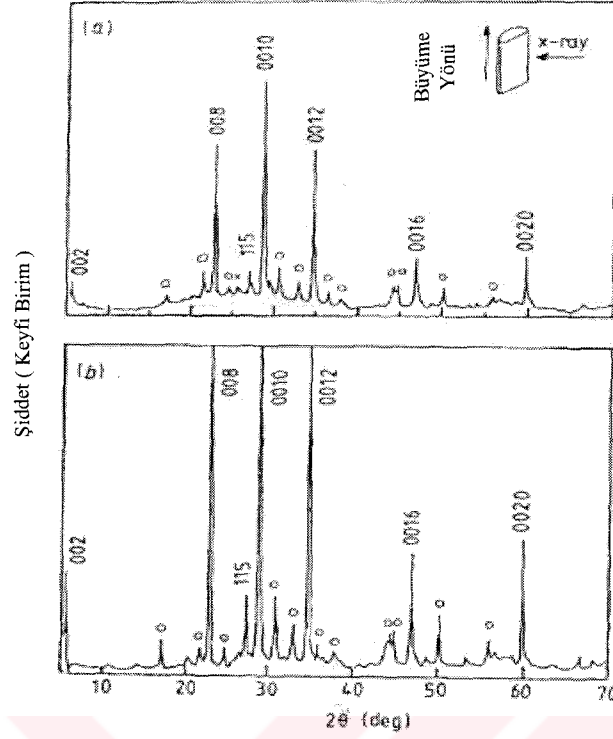
Şekil 14. A_2B gibi bir bileşiğin düzensiz erime grafiği

2. BSCCO YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Literatür Çalışması

Literatür araştırmasına 1988 yılından itibaren başladığımızda; X.P. Jiang ve arkadaşları (1988), yapmış oldukları çalışmada malzeme üretim tekniklerinden Laser Isıtmalı Kristal Büyütme Tekniği ve Katıhal Tepkime Yöntemiyle üretilen numunelerin sahip oldukları özelliklerin karşılaştırmasını yaptılar. Yüksek sıcaklık seramik süperiletkenler genellikle bulunuşunun ilk yıllarında katıhal tepkime metodunu kullanılarak üretildi. Bu yöntemle üretilen süperiletkenlerin, sıfır manyetik alanda bile, kritik akım yoğunlukları 10^3 A/cm² değerinden daha aşağıda olduğu görüldü (Cava vd., 1987; Ekin vd., 1987). J_c 'nin düşük olmasının sebebinin, taneler arasında zayıf bağın varlığından ileri geldiği düşünüldü (Ekin vd., 1987). Tek kristal büyütme metoduyla üretilen küçük bir kristalin kritik akım yoğunluğunu 10^6 A/cm² olduğu bulundu (Dinger vd., 1987). Bundan dolayı süperiletkenlerin kritik akım değerleri üzerinde kötü etkisi olan zayıf bağlantı problemi ya tek kristal üretmek, ya da taneleri yönlenmiş çoklu kristal üretmek gerektiği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Tek kristal veya taneleri yönlenmiş çoklu kristalleri üretmek için, eritme-büyütme tekniklerinden biri olan Hareketli Bölge (floating zone) tekniği bir çok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır (Gasson vd., 1970).

Laser ısıtmalı kristal büyütme tekniği (laser heated pedestal growth) oksit kristallerin büyütülmesinde kullanılan yeni bir tekniktir. Bu teknikte, pota kullanılmadığından dolayı dışarıdan, üretilen malzemeye yabancı katkıların karışması önlenmektedir (Saifi vd., 1986). X.P.Jeang ve arkadaşları Y-Ba-Cu-O malzemesini ince çubuk haline getirdiler; daha sonra 400W'lık bir lazer yardımıyla çubuk malzemenin bir ucunda büyüme başlatıldı. Üretilen malzemelerin yüzey morfolojisine bakıldığında, küçük fakat bir doğrultuda yönlenmiş taneler görüldü. Bu tanelerin, x-ışını ile incelenmesinden sonra ortorombik yapıda, Y₂BaCuO₅ (211) fazında oldukları görüldü. Bunun yanında az miktarda 123 ve BaCuO₂ fazları tespit edildi. Bu sonuçlara göre kristallerin büyüme hızlarının çok önemli olduğu ve en kaliteli kristallerin en düşük çekme hızlarında elde edilebileceğini gördüler. K. Hayashi ve arkadaşları 1990 yılında yaptıkları çalışmada, BSCCO süperiletkenlerini Hareketli Bölge metodu yardımıyla ürettirler. Bu yöntemde ısıtıcı olarak, halojen



Şekil 15. Hareketli Bölge metoduyla hazırlanmış Bi-Sr-Ca-Cu-O süperiletkenin x-ışını deseni. (a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (2212), $a=b=5.484 \text{ \AA}$, $c=30.72 \text{ \AA}$, $T_c=32\text{K}$; (b) (2223) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $a=b=5.456 \text{ \AA}$, $c=30.53 \text{ \AA}$, $T_c=87\text{K}$

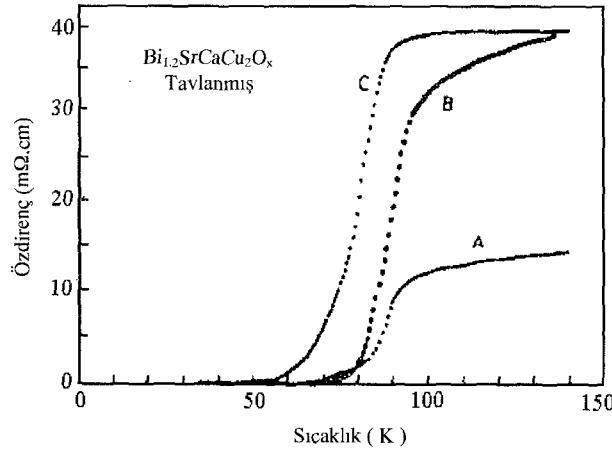
lamba ve altın kaplı elipsoid ayna kullandılar. Deney sisteminde erimiş bölge, saatte 3 mm hızla hareket ettirildi ve sonunda yaklaşık 5 mm çapında ve 80 mm uzunluğunda BSCCO kristallerin büyütülmesi başarıldı. Buradan elde edilen çubuk malzemelere yapılan mikroskopik analizde başlangıç kompozisyonu $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (2212) seçilen malzemenin büyütmeden sonraki ana fazının yine 2212 olduğu, ayrıca süperiletken olmayan diğer fazların da oluştuğu görüldü. Malzemenin x-ışını kırınım deseni şekil 15 'te görülmektedir. Bu yöntemle üretilen çoklu kristallerin taneleri kristal büyütme doğrultusuna çok iyi yönlenmiş olduğu ve sıfır alan altında süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının 87 K olduğu bulundu. Sıfır manyetik alanda ve 77K' de kritik akım yoğunluğu 14800 A/cm^2 olarak bulundu.

T. Komatsu ve arkadaşları 1991 yılında genel olarak Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O sistemi için farklı kompozisyonlarda malzemeler üreterek bunların özelliklerini incelediler; Bi tabanlı kompozisyona ait seramiklerin iyi süperiletken özellik gösterdiği ilk kez Maeda ve arkadaşları tarafından $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ olarak, belirlendi

(Maeda vd., 1988). Diğer yandan yapılan çalışmalarda Bi-tabanlı sistemde en az üç belirgin süperiletken fazın $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ ($n=1,2$ ve 3) varlığı belirlendi. Bunlar $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ veya $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_x$ olarak isimlendirilen çok düşük sıcaklık fazı ($T_c \approx 10$ K), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_x$ olarak adlandırılan düşük sıcaklık fazı ($T_c \approx 85$ K) ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ olarak adlandırılan yüksek sıcaklık fazıdır ($T_c \approx 105$ K). Bu yüzden BSCCO ailesinden $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_x$ ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ kompozisyonlarına sahip camı yapıdaki malzemeleri incelemek çok ilginç ve önemlidir.

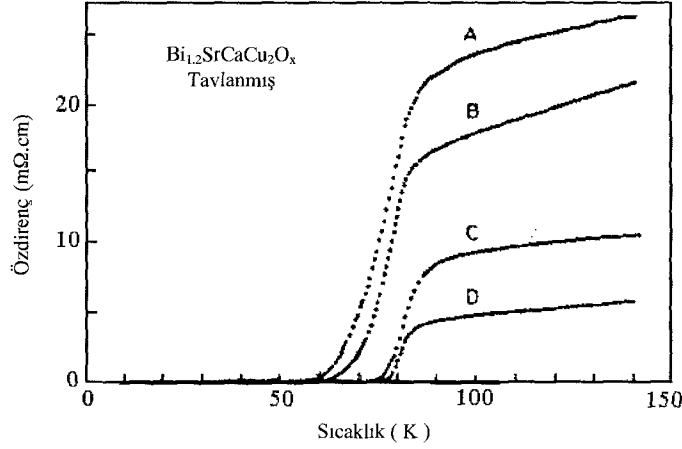
2.2. $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ (1112) camı seramikler

$\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ (1112) camı seramiklerin süperiletkenlik özellikleri bir çok araştırmacı grup tarafından incelendi ve geçiş sıcaklığı 75 K civarında belirlendi (Minami vd., 1988; Abe vd., 1988; Kanai vd., 1988). Komatsu ve arkadaşları (Komatsu vd., 1988; Komatsu vd., 1988), "Eritme-Hızlı Soğutma" yöntemiyle hazırladıkları 1112 camı olmayan seramik malzemelerin $T_{c(\text{sıfır})}$ geçiş sıcaklığını 92 K civarında ve kritik akım yoğunluğunu (77 K'de sıfır manyetik alan altında) $J_c=102$ A/cm² olarak belirlediler. Daha sonraki çalışmalarda malzeme 800°C' de azot atmosferinde tavlama işlemine tabii tutulduğunda T_c geçiş sıcaklığının 80K civarında



Şekil 16. $\text{Bi}_{1.2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin sıcaklığa bağlı öz direnç eğrisi. 20 saat hava ortamında A, 830 °C ($T_c=65\text{K}$); B, 850 °C ($T_c=71$ K); C, 870 °C ($T_c=46\text{K}$) tavlama yapılmıştır (Komatsu vd., 1989).

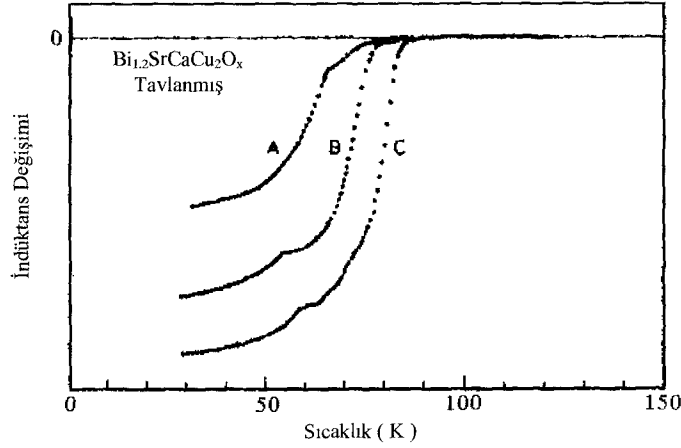
olduğu görüldü. Bi-tabanlı seramiklerin süperiletkenlik özellikleri tavlama ve soğutma şartlarına çok hassas olduğu için BiSrCaCuO_x camsı seramiklerin mümkün olan en iyi şartlarda üretilmesi gerekir.



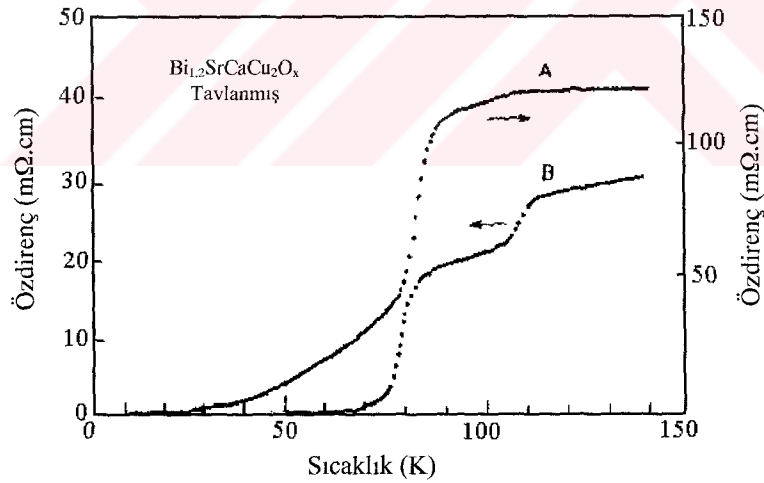
Şekil 17. Bi_{1.2}SrCaCu₂O_x malzemesinin sıcaklığa bağlı öz direnç eğrisi. 20 saat fırın ortamında A, 760 °C (T_c=57K); B, 800 °C (T_c=60 K); C, 840 °C (T_c=71K); D, 850 °C'de (T_c=60 K) tavlannmıştır (Komatsu vd., 1989)

Burada, Komatsu ve arkadaşlarının Bi_{1.2}SrCaCu₂O_x camsı seramiklerin süperiletkenlik özellikleri ile ilgili olan çalışmaları anlatılmaktadır (Komatsu vd., 1989). Şekil 16 'da Bi_{1.2}SrCaCu₂O_x malzemesi 830, 850 ve 870 °C'de 20 saat hava ortamında tavlandıktan sonra sıcaklığa bağlı direnç ölçümü eğrisi (R,T) görülmektedir. Şekil 16 'daki hava ortamında tavlannmış malzemenin R-T eğrisinde 90K'nin altındaki sıcaklıklarda büyük kuyruklar görülmektedir. 870 ve 850°C'de tavlanan malzemelerin normal durum direncinin değeri, 830°C'de tavlanan malzemeninkinden çok büyüktür. Şekil 17'deki grafikte 760, 800, 840 ve 850°C de 20 saat tavlanan (fırın ortamında soğutulan) Bi_{1.2}SrCaCu₂O_x malzemesinin sıcaklığa bağlı direnç eğrileri görülmektedir. Burada tavlama sıcaklığının artmasına göre normal durum dirençlerinin azaldığı ve T_c geçiş sıcaklığının 57 K'den 75 K'e yükseldiği görülmektedir. Şekil 18'de fırın ortamında 760°C, 800°C ve 850°C 'de 20 saat tavlannmış Bi_{1.2}SrCaCu₂O_x malzemesi için alternatif akım kullanılarak katı malzemenin sıcaklığa bağlı indüksiyon değişim eğrisi görülmektedir. Ölçüm, 0.1 Oe. a.c alan altında 713 Hz 'de Hartshorn köprüsü sistemi ile yapıldı. Bütün malzemelerde onset sıcaklığı 85K civarında olmak üzere indüktans değişim eğrileri elde edildi. Bu eğrilerden özellikle 850°C'de tavlanan malzemenin indüktans değişim

eğrisinde 60K`de belirgin bir adım gözlemlendi, diğer 760°C`de tavlanan malzemede ise iki adım olarak derece derece değişen bir eğri görüldü. XRD kırınım deseninde ise bu tavlanan malzemelerde genelde düşük sıcaklık fazlarının piklerine rastlanıldı; yüksek sıcaklık fazının piklerine ise rastlanılmadı. Bu sonuç Şekil 17 ve 18`de



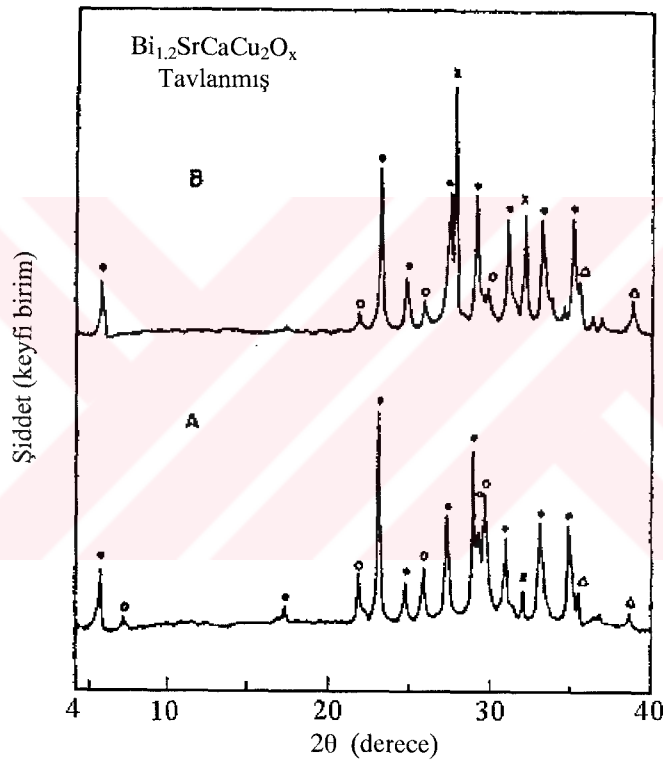
Şekil 18. Fırın Ortamında, A; 760 °C; B, 800 °C ve C; 850°C`de 20 saat tavllanmış $\text{Bi}_{1.2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin sıcaklığa bağlı indüktans değişimi eğrileri (Komatsu vd., 1989)



Şekil 19. 880°C`de 20 saat tavllanmış $\text{Bi}_{1.2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ camsı seramiğinin, A, hava ortamında hızlı soğutma ($T_c=17\text{K}$) ve B, fırın ortamında yavaş soğutma hallerindeki öz direnç eğrileri ($T_c=66\text{K}$) (Komatsu vd., 1989)

$\text{Bi}_{1.2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ camsı seramiklerinde 850°C`nin altındaki tavlama sıcaklıklarında düşük sıcaklık fazının arttığı, T_c geçiş sıcaklık değerinin, düşük sıcaklık fazının geçiş sıcaklığına benzediği görüldü. $\text{Bi}_{1.2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ camsı seramiklerinde yüksek sıcaklık

fazının oluşumunu sağlamak için, camsı malzemeler 880°C 'de 20 saat tavlandı ve iki farklı şekilde (direkt olarak hava ortamında hızlı soğutma ve fırın ortamında yavaş soğutma) soğutma işlemi yapıldı. Elde edilen malzemelerin sıcaklığa bağlı öz direnç ölçümleri şekil 19 'da görülmektedir. A eğrisinde, direkt hava ortamına çıkarılan malzemenin direnç eğrisi görülmektedir. Burada normal durum direncinin çok büyük ve geçiş eğrisinde uzun kuyruk olduğu görüldü. B eğrisinde görülen, fırın ortamında soğutulan malzemede ise, normal durum direnci diğerine göre daha küçük ve geçiş sıcaklığının yüksek sıcaklık fazının geçiş sıcaklığına benzer şekilde 105 K civarında olduğu görüldü. Bu sonuç malzemelerde süperiletkenlik özelliklerinin



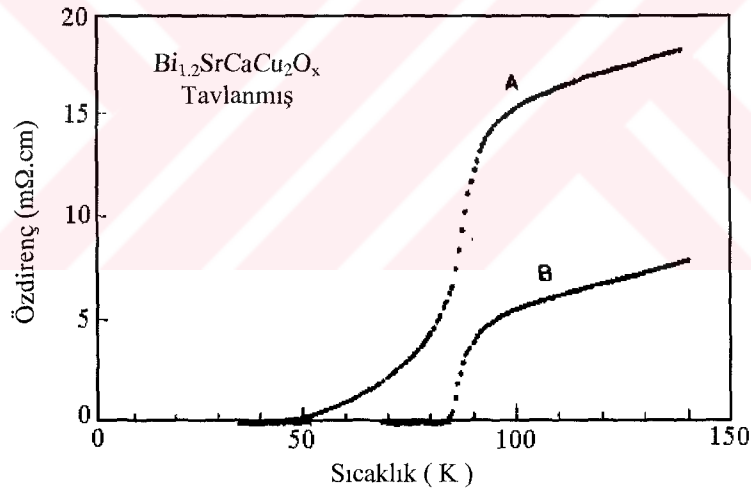
Şekil 20. $\text{Bi}_{1.2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin 880°C 'de 2 saat hava ortamında tavlama sonrası XRD deseni: A, hava ortamında soğutma; B, fırın ortamında soğutma. o, $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_x$; •, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$; Δ, CuO ; x, tanımlanamayan faz (Komatsu vd., 1989)

iyileşmesi için tavlamanın, malzemenin kısmi erime sıcaklığına yakın bölgelerde ve yavaş soğutmanın yapılması gerektiğini ortaya koydu. Şekil 20'de tavlanan malzemelerin XRD desenleri görülmektedir. Hava ortamında soğutulan malzemenin deseninde, normal faz ve düşük sıcaklık fazı açıkça görüldü. Fırın içerisinde yavaş

soğutulan malzemenin deseninde ise düşük sıcaklık piklerinin şiddetlerinde zayıflama gözlenirken, belirlenemeyen $2\theta = 32^\circ$ civarındaki pikin şiddetinde büyüme görüldü. Ayrıca $2\theta = 28^\circ$ civarında başka tanımlanmayan pikler oluştuğu belirlendi. Şekil 20' den belirlenen bu sonuçlar, fırın ortamında yavaş soğuyan malzemelerde bazı reaksiyonların meydana geldiğini belli etmektedir.

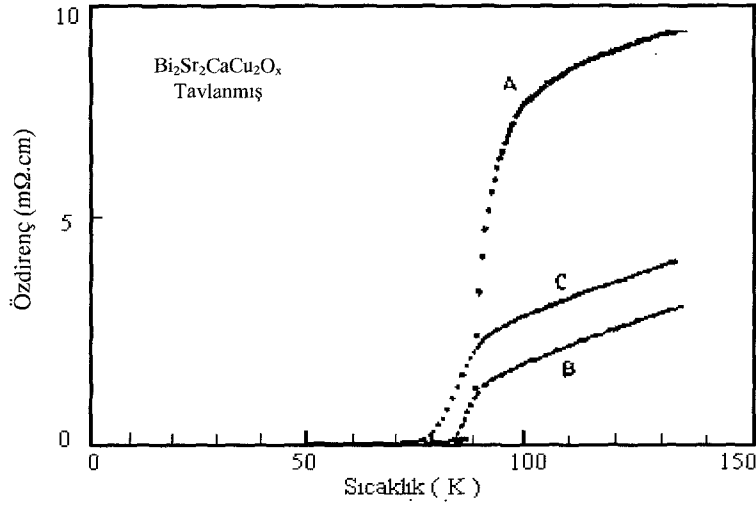
2.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212) camısı seramikler

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212) veya $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ (4334) camısı seramiklerin süperiletkenlik özellikleri birçok araştırmacı tarafından incelendi (Sato vd., 1988; Chaudhuri vd., 1989), ve $T_{c(\text{sıfır})}$ 'ın 45-85K arasında olduğu gözlemlendi. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ kompozisyonu, (2201) düşük sıcaklık fazına benzediği ve eritme-hızlı soğutma yöntemi ile bu kompozisyondaki malzemelerin kolayca camısı yapıya dönüşmesi, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camısı seramiklerin süperiletkenlik özelliklerinin



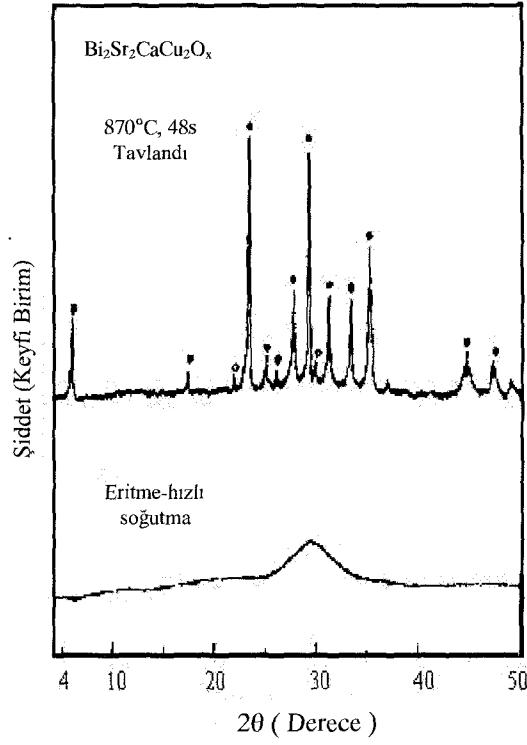
Şekil 21. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin A, 800°C 'de 24 saat ($T_c = 42\text{K}$); B, 800°C 'de 48 saat ($T_c = 83\text{K}$) tavlandıktan sonra sıcaklığa bağlı öz direnç grafiği (Komatsu vd., 1989)

incelenmesini daha önemli bir ayrıntı haline getirmiştir. Burada Komatsu ve arkadaşlarının $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camısı seramikleri için yapmış oldukları deneysel çalışma gösterilmektedir. İlk olarak tavlama zamanının $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camısı seramiklerinin süperiletkenlik özellikleri üzerindeki etkisi incelendi. Şekil 21'de görülen grafikte 800°C 'de 24 saat ve 48 saat (hava ortamında soğutulan malzeme)

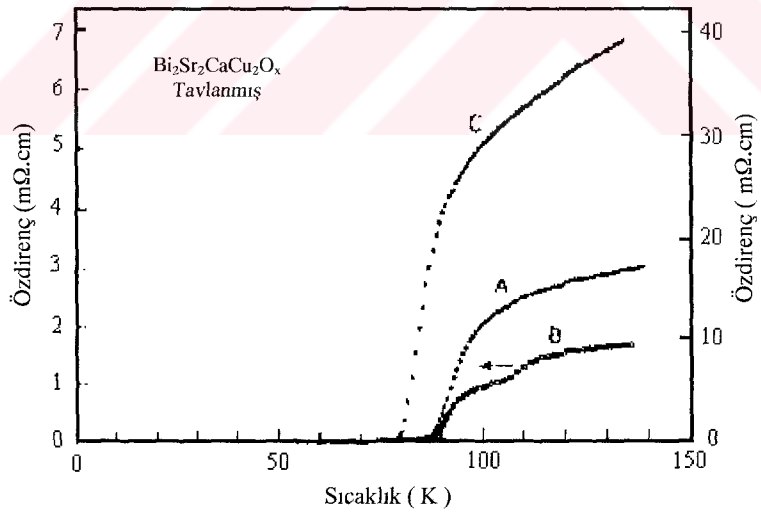


Şekil 22. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin sıcaklığa bağlı öz direnç eğrisi. A, 820°C 'de 48 saat hava ortamında soğutulmuş; B, 820°C 'de 48 saat fırın ortamında soğutulmuş; C, 820°C 'de 72 saat hava ortamında soğutulmuş ve 400°C 'de 10 saat bekletilmiş ($T_c=78\text{K}$) (Komatsu vd., 1989)

tavlanan malzemelerin öz direnç-sıcaklık grafiği görülmektedir. Bu grafikten görüldüğü gibi 48 saat bekletilen malzemede daha keskin bir geçiş gözlenmiştir. Bu geçiş 83 K 'da olup düşük sıcaklık fazının ($T_c=85\text{ K}$) geçiş değerine benzer bir değerdedir. Diğer yandan 24 saat tavlanan malzemede ise normal durum direnci çok geniş ve uzun bir kuyruk gösterdi. 820°C 'de 48 saat ve 72 saat tavlanan malzemelerin sıcaklığa bağlı direnç ölçümleri şekil 22'de görülmektedir. Burada hava ortamında soğutulan malzemelerin fırın ortamında soğutulmasıyla karşılaştırıldığında $T_c=88\text{ K}$ 'den $T_c=85\text{ K}$ 'e değiştiği ve 400°C 'de tavlano hava ortamına açılan malzemede de $T_c=78\text{ K}$ olduğu görülmüştür. Şekil 23'de hava ortamında soğutulan malzemelerin XRD desenleri görülmektedir. İlk grafikte görüldüğü gibi ana pikler düşük sıcaklık fazına ait, bazı küçük pikler de çok düşük sıcaklık fazına aittir. CuO çökmesine rastlanmamıştır. Şekil 23 'ün ikinci grafiğine bakıldığında eritme-hızlı soğutma ile elde edilen $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camısı malzemenin x-ışını grafiği görülmektedir. Şekil 24 'de 850 , 860 ve 870°C 'de 48 saat hava ortamında tavlanoarak soğutulmuş malzemenin sıcaklığa bağlı öz direnç grafiği görülmektedir. Burada T_c değerleri tavlama sıcaklığının artmasıyla azalmaktadır. $T_c=105\text{ K}$ civarında dirençteki küçük düşüş, malzemenin 860°C 'de tavlanoması ile



Şekil 23. Eritme-hızlı soğutma ve 820°C'de 48 saat hava ortamında soğutulan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ malzemelerin oda sıcaklığında XRD desenleri. o, $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_x$; •, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$



Şekil 24. Hava ortamında 48 saat tavllanmış $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin sıcaklığa bağlı öz direnç ölçümü (Komatsu vd., 1989). A, 850°C ($T_c=86\text{K}$); B, 860°C ($T_c=82\text{K}$); C, 870°C ($T_c=78\text{K}$)

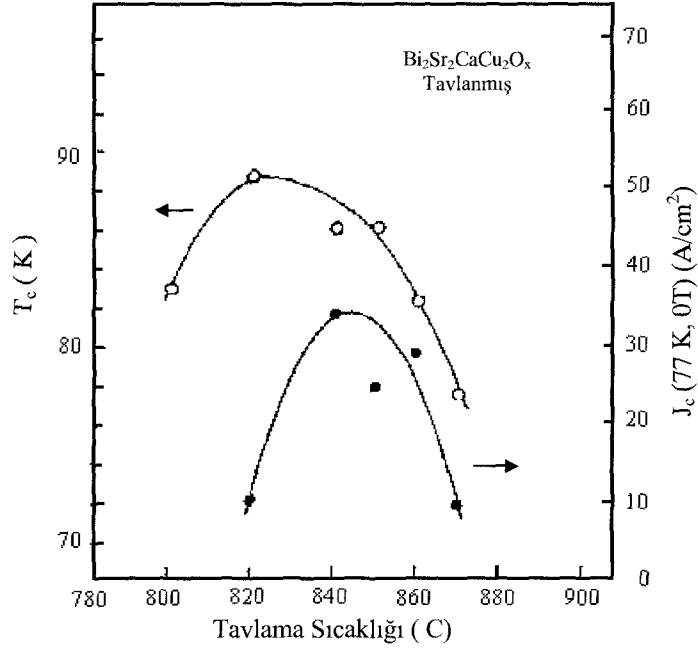
az miktarda yüksek sıcaklık fazının oluştuğunu gösterdi. Malzeme 870 °C'de tavlendiğinde normal durum direncinin diğer tavlanan malzemelere göre çok arttığı

ve yüksek sıcaklık fazının oluşumunun engellendiği görüldü. Şekil 25'de, 48 saat farklı sıcaklıklarda (hava ortamında) tavlanan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ malzemesine ait bir grafik görülmektedir. Bu grafikte $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ camsı seramiklerinin en iyi tavlama sıcaklığının $800\text{ }^\circ\text{C}$ civarında olduğu belirlendi. Bu sıcaklıkta elde edilen malzemelerin geçiş sıcaklığı $T_c = 80\text{ K}$ ve kritik akım yoğunluğu 77 K 'de sıfır manyetik alan altında $J_c = 35\text{ A/cm}^2$ olarak belirlendi (ölçüm malzemesi tavlama $840\text{ }^\circ\text{C}$ olarak yapıldığında elde edilmiştir). Bu değer yüksek gibi görülse de BSCCO ailesinde sıradan metotlarla $J_c = 50\text{ A/cm}^2$ civarında olan malzemeler elde edilmektedir (Togano vd., 1988; Kikuchi vd., 1989).

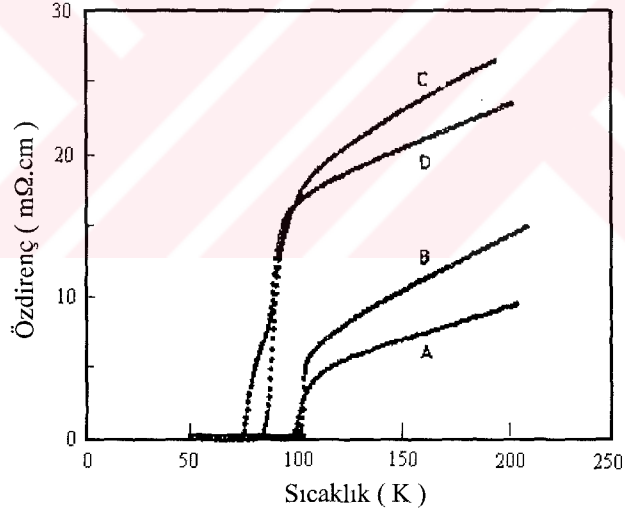
2.4. $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223) Cam Seramikler

2223 cam seramiklerin süperiletkenlik özellikleri Hinks ve arkadaşları (Hinks vd., 1988), Tohge ve arkadaşları (Tohge vd., 1989), Shi ve arkadaşları (Shi vd., 1989) ve Sato ve arkadaşları (Sato vd., 1989) gibi araştırma grupları tarafından incelendi ve 2223 bileşiğinin camsı yapısı, ikiz tamburlu soğutma metoduyla başarılı bir şekilde üretildi. Bu malzemenin $860\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat tavlama işleminden sonra 86 K 'de sıfır direnç gösterdiğini belirlediler, fakat yüksek sıcaklık fazının varlığı bu malzemelerde görülmedi. Shi ve arkadaşları (Shi vd., 1989) 2223 camsı yapıyı ani soğutma ile ürettiler ve bu malzemeyi $870\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 ile 16 gün süre ile tavladılar. Elde edilen malzemelerden çizilen direnç eğrilerinde süperiletkenliğe dönüş sıcaklığı ($T_{c,offset}$) 110 K 'de başladı ve 80 K 'de sıfır direnç özelliğine ulaştı. Bu sonuca göre 2223 camsı seramiklerden büyük oranda yüksek sıcaklık fazı elde etmenin zor olduğu sonucuna varıldı. Bundan sonra birçok araştırmacı (Sato vd., 1989; Ibara vd., 1989; Sato vd., 1989; Komatsu vd., 1989) geçiş sıcaklığı 100 K civarında olan $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ süperiletken cam seramikler üretmeyi başardılar.

Ibara ve arkadaşları Pb-tabanlı BSCCO (2223), 102 K geçiş sıcaklığına sahip malzemeleri standart eritme soğutma yöntemiyle elde ettiler (Takano vd., 1989). Sato ve arkadaşları (Sato vd., 1989), $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ cam seramikleri yoğun bir şekilde incelediler ve $840\text{ }^\circ\text{C}$ de 150 saat hava ortamındaki tavlamadan sonra 99 K süperiletkenlik geçiş sıcaklığı elde ettiler.



Şekil 25. Hava ortamında 48 saat tavllanmış $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ malzemesinin kritik sıcaklık (T_c) ve sıfır manyetik alan altında (77K'de) kritik akım yoğunluğu (Komatsu vd., 1989)



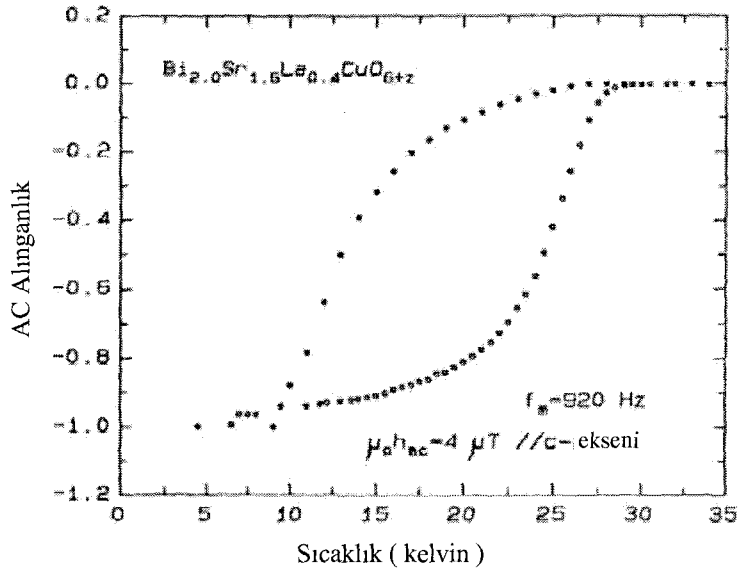
Şekil 26. $\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ (A ve B) ve $\text{BiPb}_{0.2}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ (C ve D) malzemelerinin hava ortamında 250 saat tavlandıktan sonraki sıcaklığa bağlı özdirenç eğrisi (Komatsu vd., 1989)

Komatsu ve arkadaşları $\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ (malzeme A ve B) ve $\text{BiPb}_{0.2}\text{SrCaCu}_{1.5}\text{O}_x$ (malzeme C ve D) süperiletken camsı seramikleri eritme-hızlı soğutma yöntemiyle ürettirler ve bu numuneleri 830 ve 840 °C de 250 saat hava ortamında tavlama işlemine tabii tuttular. Yapılan direnç ölçümlerinde A ve B

malzemesinin normal haldeki direnç değerinin C ve D malzemesinin direnç değerinden çok küçük olduğu $T_{c(A)}= 98$ K, $T_{c(B)}= 80$ K olarak belirlediler. Şekil 26 'daki her iki malzemenin geçiş eğrilerine bakıldığında A ve B malzemesinin 100 K üzerinde keskin bir şekilde geçtiği ve yapının yüksek sıcaklık fazı olduğu, C malzemesinin ise 85 K 'de geçiş yapmasıyla yapının düşük sıcaklık fazı olduğu sonucuna varıldı. Bu malzemelerin indüktanslarının sıcaklıkla değişimleri ölçüldüğünde de aynı sonuçlar elde edildi. Bu deneylerden elde edilen en önemli sonuçlardan bir tanesi A malzemesinin yüksek sıcaklık faz oranının B malzemesinin faz oranından çok yüksek olduğudur. Yüksek sıcaklık kristal yapısında BSCCO 'ya Pb elementi katıldığında A malzemesinin atomik oranları 2:2:2:3 şeklinde olacaktır ve bu oranda yüksek sıcaklık fazını temsil etmektedir. A malzemesinin kimyasal bileşimi plazma emisyon spektroskopisiyle analiz edildiğinde eritme ve tavlama süresince malzemenin kimyasal kompozisyonundaki değişimin çok küçük olduğu bulundu. Bu sonuçlar Bi, Pb tabanlı cam seramiklerde yüksek sıcaklık fazının kristal yapısında Bi içine Pb elementinin katılabildiğini göstermektedir.

2.5. Hareketli-Akkor Bölge Metodu

Emmen J.H.P.M ve arkadaşları 1993 yılında BSCCO ailesiyle ilgili çalışmalarında Ca yerine La kullanarak farklı bir bileşik oluşturmuş ve bu bileşiği Hareketli-akkor bölge yöntemi kullanarak kristal büyütme işlemine tabii tutmuştur; Emmen ve arkadaşları 2000 Watt'lık Xenon lamba ile oluşturduğu hareketli-bölge metodunun kullanıldığı düzenekle Bi oksit süperiletkenlerinden $n=1$ yapısına kristal büyütme işlemi uygulandı ve bu kompozisyonda tabaka halinde kristalleşme meydana geldiğini gördüler. Tavlama sonrası $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+z}$ kompozisyonunda $T_{c,\text{max}} = 29$ K elde edildi. Emmen ve arkadaşları $n = 2$ ve 3 kompozisyonlarının, $n = 1$ kompozisyonuna göre çok daha karmaşık yapıda olduklarını gördüler. Büyütme işlemi sonucunda elde edilen plaka şeklindeki kristaller a - b kristalografik düzlemine sahiptirler; en büyük kristal $\text{Bi}_{2.3}\text{Sr}_{1.7}\text{CuO}_{6+z}$ kompozisyonunda 15×4 mm² olarak elde edildi, fakat elde edilen bu kristallerin tavlama sonrası süperiletken olmadıkları görüldü. Süperiletken kristaller $\text{Bi}_{2+x}(\text{Sr},\text{La})_{2-x}\text{CuO}_{6+z}$ katı çözeltilisinde La yerine Sr katılarak elde edildi (Emmen vd., 1993).



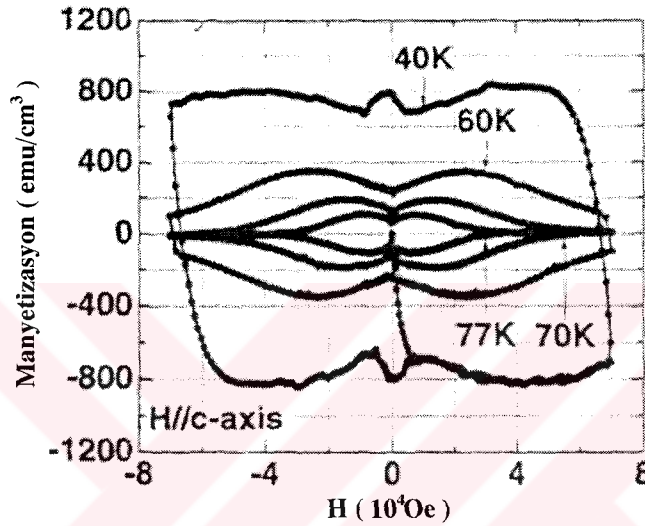
Şekil 27. $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+z}$ kompozisyonunda büyütülen ve tavlanan malzemenin süperiletkenlik geçiş eğrisi

T. Egi ve arkadaşları yine hareketli bölge yöntemini kullanarak 1996 yılında $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bileşiği üzerinde çalışmalar yaptılar. Bu çalışmada; T. Egi ve arkadaşları $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Nd123, $x \approx 0.1$) kompozisyonundan yürüyen-bölge yöntemini kullanarak tek kristal elde ettiler ve elde edilen kristallerin süperiletkenlik özelliklerini çalıştılar. Bu kristallerin artan alana göre manyetik gecikme (M-H) eğrilerini alanın c-eksenine paralel ve dik olma durumuna göre incelediler. Şekil 28' de değişik sıcaklıklarda ölçülmüş Nd123 tek kristalinin manyetik gecikme eğrisi görülmektedir. a-b düzlemine dik yöndeki manyetik alan, a-b düzlemine paralel olan alandan daha küçük olduğu görüldü. Genel olarak yüksek anizotropiye sahip malzemelerde tersinmezlik, a-b düzlemine dik olan alanda daha düşük olmaktadır. Buradaki YBCO 123 tek kristalinde Zhukov ve arkadaşları (Zhukov vd., 1995), 60K'nin altındaki sıcaklıkta ikili pik yapısı gözlediler. Bu yapının, ikizleme yapısı ile vortex (girdap) örgü arasındaki etkileşmeden meydana geldiğini tahmin ettiler. Koblishka ve arkadaşları (Koblishka, 1996), sıcaklığa bağlı, düşük alan (1.9×10^4 Oe) civarında ek bir pik gözlediler. (Bu pik 50-70K arasında Nd123 tek kristalinde görüldü). Elde edilen kristallerin değişik

sıcaklıklardaki alana bağılı kritik akım yoğunlukları şekil 29 'da görülmektedir. Bu kritik akım yoğunluğu genişletilmiş Bean modeli

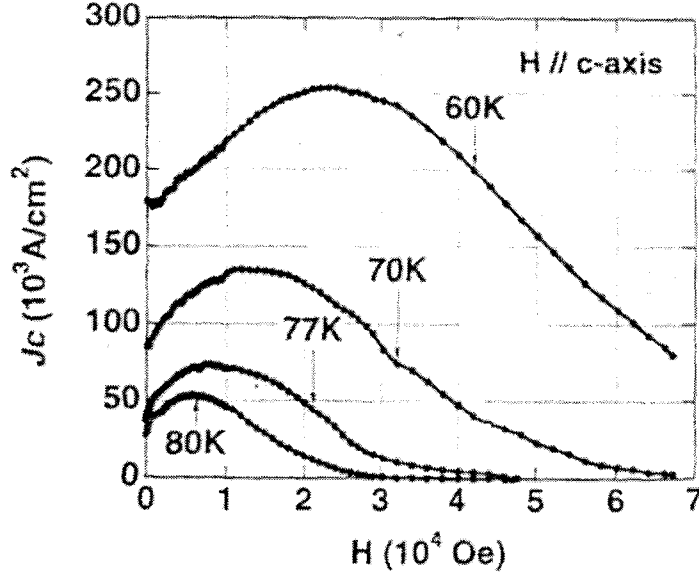
$$J_c = \frac{20(\Delta M)}{\left[a \left(1 - \frac{a}{3b} \right) \right]}$$

ifadesinden hesaplandı. 77 K 'de 76300 A/cm^2 ve 70600 A/cm^2 'lik J_c değerleri sırasıyla $0.75 \times 10^4 \text{ Oe}$ ve $1 \times 10^4 \text{ Oe}$ alanlarında elde edildi.



Şekil 28. Nd(Ba_{1-x}Nd_x)₂Cu₃O_{7-x} tek kristalinin (H||c-ekseni) manyetik alan c-eksenine paralelken 40, 60, 70, ve 77K 'deki M-H eğrisi

Zou ve arkadaşları 1997 yılında akı-büyütme (flux-growth) ve hareketli bölge metodunu kullanarak elde edilen PrBa₂Cu₃O_x kristalinin karşılaştırmalı karakteristik özelliklerini çalıştılar. Her iki yöntemle elde edilen kristaller tetragonal yapıda ve P4/mmm uzay gruplarına sahiptirler. Yürüyen bölge yöntemiyle elde edilen kristallerin c örgü parametreleri, diğer yönteme göre elde edilen c parametresinden büyük olduğu görüldü. Yapılan tavlama işleminden sonra hareketli bölge yöntemiyle elde edilen kristaller 80 K'nin altında süperiletkenlik özelliği gösterdi. Bu iki yöntemle elde edilen kristallerin c örgü parametreleri üretim yöntemine bağlı olarak 11.7 Å ile 11.9 Å arasında değiştiği görüldü. c-ekseninin uzunluğunda görülen geniş dağılımın, örgü kusurları, oksijen boşlukları ve katyonların düzensizliğinden ileri geldiği sonucuna varıldı (Zou vd., 1997).

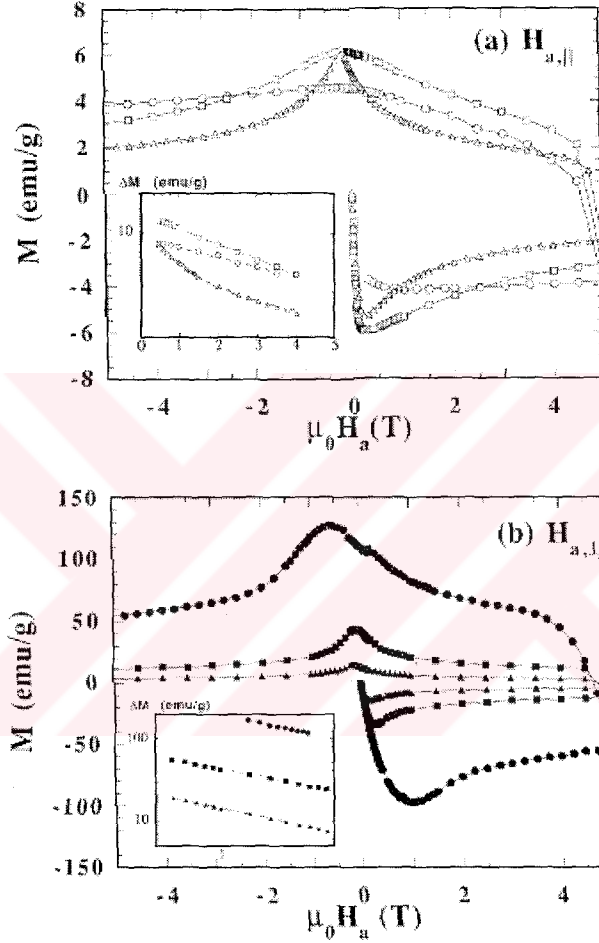


Şekil 29. $\text{Nd}(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ tek kristalinin ($H \parallel c$ -ekseni) manyetik alan c -eksenine paralelken 60, 70, ve 77K deki J_c - H özelliklerinin eğrisi

E. Martinez ve arkadaşları 1997 yılında lazer destekli hareketli bölge tekniğini kullanarak 2212 kristallerini büyüttüler; yönlendirilmiş silindirik polikristal malzemeleri (fiberler) değişik büyüme oranlarında incelediler. Düşük hızlarda elde edilen malzemelerin mikroyapıları incelendiğinde, daha büyük taneli ve çok iyi yönlendirilmiş oldukları gözlemlendi. Yönlendirilmenin düzenliliğine bağlı olarak malzemelerin manyetizasyon'u farklı sonuçlar vermektedir. Tane içi ve taneler arası olan akım yoğunlukları yönlendirme derecesine bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. Şekil 30 'da manyetizasyonun alana dik ve paralel olduğu iki eğri görülmektedir. Burada farklı büyüme oranlarına sahip malzemelerin birbirlerine göre karşılaştırması yapılmaktadır. Yapılan karşılaştırmalarda $M \perp B$ eğri genişliği düz bir yükselme gösterirken, $M \parallel B$ eğri genişliği çok az bir yükselme göstermektedir (Martinez vd., 1997).

Balbashov ve arkadaşları, hareketli-Bölge yöntemiyle SrTiO_3 altlıklar üzerinde YBCO Josephson kavşakları ve dc SQUID'ler için ince filmler ürettiler. Üretilen bu filmlerin, 77 K'de $2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğuna sahip ve filmlerde oluşan tanelerin, hareketli bölgenin hareket doğrultusuna göre 24° 'de meydana geldiğini gözlediler. Hareket doğrultusuyla 37° 'lik açı yapan yönelmelerde kritik

akımın $J_c = 2 \times 10^3$ A/cm² değerine düştüğü görüldü. Buradan tane yönelmesinin akım yoğunluğu üzerinde ne kadar önemli olduğu görülmektedir. Bu yöntemle elde edilen filmlerden yapılan dc SQUID'lerin indüktansı 20-80 pH, kritik akımları 20-150 μ A ve meydana gelen voltaj modülasyonu 10-40 μ V olarak belirlendi (Balbashov vd., 1997).



Şekil 30. “Lazer floating zone” yöntemiyle üretilen BSCCO (2212) malzemesinin 5T alan altında yapılan manyetizasyon $M(H_a)$ hysteresis eğrisi.(a). $H_{a,||}$, (b). $H_{a,\perp}$

F.M. Costa farklı bir uygulama olarak, süperiletken fiberleri, lazer hareketli bölge (LFZ) yöntemini kullanarak üretti. Buradaki asıl amaç, eksen doğrultusunda yönelmiş kristal yapılar elde etmektir. Bu yöntem, $Sr_{0.3}Ca_{0.7}CuO_2$ (1/1) (yüzeydeki ilk çekirdekleşme olan malzeme), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (2212) ve $Bi_4Sr_4CaCu_3O_{14}$ (4413) Bi-sistemine uygulandı. En çok istenilen yönelme 1. Kompozisyonda görüldü.

Bu arada b-ekseninin çekme doğrultusuna paralel olduğu belirlendi. 2212 ve 4413 süperiletken fazları hareketli bölge işleminden sonra b-eksenine (çekme eksenine) paralel olduğu ve a ve c eksenlerinin 1/1 kristalinin eksenine göre $\pi/2$ kadar döndüğü görüldü (Costa vd., 1997). Bu çalışmaya ek olarak Costa ve arkadaşları lazer hareketli bölge tekniği ile üretilen BSCCO süperiletken fiberlerin manyetik alınganlığı ve kritik akım yoğunluğunun çekme oranına sıkı bir şekilde bağlı olduğunu gördüler. Akım taşıma için tercih edilen tane yönelmesi, $4,17 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ hızında elde edildi. Burada üretilen fiberlerin süperiletken faz oranı bakımından düşük olduğu fakat kritik akım yoğunluğunun çok yüksek olduğu görüldü. 2212 ve 4413 süperiletken fazların “epitaxial” olarak büyütülmesi istenilen yönelmeyi 1/1 ilk fazı (ön fazı) yardımıyla sağlamaktadır. Isıl işleminden sonra bu yönelmenin değişmediği gözlemlendi (Costa vd., 1997).

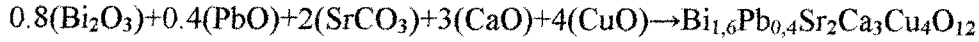
Prabhakaran ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada platin tel ısıtıcılı hareketli bölge tekniği yardımıyla $\text{Bi}_{2,2}\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) malzemesinin kristalleri yönlendirildi. Bu teknikle, Pr katkılı 2212 numune hiçbir mikro çatlak olmaksızın üretildi. Pr katkısının örgünün c-ekseni değerini düşürdüğü, ve a ve b eksenlerinde fazla bir değişiklik yapmadığı görüldü. Aynı zamanda Pr katkısı katı yapının yönelme doğasını düşürdüğü ve yüksek katkı oranlarında, Bi içermeyen fazın meydana geldiği belirlendi. Kompozisyonun incelendiği analiz sonuçlarında, Pr katkısının yalnızca %75'i kristal yapı içerisine girdiği görüldü. Pr miktarının artmasıyla Sr/Ca oranının arttığı, $x=0$ katkıda, metalden yalıtıkana geçişin olduğu direnç ölçümüyle tespit edildi (Prabhakaran vd., 1997).

Martinez ve arkadaşları 2212 ince çubuklarda, lazer hareketli bölge yöntemi ile tanelerin yönelmesini başardılar. Bu yöntem tabii olan malzemelerin, 1,6-2 mm çapında, 10 cm uzunluğunda ve 3 kA/cm^2 kritik akım yoğunluğuna sahip olduğu tespit edildi. Çubuğun eksenine dik doğrultuda 0.02 Tesla'lık bir alan uygulandığında kritik akım yoğunluğunun $1,5 \text{ kA/cm}^2$ değerine düştüğü görüldü. Alan altında ki taşıyıcı akım değerinin düşüşünün, silindir numune için geliştirilen Kritik Hal-Modeli yardımıyla, manyetik gecikme kayıplarından ileri geldiği vurgulandı. DC alandaki kayıp ölçümleri, akımın artışıyla, direncin yükseldiğini gösterdi. Farklı frekanslarda yapılan AC ölçümlerinde malzemelerin güçlü olarak frekansa bağımlı oldukları belirlendi (Martinez vd., 1998).

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Toz üretimi

Genelleştirilmiş $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ sistemi içinde, $n=4$ ($\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$) başlangıç kompozisyonunu üretmek için Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaO ve CuO toz miktarları 2234 stokiometrik oranlarına uygun olarak



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

$$T=1243.704$$

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

reaksiyon denklemlerine göre hesaplandı. Toplam kütlesi 100gr olan kompozisyonun bileşik miktarları,

$$\begin{aligned}\text{Bi}_2\text{O}_3 &= 29.9724 \text{ gr} \\ \text{PbO} &= 7.1782 \text{ gr} \\ \text{SrCO}_3 &= 23.7403 \text{ gr} \\ \text{CaO} &= 13.5273 \text{ gr} \\ \text{CuO} &= 25.5816 \text{ gr}\end{aligned}$$

olarak belirlendi.

3.2. Karıştırma

Yukarıda örneği verilen şekilde $n=4$ için tartımı yapılan toz malzemeler, içerisinde bilya bulunan bir cam şişeye konuldu. Şişe içerisindeki tozlar arasında homojen karışım sağlanması amacıyla, şişeler mekanik olarak 4 saat düşük hızda döndürüldü.

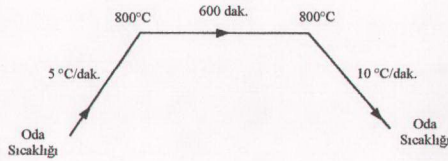
3.3. Kalsinasyon

Karıştırma işlemi yapılan tozlar, bir Al_2O_3 pota içerisine konuldu. Toz malzemeler arasında, atomik boyutta, ilk bağlanma işleminin gerçekleştirilebilmesi

için pota, 818 EUROTHERM elektronik kontrollü LENTON marka fırın (Şekil 31) içerisine konularak ısıl işlem gerçekleştirildi. Fırın sıcaklığı, Şekil 32'de görüldüğü gibi 5°C/dakika hızla yükseltilecek 800°C'de, 10 saat, hava ortamında tutuldu ve 10°C/dakika hızla soğutulurak oda sıcaklığına düşürüldü.



Şekil 31. Lenton marka fırın (1600°C ayarlanabilir)



Şekil 32. 2234 tozlarının kalsinasyon programı

3.4. Öğütme

Kalsinasyon işlemi yapılan tozlar, potalardan çıkarıldı ve ısıtım sırasında pota içerisinde külçe haline gelen malzeme, havanın içerisinde konularak tekrar yeterli incelekte toz haline gelinceye kadar (yaklaşık 20 dakika) öğütme işlemi yapıldı. Bu işlemin yapılmasının sebebi, karıştırma ve kalsinasyon sırasında malzemede oluşabilecek homojen olmayan malzeme bölgelerini ortadan kaldırmaktır.

3.5. Malzeme üretimi

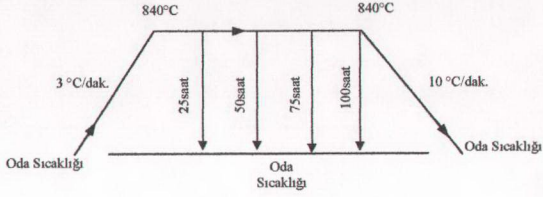
Kalsinasyon işleminden elde edilen tozlardan, süperiletken yapı içeren numuneler üretmek için “Katıhal Tepkime” ve “Eritme-Döküm” yöntemleri kullanıldı.

3.6. Katıhal Tepkime yöntemi

Toz malzeme, kalsinasyon işleminden sonra, 2,5 gr'lık gruplar halinde tartıldı ve 13mm çapındaki silindirik pres kalıbı kullanılarak 3 ton basınç altında preslenerek tabletler üretildi. Elde edilen tabletler, bir Al_2O_3 kayık pota içerisinde konuldu ve Şekil 31'de görülen fırına koyularak, Tablo 1'de verilen sıcaklık ve zamana uygun olarak tavlama işlemine tabi tutuldular. Tabletler, 25, 50, 75, 100 saat'lik dört farklı tavlama süresi sonunda doğrudan fırından oda sıcaklığına çıkarıldı. Malzemelerin ısıtım adımları Şekil 33'de görülmektedir.

Tablo 1. Klasik (Katıhal Tepkime) yöntemle elde edilen 2234 tabletlerin zamanın fonksiyonu olarak tavlama.

<u>Numune Adı</u>	<u>Tavlama Sıcaklığı (°C)</u>	<u>Tavlama Süresi (Saat)</u>
KTY1	840°C	25 saat
KTY2	840°C	50 saat
KTY3	840°C	75 saat
KTY4	840°C	100 saat



Şekil 33. Katıhal tepkime yöntemiyle üretilen numunelerin, tavlama işlem adımlarının şeması

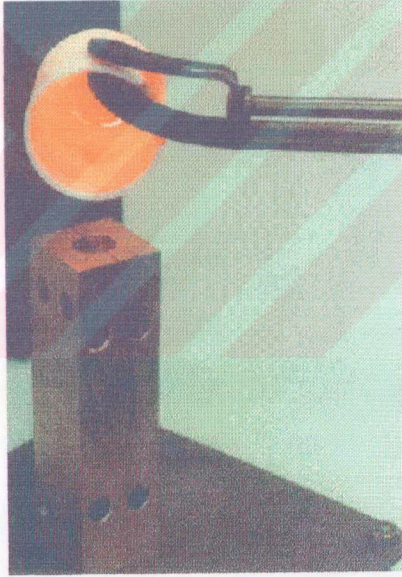
3.7. Eritme-Döküm Yöntemiyle 2234 Çubuk Numune Üretimi

Kalsinasyon işleminden geçmiş olan tozlar 20 gr'lık gruplara ayrılarak Al_2O_3 pota içerisine konuldu ve üzeri alumina (Al_2O_3) plaka ile kapatıldı. Burada potanın üzerinin kapatılmasındaki amaç, pota içerisindeki tozların erime sırasında



Şekil 34. Dört özdeş parçalı, 8 vidalı bakır kalıp

dışarıya sıçramasını önlemek, dolayısı ile malzeme kaybını azaltmaktır. İçerisine toz konulan pota Şekil 31'de gösterilen fırının içerisine konuldu ve fırının sıcaklığı 1150 °C'ye çıkarıldı. Fırın içerisinde 6 dakikada eriyik haline gelen toz malzeme, hızlı bir şekilde fırından alınarak bakır kalıp içerisine döküldü. Döküm işleminde kullanılan bakır kalıp Şekil 34'te görülmektedir. Kalıp, dört özdeş bakır bloğu 8 vida ile birbirine tutturulacak şekilde parçalı olarak üretildi. Kalıbın ortasında ise çapı 5mm ve boyu 10cm uzunluğunda olan bir silindirik delik oluşturuldu. Döküm sırasında en önemli işlemlerden biri kalıbın döküm işleminden önce bir fırın içerisinde uygun sıcaklıkta ve sürede ısıtılması gerekmektedir. Kalıp, düşük sıcaklıkta ve kısa sürede



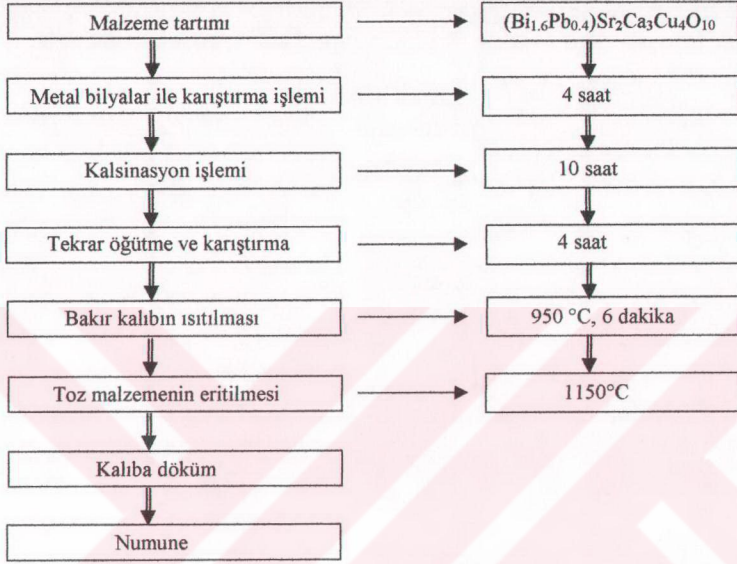
Şekil 35. Eriyik malzemelerin bakır kalıba boşaltılması



Şekil 36. 10cm boyunda 5mm çapında üretilen 2234 çubuk numune

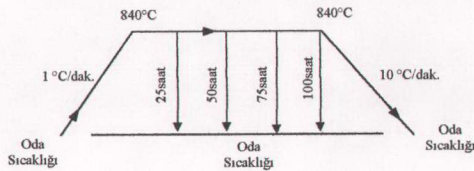
ısıtıldığında katılaşılan malzemede çok sayıda çatlak oluştuğu , yüksek sıcaklıkta ve uzun süre ısıtıldığı zaman ise kalıp yüzeyinde kalın bir oksit tabakasının oluştuğu belirlendi. Bu tür etkenlerin, elde edilen çubuk numunelerin yapısal ve fiziksel özelliklerini değiştirdiği görüldü. Çalışma sırasında döküm şartları deneme yoluyla tespit edildi. Kalıpta yüzey oksitlenmesinin oluşumunu en aza indirmek için kalıp, 950 °C' de 6 dakika bekletilerek fırından çıkarıldı ve eriyik malzeme bu kalıbın içerisine döküldü (Şekil 35). Eriyik malzeme katılaşıırken kalıp vidaları gevşetildi ve çubuk malzeme kalıptan çıkarıldı (Şekil 36).

3.8. Eritme-Döküm Yöntemiyle Üretilen Çubuk Numunelerin Tavlınması



Şekil 37. $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ camısı çubukların üretim şeması

Üretilen 2234 camısı çubuk numunelerden iki tanesi, ortadan ikiye bölünerek, toplam dört parça elde edildi. Bu parçaların her biri farklı bir potada olmak üzere şekil 31’de verilen fırın içerisine konuldu ve Şekil 38’de görülen şekilde ısı işleme tabi tutuldu. Numunelerin adları ve özellikleri Tablo 2’de verildi.



Şekil 38. 2234 Camısı çubuk numunelere uygulanan ısı işleme adımları

Tablo 2. Eritme Döküm yöntemiyle elde edilen 2234 camsı çubukların tavlama işlemi.

<u>Numune Adı</u>	<u>Tavlama Sıcaklığı</u>	<u>Tavlama Süresi</u>
EDY0	-	Tavlınmamış
EDY1	840°C	25 saat
EDY2	840°C	50 saat
EDY3	840°C	75 saat
EDY4	840°C	100 saat

3.9. Mikroyapı Analizi

3.9.1. X-Işını Kırınım Analizi

Numunelerin x-ışını kırınımı ölçümleri Şekil 39'da görülen RIGAKU D/Max-3C marka difraktometre yardımıyla yapıldı. Ölçümlerde, $\text{CuK}\alpha$ (1,542 Å dalga boyunda) ışın tüpü kullanıldı. Ölçümler, $3^\circ < \theta < 70^\circ$ aralığında, 0.02° adımla yapıldı. Numune analizleri, sistem "Software"i, "Mineral Index" kitabı ve literatür taramasında elde edilen verilere göre yapıldı.



Şekil 39. Rigaku marka x-ışını difraktometresi

3.9.2. Metalografik Analiz

Üretilen çubuklardan, tavlama işleminden sonra inceleme yapılabilmesi için küçük parçalar kesilerek, teflon kalıp içerisine yerleştirildiler. Kalıp içerisine soğuk akrilik dökümü için, toz ve katılaştırma sıvısı dökülerek donması için yeterli süre beklenildi. Döküm yapılan malzemeler, kalıptan çıkarıldıktan sonra ilk olarak 1200 μm 'lik zımpara ile kaba temizlik diye adlandırılan düz zemin elde edilinceye kadar zımparalandı. Daha sonra, sırasıyla, parlatma bezi üzerine 6 μm , 1 μm , $\frac{1}{4}$ μm ve 1/10 μm 'luk elmas parlatma kremi sürülerek Şekil 40'da görülen parlatma makinesi ile otomatik olarak yeterli parlaklığa ulaşınca kadar parlatma işlemi yapıldı. Parlatma işlemi süresince herhangi bir sıvı kullanılmadı ve işlem sonunda numunelerin

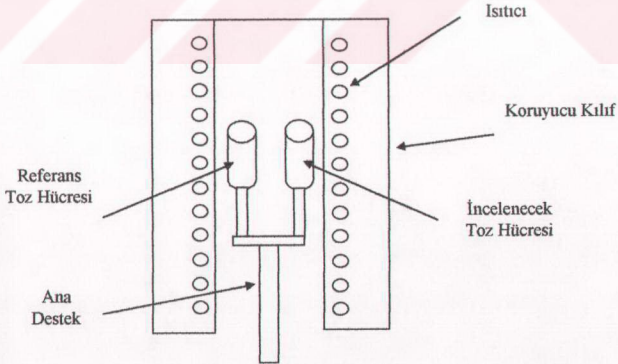


Şekil 40. Otomatik numune parlatma makinesi (Logitech PM2)

yüzeyleri alkolle temizlendi. Bu işlem sırasında 25 ve 50 saat tavlanan numunelerin yüzeylerinin sert olduğu dolayısıyla kısa sürede kolayca parlatılabildiği, fakat tavlama süresi uzun olan numunelerde ise (75 ve 100 saat) yüzey sertliğinin azaldığı, parlatma işleminin daha zorlaştığı, aynı zamanda 100 saat tavlanan numunenin yüzeyinde bol miktarda boşluklar oluştuğu gözlemlendi. Bu boşlukların çoğunun parlatma işlemi sırasında meydana geldiği tahmin edilmektedir. Parlatılmış numunelerin yüzey mikrografları Polarize-Optik Mikroskop ile çekildi.

3.9.3. DTA Ölçümü

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) sistemi, numunelerin yüksek sıcaklıklardaki katıhal faz geçişlerini ortaya çıkarır. Çalışmada Linseis marka DTA cihazı kullanıldı. Sistem $0.1^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ dan $50^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ ya kadar ısıtma hızına sahip olup, fırın sıcaklık kontrolü $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1600^{\circ}\text{C}$ aralığında yapılabilmektedir. Sistemin, sıcaklık (T) ve ΔT farkı ölçümünde Pt-PtRh %13 termociftleri kullanıldı. Referans tozu olarak Al_2O_3 kullanıldı. Sistemin şeması şekil 41'de görülmektedir.



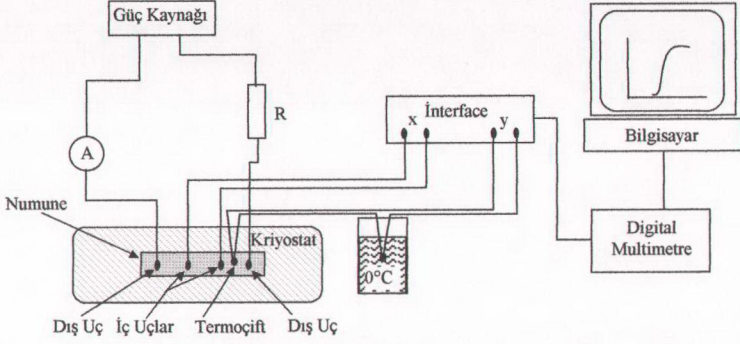
Şekil 41. DTA cihazının şeması

3.9.4. Düşük Sıcaklık Direnç Ölçümü

Üretilen numunelerin düşük sıcaklık direnç ölçümleri Şekil 42'de görülen Leybold marka kapalı devre helyum gazı soğutmalı kriyostat ile yapıldı. Kriyostat, 300 K'den (\approx oda sıcaklığından) 10K'e kadar inebilme özelliğine sahiptir. Ölçümler, 13mm çapındaki tablet halinde üretilen numunelerden $2 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ boyutlarında, çubuk halinde üretilen numunelerden ise $2 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$ boyutlarında kesildi ve yüksek iletkenlik gösteren gümüş pasta kullanılarak numuneler üzerine bakır telle, dört noktadan kontaklar yapıldı. Düşük sıcaklık direnç ölçüm sisteminin şematik gösterimi Şekil 43'de görülmektedir. Sıcaklık ölçümlerinde Cu-konstantan termoçifti kullanıldı ve 0°C referans noktası buz-su karışımı ile sağlandı. Numune üzerinde yapılan dış kontaktardan 10 mA değerinde akım geçirildi ve meydana gelen gerilim düşmesi iç kontaklar arasında ölçüldü. Ölçüm esnasında 5 saniye aralıklarla veri alındı.



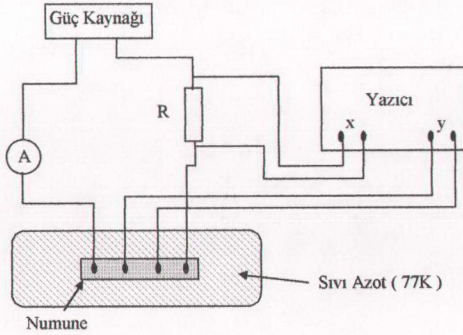
Şekil 42. Leybold marka 10-300K'lik düşük sıcaklık helyum gazı sıkıştırılmalı kriyostat ve Walker MG-2A model elektromıknatıs



Şekil 43. Direnç ölçüm sisteminin şematik gösterimi

3.9.5. Kritik Akım Ölçümü

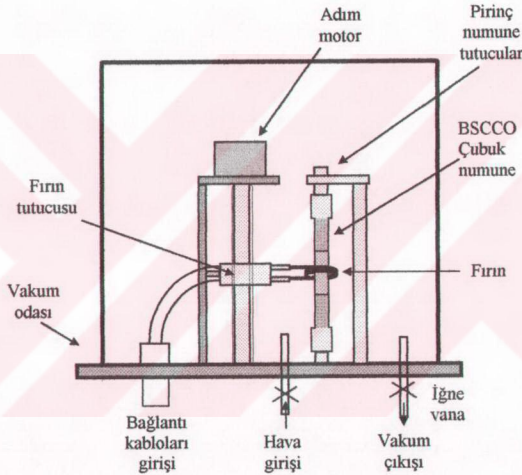
Ölçümler için, 13mm çapındaki tablet halinde üretilen numunelerden $2 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ boyutlarında, çubuk halinde üretilen malzemelerden ise $2 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$ boyutlarında numuneler kesildi ve gümüş pasta kullanılarak dört noktadan kontaklar yapıldı. Numune Şekil 44'de görüldüğü şekilde sıvı azot ortamına konuldu ve dış uçlardan değişik akım değerleri geçirilerek süperiletken durumdan normal duruma geçiş noktası belirlendi.



Şekil 44. Kritik akım ölçüm düzeneği

3.10. Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge Kristal Büyütme Sistemi

Üretilen camsı çubuk numunelerde tek kristal büyütme veya kristalleri yönlendirilmiş polikristal büyütme işlemini gerçekleştirmek için Şekil 45'te görülen sistem geliştirildi. Bu sistem, düşey olarak yerleştirilen çubuk malzemenin etrafına sarılmış, düşey yönde aşağı ve yukarı hareket edebilme özelliğine sahip fırından oluşmaktadır. Fırın, 2mm çapında kantal telden, 10mm çapında ve 3 sarım şeklinde yapıldı. Fırın sıcaklığı maksimum 1250 °C'dir. Akkor bölge sıcaklığı, Pt-PtRh%10

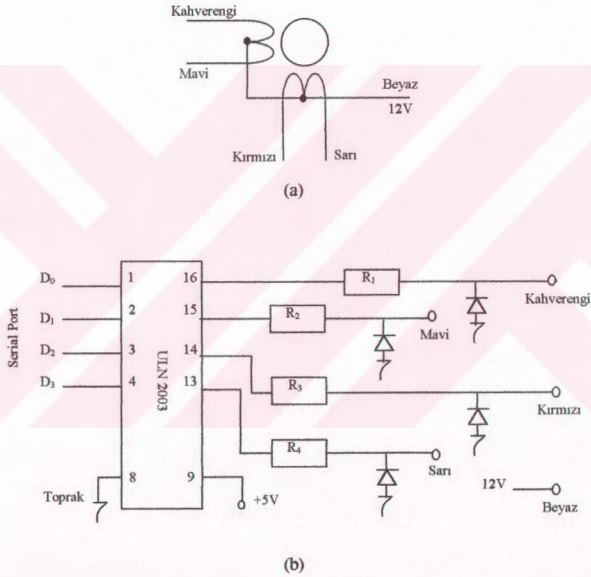


Şekil 45. Geliştirilen kristal büyütme sistemi

termoçift ile ölçüldü. Kristal büyütme işlemini, tutucularda sabitlenen alt ve üst numune parçalarının temas noktasında erime gözlemlendiği anda, Eurotherm 808 kontrol ünitesiyle, sıcaklık sabit hale getirildi. Eurotherm 808 sıcaklık kontrolü üzerinde, ± 0.1 °C dalgalanma meydana gelmektedir ve fırın üzerindeki bu sıcaklık dalgalanmasının, numune üzerinde ± 20 °C'lik bir fark oluşturduğu tespit edildi.

Fırın hareketi, adım (=Step) motoru kullanılarak bilgisayar kontrollü olarak yapılmaktadır. Motor'un bir adımı 24° olup bir tam turu 15 adımda tamamlamakta

ve camısı çubuk yüzeyinin taranma hızı 80 mm/saat ile 1.8 mm/saat arasında seçilebilmektedir. Fırın kontrolünde kullanılan adım motorun bilgisayar kontrol devresi şeması Şekil 46 'da verildi. Sistemin yazılım programı ise Ek-1 'de verildi. Kristal çekme işleminin değişik atmosferlerde yapılabilmesi için sistem cam bir fanus ile kapatıldı. Bu ortamın boşaltılması ve gerektiğinde ise gaz girişinin yapılabilmesi mümkün hale getirildi. Bu giriş ve çıkışlar Şekil 45'de görülen sistemin alt tarafında iğne vanalar yardımıyla sağlanmaktadır.

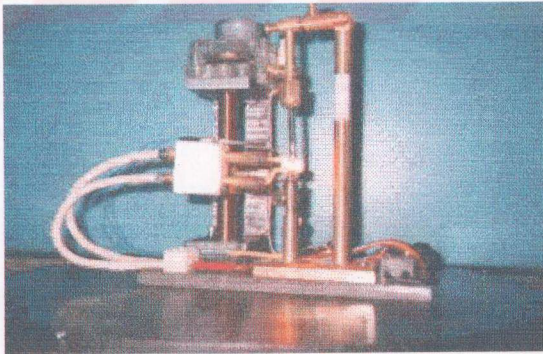


Şekil 46. (a) Adım motorunun şematik gösterimi, (b) Adım motorunun bilgisayar kontrolü için sürücü devresi

Sistemin havasının boşaltılması sırasında “rotary” pompa kullanılıp, ortam 3×10^{-2} mbar mertebesine kadar boşaltılabilmektedir. Sistemin genel şeklinin ve fırın sisteminin bulunduğu resimler Şekil 47 ve Şekil 48 'de verildi.



Şekil 47. Sistemin genel görünüşü



Şekil 48. Fırın sisteminin yakın görünüşü

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

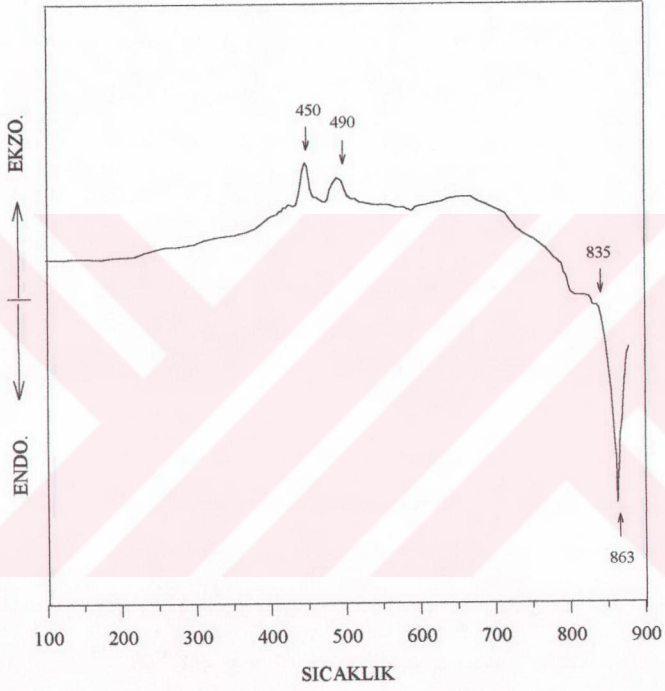
4.1 Giriş

Bu bölümde, ilk adım olarak $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ (2234) kompozisyonuna, Katıhal Tepkime Yöntemi kullanılarak, süperiletken özellik kazandırılması hedeflendi. Bu yöntemle üretilen tablet numunelere, farklı sürelerde tavlama işlemi uygulandı ve sinterlenmiş numunelerin yapısal ve fiziksel özellikleri incelendi. İkinci adımda, süperiletkenlik özelliği gösteren 2234 kompozisyonu, eritme yöntemi ile camsı çubuk numuneler halinde üretildi. Elde edilen çubuk numunelere farklı tavlama sürelerinde ısı işlem uygulandı ve bu numunelerin yapısal ve süperiletkenlik özellikleri incelendi. Üçüncü adımda ise bu çalışmanın temelini oluşturan, "Direnc-Isıtmalı Yürüyen-Bölge Yöntemi" kullanılarak, BSCCO camsı çubuk numunelerin kristalize edilmesi ve bunlara süperiletkenlik özellik kazandırılması hedeflendi. Bu yöntemle üretilen tüm numunelerin yapısal ve fiziksel özellikleri araştırıldı.

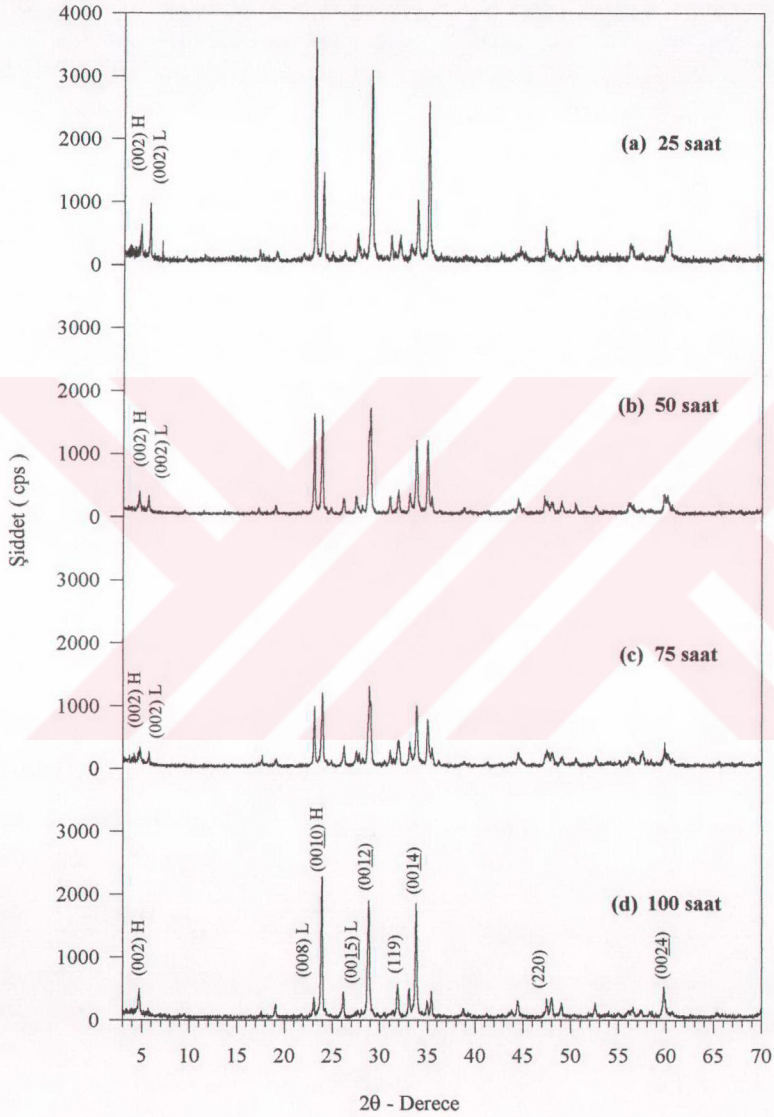
4.2 Katıhal Tepkime Yöntemiyle Üretilen 2234 Numunelerin Yapısal Özellikleri

Kalsinasyon işlemi uygulanan Bi-2234 toz malzemelere süperiletkenlik özelliği kazandırabilmek için bu numunelerin değişik sürelerde tavlama gerekmektedir. Bilindiği gibi en iyi tavlama işlemi, numunenin erime sıcaklığının hemen altındaki bir sıcaklıkta yapılması gerekmektedir. 2234 tozlarının tavlama sıcaklığını tespit etmek için Şekil 49'da görülen DTA çalışması yapıldı. 400°C ile 500°C arasında iki tane ekzotermik pik görüldü. Bu pikler, sıcaklık artışıyla kristal yapının oluşmaya başladığını göstermektedir. Yine şekilde, tepe noktası 863°C 'de olan endotermik pik, numunenin erime sıcaklığını göstermektedir. Bu piklere göre yapılan inceleme sonunda Bi-2234 kompozisyonlu malzemenin en uygun tavlama sıcaklığı 840°C olarak tespit edildi. Yapılan literatür araştırmalarında Bi sistemi ile ilgili DTA çalışmalarında elde edilen sonuçlar, bizim sonucumuzu desteklemektedir (Sato, 1989; Oota, 1988).

Kalsinasyon işleminden geçirilen toz malzeme, tablet haline getirildikten sonra 840°C'de 25 saat, 50 saat, 75 saat ve 100 saat süre ile tavlama işlemi uygulandı.



Şekil 49. Bi-2234 kompozisyonundaki toz malzemenin DTA analizi.



Şekil 50. 840°C'de farklı sürelerde tavlama işlemi uygulanmış Bi-2234 kompozisyonundaki numunelerin x-ışını difraksiyonu analizi.

Tavlama işleminin sonucunda elde edilen numunelerin x-ışını kırınım desenleri elde edildi. XRD ölçüm sonuçları Şekil 50' de görülmektedir. X-ışını kırınım desenlerinin incelenmesiyle, 25 saat süre ile tavllanmış numunelerde ana fazın düşük sıcaklık fazı (2212) ve bu fazın yanı sıra az miktarda yüksek sıcaklık fazının (2223) bulunduğu, Bi-sisteminde karakteristik pik olarak adlandırılan $2\theta = 4.7^\circ$ (yüksek sıcaklık fazı, 2223) ve $2\theta = 5.3^\circ$ (düşük sıcaklık fazı, 2212) açılarındaki piklerin şiddetlerinden belirlendi. Tavlama süresinin artmasıyla pik şiddetlerinin büyük miktarda değiştiği görüldü. 25 saat tavlama süresine kadar hızlı bir azalma gösterdiği ve 100 saat tavlama sonucunda düşük sıcaklık pikinin hemen hemen görülmez olduğu şekil 50'den tespit edildi. Buna ters olarak $2\theta = 4.7^\circ$ 'deki yüksek sıcaklık pikinin şiddetinin düzenli olarak tavlama süresinin artmasıyla arttığı görüldü. Pik şiddetlerinin tavlama süresine göre değişmesinin, kristal yönelmelerinin farklı doğrultularda oluştuğunun bir sonucu olarak görülebilir. Bu çalışmaya benzer şekilde Komatsu ve arkadaşları zamanın fonksiyonu olarak Bi-sistemini incelediler ve yüksek sıcaklık fazının tavlama süresinin artmasıyla artış gösterdiğini gördüler (Komatsu, 1989).

4.3 Katıhal Tepkime Yöntemiyle Üretilen 2234 Numunesinin Fiziksel Özellikleri

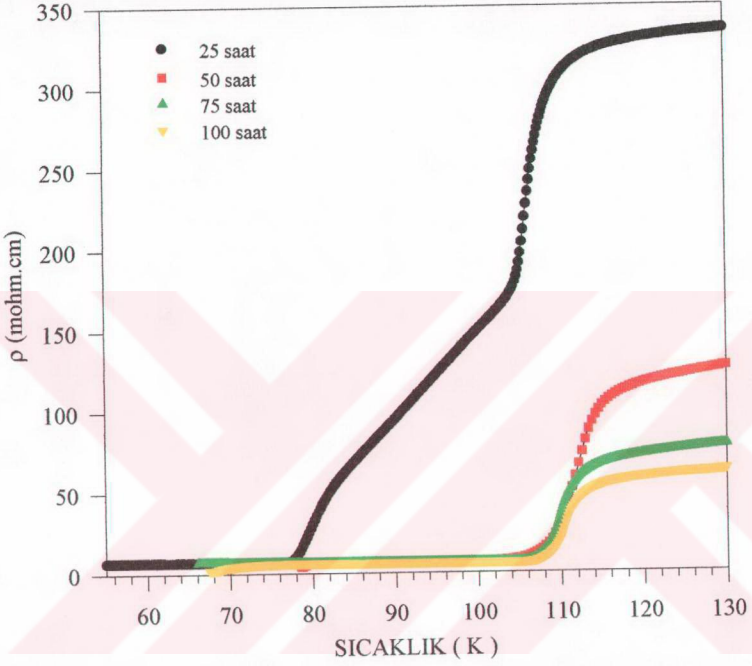
Klasik yöntemle üretilen ve değişik sürelerde tavlama süresinde tavlama numunelerinin öz direnç sıcaklık değişim eğrileri Şekil 51' de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi 25 saat süre ile tavlama numunesi iki geçişli bir özellik göstermektedir. Numunenin süperiletkenliğe geçişi 110 K'de başlıyor ve 78 K'de sıfır direnç özelliğine ulaşmaktadır. Bi-sisteminde yüksek sıcaklık fazının (2223) geçiş sıcaklığı 105-110 K arasında, düşük sıcaklık fazının (2212) geçiş sıcaklığı ise 70-90 K arasında olduğu bir çok araştırma gurubu tarafından ifade edildi (Maeda, 1990; A Qidwai, 1992). Şekil 51'de görüldüğü gibi, tavlama süreleri 50 saat ile 100 saat arasındaki numunelerde, yaklaşık 108 K'de sıfır direnç geçişi görüldü.

X-ışını ölçümlerinden ve öz direnç değişim sonuçlarından görüldüğü gibi uzun süre ve uygun sıcaklıkta tavlama sonucunda 2234 kompozisyonunda yüksek

sıcaklık fazının meydana geldiği sonucu ortaya çıkmaktadır. Bunlara ek olarak, tavlama sürelerinin artmasıyla, numunelerin normal hal öz direncinin de düzenli bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, tavlama süresinin artmasıyla süperiletken faz oranının arttığını, süperiletken taneler arasındaki temasın iyileştiğini ve numunenin iletkenliğinin arttığını göstermektedir (şekil 51). Değişik sürelerde tavlanan 2234 numunelerine ait kritik akım yoğunluklarının ölçüm sonuçları Tablo 3'te verildi. Kritik akım yoğunluğu sonuçlarına bakıldığında bir önceki incelemede olduğu gibi tavlama süresinin artmasıyla kritik akım yoğunluğu değerlerinin arttığı, süperiletken faz oranının arttığı ve taneler arasındaki temasın iyileştiği sonucu görülmektedir.

Tablo 3. Katıhal tepkime yöntemiyle hazırlanmış, 840°C'de farklı sürelerde tavlama işlemi uygulanmış, Bi-2234 numunelerinin kritik akım yoğunluğu sonuçları.

Numune Adı	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Tavlama Süresi (Saat)	Kritik Akım Yoğunluğu (A/cm^2)	T _c (Sıfır) (K)
KTY1	840	25	1.37	77
KTY2	840	50	17.37	105
KTY3	840	75	30.2	107
KTY4	840	100	32.6	108

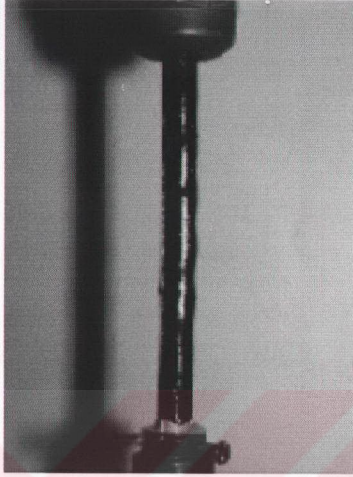


Şekil 51. Katıhal tepkime yöntemiyle hazırlanmış, 840°C'de farklı sürelerde tavlama işlemi uygulanmış Bi-2234 numunelerinin sıcaklık - öz direnç eğrisi.

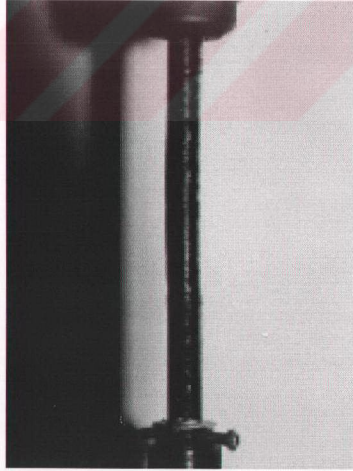
4.4 Eritme-Döküm Yöntemiyle Üretilen 2234 Camısı Çubukların Yapısal Özellikleri

Kalsinasyon işleminden sonra (800°C'de 10 saat) 2234 tozu 20 gr/lık gruplar halinde tartıldı ve farklı Al₂O₃ potalar içerisine konularak Şekil 31'de görülen programlanabilir, kare fırın içerisine konuldu. Fırın sıcaklığı 1150°C'ye çıkarıldı ve potadaki tozun yaklaşık 10 dakikada eridiği görüldü. Daha sonra erimiş numune daha önceden ısıtılmış bakır bir kalıba dökülerek katılaşması sağlandı. Kaliteli bir çubuğun oluşturulabilmesi için, önceden ısıtılarak döküm yapılan bakır kalıbın ısıtma sıcaklığı ve bu sıcaklıkta bekleme süresinin son derece önemli olduğu gözlemlendi. Çünkü, bakır kalıbı oluşturan blokların kalınlıkları ve bakır bloğun fırında tutulma süresi yapılan dökümü etkilemektedir. Bu çalışmada bakır kalıbın ısıtılma sıcaklığı 950°C ve fırında tutulma süresinin 7 dakika olmasının uygun bir döküm yapmak için gerekli olduğu görüldü. Bu değerler, denemeler sonucunda elde edilmiştir. Döküm için çok önemli olan diğer bir faktör de ısıtma süresince bakır kalıbın oksitlenmesidir. Bakır kalıbın, 500°C gibi bir sıcaklıkta uzun süre bekletildiğinde, döküm yapılan kısımdaki bakır yüzeyinde kalın bir oksit tabakasının meydana geldiği ve eriyik malzeme oksitlenmiş kalıba döküldüğünde de çubuk yüzeyinin, kalın bir oksit tabakasıyla kaplandığı görüldü. Yüzeyi oksitlenen çubukların yapısal ve fiziksel özelliklerinin, yüzeyi oksitsiz olan çubuklardan çok farklı olduğu belirlendi. Kalıptan çıkarılmış, ısıtma işlemi uygulanmamış, yüzeyi oksitli (kirli) ve oksitsiz (temiz, parlak) çubukların resimleri Şekil 52'de görülmektedir.

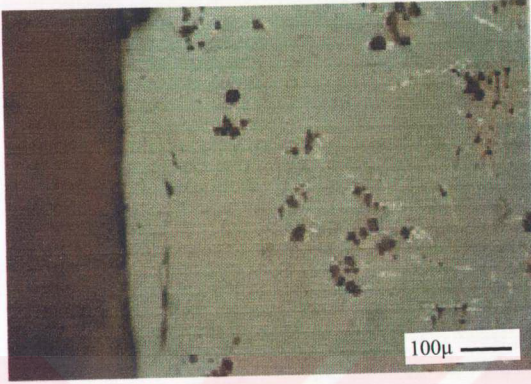
Elde edilen çubuk malzemelerin yapısal faz dağılımını belirlemek için ısıtma işlemi görmeyen çubuk numuneden enine ve boyuna kesitler çıkarıldı ve bu kesitlerin optik mikrografları çekildi (Şekil 53). Bunlardan Şekil 53-a kenar bölgeyi, Şekil 53-b ortaya yakın bölgeyi, Şekil 53-c orta bölgeyi ve Şekil 53-d boyuna kesilmiş numunenin orta bölgesini göstermektedir. Mikrograflar ayrı ayrı incelendiğinde Eritme-Döküm yöntemiyle üretilmiş 2234 çubuk numunelerin en az dört ayrı fazı içerdiği görüldü. Bu bölgeler (1) Amorf Matrix, (2) Siyah Yuvarlak, (3) Uzun İğne tipli fazlar olarak belirlendi. Bu fazların genellikle numunenin merkezine yakın bölgelerde olduğu görüldü. Merkezden dışarı gidildikçe özellikle uzun iğne tipli fazların (3) büyük oranda azaldığı ve matrix yapının daha temiz ve homojen olduğu görüldü. Numunenin özellikle orta bölgesine yakın bölgede, mikrograflarda çökelti (dentritik) (4) olarak görülen fazların yoğun bir şekilde olduğu tespit edildi.



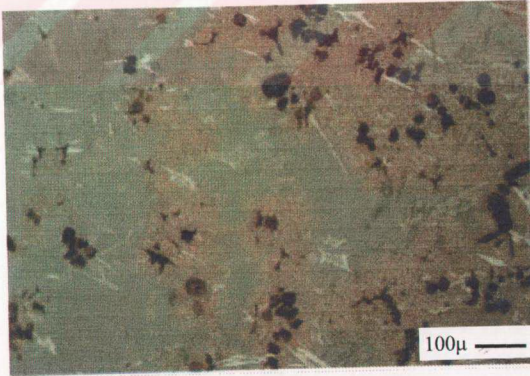
(a) Parlak yüzeyli çubuk numune



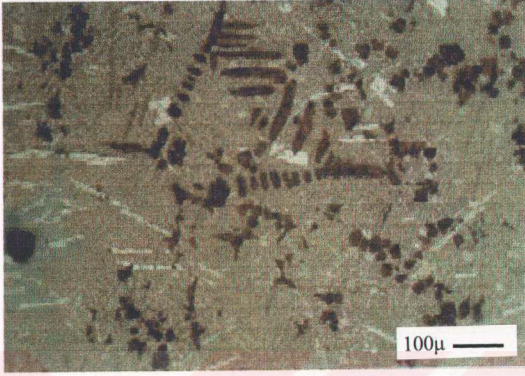
Şekil 52. (b) Eritme-Döküm yöntemiyle üretilen kirli yüzeyli çubuk malzeme



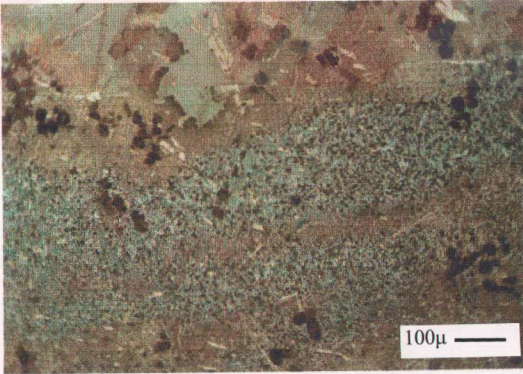
(a) Kenar bölge



(b) Ortaya yakın bölge



(c) Orta bölge

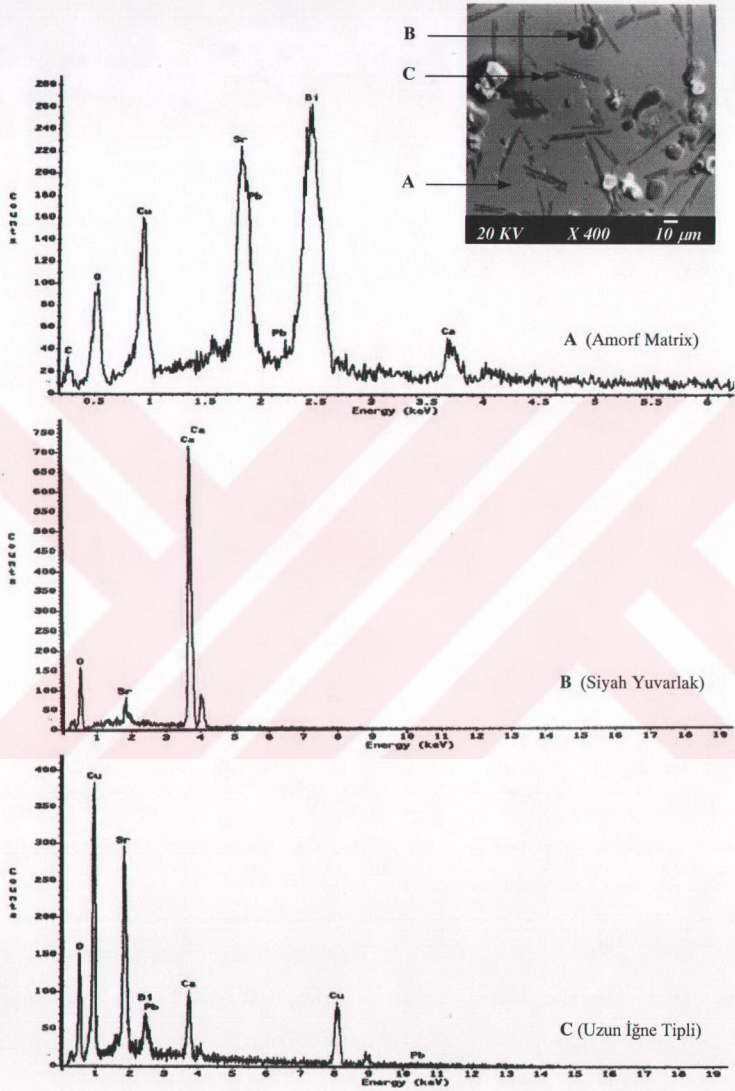


Şekil 53. (d) Boyuna kesilmiş numunenin orta bölgesi

Bu fazların varlığı boyuna kesilmiş numuneden çekilen mikrografta daha açık bir şekilde görülmektedir. Çubukların orta bölgelerinin farklı fazları içermesi katılma süresinin kenardan içeriye doğru farklılık gösterdiği ve iç bölgenin katılma süresinde bu fazların oluşmasına fırsat verildiği düşünülmektedir. Eğer çok daha hızlı katılma sağlandığı takdirde bu kristalik fazların oranının düşeceği, daha yavaş katılaşmada da artacağı sonucuna varıldı.

Literatürde, BSCCO sistemindeki kristalik faz miktarının Pb katkısına bağlı olduğu ve bu katkının 2223 yüksek sıcaklık faz oluşumunda çok önemli rol üstlendiği rapor edildi (Hatano, 1988; Yamada, 1988). Buna ek olarak bir başka önemli noktanın 2234 kompozisyonunun normal 2223 yüksek sıcaklık kompozisyonuna göre fazla Ca ve Cu içermesidir. Katılma süresince kristalik fazların oluşumunda fazla Cu ve Ca elementinin önemli rol üstlendiği düşünülmektedir. Sonuç olarak, Bi-sistemindeki Cu ve Ca miktarının azaltılmasıyla amorf bölge oranının artma eğilimi gösterdiği düşünülmektedir. Aynı zamanda eritme yöntemiyle üretilmiş çubukların belirgin olarak daha homojen ve toz yöntemiyle üretilen numunelere göre daha yoğun olduğu (Sato, 1989; Chaudhuri, 1989) belirlendi. Toz yöntemiyle üretilen bir numunenin kütleli yoğunluğunun 4.5 gr/cm^3 , Eritme-Döküm yöntemiyle üretilen bir numunenin ise 5.6 gr/cm^3 olduğu belirlendi. Bu sonuçlar, teorik olarak hesaplanan 6.05 gr/cm^3 değeriyle karşılaştırıldığında, Eritme-Döküm yöntemiyle üretilen numunelerin daha yoğun ve teorik değere daha yakın olduğu görüldü (Ullrich, 1990).

2234 kompozisyonunda bulunan kristalik fazları belirlemek için SEM-EDX analizi yapıldı. EDX sonuçlarına göre camsı (amorf) fazın, kompozisyonu oluşturan bütün elementleri içerdiği, ince uzun fazların $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_y$ ($x=6.5-7$) olduğu ve siyah yuvarlak fazların tamamen CaO fazı olduğu bulundu. Elemental EDAX sonuçları Şekil 54' te verildi. Bu sonuçlara ait atomik ve elemental oranlar Tablo 4' te görülmektedir. Çubuk halinde üretilen 2234 numunesinin oda sıcaklığındaki x-ışını toz kırınım deseni Şekil 55'te verildi. X-ışını kırınım deseninden, 2234 çubuk numunesinin tamamıyla amorf olmadığı görülmektedir. Amorf yapının tipik karakteristiği olan $2\theta=30^\circ$ civarında bir tepe gözlemlendi ve bu tepe Şekil 53 'teki matrix fazına karşılık gelmektedir. Kırınım deseninde görülen pikler (■) CaO ve (▲) $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_y$ fazlarına karşılık gelmektedir.



Şekil 54. Eritme-Döküm yöntemiyle hazırlanan çubuk numunenin EDAX çalışması

Tablo 4. EDAX Elemental Analiz Sonuçları

A (Amorf matris faz)

Element (Hesap.)	k-oranı	ZAF	Atom% (wt %)	Element (1-sigma)	wt % Err.
Cu-L	0.14283	1.959	45.85	27.98	+/- 0.88
Bi-M	0.34569	1.305	22.48	45.10	+/- 1.58
Sr-L	0.13033	1.439	22.29	18.76	+/- 0.52
Ca-K	0.02206	1.142	6.55	2.52	+/- 0.23
Pb-L	0.04874	1.157	2.83	5.64	+/- 5.02
Toplam			100.00	100.00	

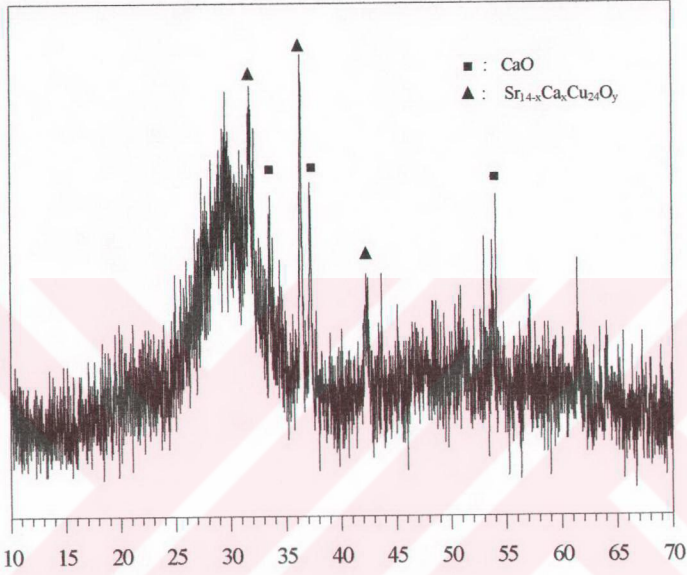
B (Sivah yuvarlak faz)

Element (Hesap.)	k-oranı	ZAF	Atom% (wt %)	Element (1-sigma)	wt % Err.
Sr-L	0.04120	1.276	2.48	5.26	+/- 0.79
Ca-K	0.93845	1.010	97.52	94.74	+/- 1.39
Toplam			100.00	100.00	

C (Uzun iğne tipli faz)

Element (Hesap.)	k-oranı	ZAF	Atom% (wt %)	Element (1-sigma)	wt % Err.
Cu-L	0.37801	1.495	62.62	56.51	+/- 0.92
Bi-M	0.06197	1.540	3.21	9.54	+/- 1.07
Ca-K	0.06806	1.061	12.69	7.22	+/- 0.45
Pb-L	0.00000	1.328	0.00	0.00	+/- 0.00
Sr-L	0.15941	1.676	21.47	26.72	+/- 0.91
Toplam			100.00	100.00	

Bu sonuçlardan, Bi-sisteminin amorf+kristalik yapıda olduğu ve 2234 kompozisyonadaki Ca ve Cu miktarlarının azaltılmasıyla tamamen amorf yapılı çubukların üretilebileceği düşünülmektedir.

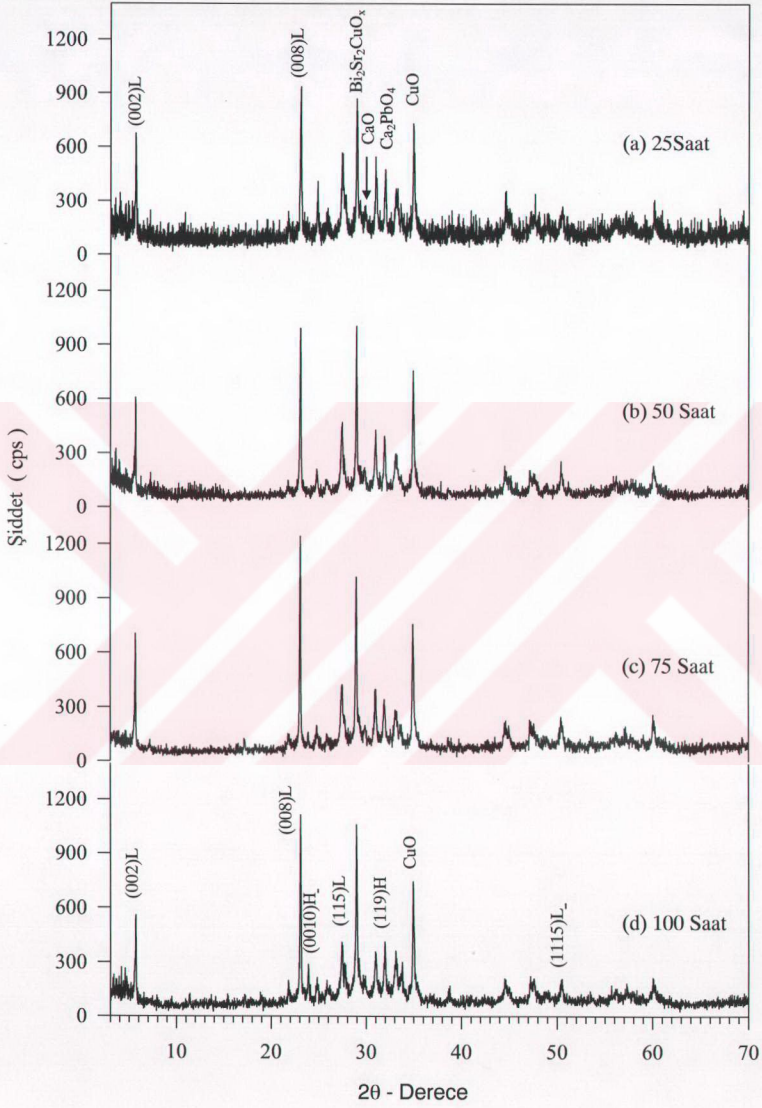


Şekil 55. Eritme-Döküm yöntemi ile üretilen çubuk numunenin x-ışını kırınım deseni

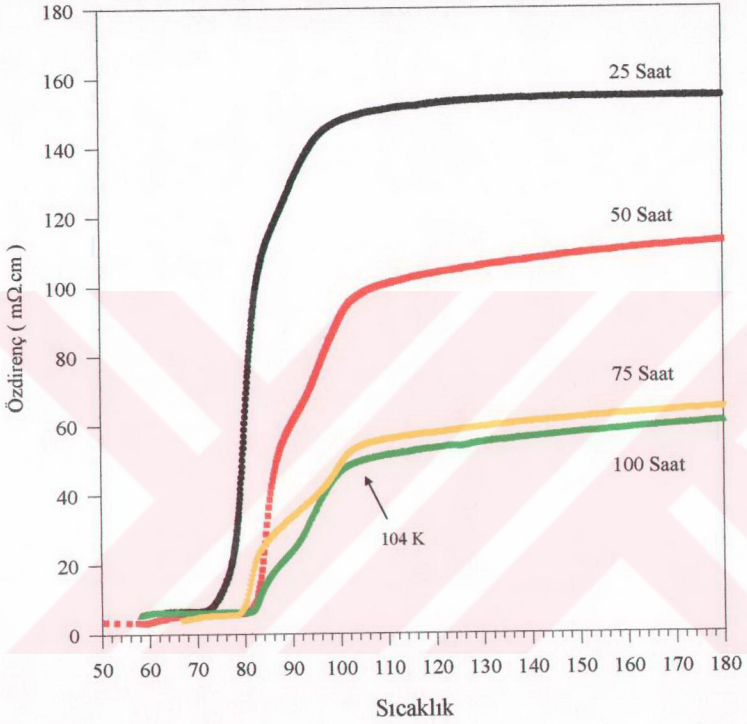
4.5 Eritme-Döküm yöntemiyle üretilmiş 2234 Çubukların Tavllanması

Bilindiği gibi bir çok karışımda yüksek sıcaklık fazının (105-110K) büyük bir kesri Cu bakımından zengin olan bir bileşiklerde bulunmaktadır ve birçok çalışma, molar oranları 1:1:1:2 olan Bi-sisteminde başlatıldı (Endo, 1988; Kobayashi, 1989; Kajitani, 1988). Fakat yapılan araştırmalar sonucunda yüksek sıcaklık fazının en iyi oluştuğu kompozisyonun $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ olduğu bir çok araştırmacı tarafından belirlendi (Taraskon, 1988; Groen, 1989; Herkert, 1989). Örneğin Shi ve arkadaşları (shi, 1989) Bi-tabanlı 2223, 2234 ve 2245 başlangıç kompozisyonlu amorf yapıların kristalizasyon işleminden sonraki süperiletkenlik özelliklerini incelediler ve 870°C 'de 10 gün tavlanan 2234 ve 2245 kristalize olmuş

numuneler hem direnç, hem de manyetik alınganlık deneylerinde yaklaşık 110K'lık, tek geçişli süperiletkenlik özelliği gösterdiğini buldular. Böylece amorf özellikli 2234 çubukların süperiletkenlik özelliği gösterebilmesi için değişik sürelerde tavlama işlemi uygulanması gerekmektedir. 2234 çubuklarının 840°C'de 25, 50,75 ve 100 saat sürelerle tavlama işleminden sonraki x-ışını kırınım desenleri şekil 56'da görülmektedir. Kırınım desenlerinden bütün numunelerin yüksek sıcaklık (2223) ve düşük sıcaklık (2212) fazları ile birlikte bir miktar CuO fazı içerdiği görülmektedir. Kısa süreli tavlınmış (25h) numunenin kırınım deseninde (Şekil 56-a) 2201 yarıiletken fazının da varlığı bulundu. Tavlama süresinin artmasıyla 2212 faz oranı büyük miktarda arttı ve 100 saatlik numunede ana fazın 2212 olduğu görüldü. 100 saatlik numune aynı zamanda az miktarda 2223 fazını da içermektedir. Numunenin uzun süre tavlama sonrası 2223 yüksek sıcaklık fazına dönüşmemesinin tavlama sıcaklığı, zamanı ve soğutma şartlarının optimum olmamasının sebep olduğu düşünülmektedir. Yukarıda bahsettiğimiz gibi Shi ve arkadaşlarının 2234 fazından tek fazlı 2223 fazını elde ettikleri bilinmektedir. Çalışmanın bu aşamasında amacımız tek fazlı 2223 yapısını elde etmek değil sadece bu kompozisyonun süperiletken yapıya dönüşebildiğini görmektir. Tavlama sonrası elde edilen sonuçlardan muhtemel iki farklı yorum yapmak mümkündür. Bunlardan birincisi kullanılan tavlama süresiyle 2223 fazının oluşumunun tamamlanamadığı, ikinci olarak ta ısı işlem süresince meydana gelen lokal erimelerden dolayı 2223 fazının dekompoze olduğu söylenebilir. Çünkü bir çok araştırmacı yüksek sıcaklık fazının 850°C civarında kısmi erime gösterdiğini rapor ettiler. (Komatsu, 1991; Hatano, 1988; Oka, 1989). Değişik sürelerde 840°C'de tavlınmış numunelerin Direnç-Sıcaklık değişimi şekil 57'de verildi. Şekilden görüldüğü gibi 25 saat'lik numune hemen hemen tek geçişli olarak 72K civarında sıfır direnç gösterirken bu geçiş sıcaklığı 50 saat tavlanan numunede 82K'e yükseldi. Bu iki geçişten numunelerin ana fazının 2212 düşük sıcaklık fazı olduğu görüldü. 75 ve 100 saat süre ile tavlanan numunelerin geçiş eğrilerine bakıldığında 104 ve 90 K civarında başlayan iki geçiş görülmektedir. Bu iki geçiş, numunelerin hem yüksek sıcaklık, hem de düşük sıcaklık fazını içerdiğini işaret etmektedir. Bunun yanında her iki numunenin de sıfır direnç geçişinin 82 K'de olduğu görüldü. Böylece, x-ışını kırınım desenlerinde gözlenen özellikler, Direnç-Sıcaklık eğrileriyle de doğrulandı.



Şekil 56. Farklı sürelerde tavlama işlemi uygulanmış 2234 çubukların x-ışını kırınım desenleri



Şekil 57. Farklı sürelerde tavlanan 2234 camı çubukların sıcaklığa bağlı özdirenç eğrileri.

4.6 Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge Yöntemiyle $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ (2234) Çubukların Süperiletken Yapıya Dönüştürülmesi

4.6.1 Giriş

Oksit süperiletkenlerin bulunuşundan beri kritik akım yoğunluğu (J_c) gibi fiziksel özelliklerin iyileştirilmesi için bir çok çalışma yapıldı (Diko, 1995; Monot, 1996). Bilindiği gibi, yüksek sıcaklık oksit süperiletkenler çok güçlü bir anizotropik kristal yapısına sahiptir. Bu maddelerin kritik akım yoğunlukları kristal içinde akımın akış doğrultusuna bağlıdır (Murakami, 1991). Taneli yapıdaki süperiletkenlerde kritik akım yoğunluğunun düşük olması süperiletken taneler arasında zayıf bağlantının varlığından oluşmaktadır. Bu durum özellikle taneleri gelişi güzel yönlendirilmiş polikristallerde daha çok rastlanmaktadır. Süperiletkenlerde taneler arası bağını güçlendirilmesi için bir çok üretim teknikleri denendi. Bu tekniklerden biri olan Eritme-Büyütme tekniği yardımıyla birbirine paralel şekilde yönlendirilmiş, büyük süperiletken taneler büyütüldü. Eritme işlemi ile oluşturulmuş yapı, süperiletken taneler arasında yüksek dereceli anizotropi 'den ileri gele zayıf bağlantıyı ortadan kaldırdı (Hedderich, 1995). Böylece, kristal yönlendirilmesi ve dizilişi yüksek manyetik alanda dahi yüksek kritik akım yoğunluğunun elde edilmesi sonucunu ortaya koydu. Yürüyen-Bölge Eritme metodu tek kristaller veya aynı doğrultuya yönelmiş polikristallerin üretimi için var olan yararlı metotlardan birisidir. Bu metot'un en önemli özelliği, üretim esnasında potadan kaynaklanan bir katkının olmamasıdır. Bu kısımda, Eritme-Döküm yöntemiyle üretilmiş 2234 Bi-çubuklardan, Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge yardımıyla, taneleri yönlendirilmiş süperiletken numuneler elde etmek hedeflendi. Bu yöntemle üretilen numunelerin yapısal ve fiziksel özellikleri x-ışını kırınımı (XRD), Optik çalışma, Yüzey Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve manyetik alanda ve alansız ortamda, DC dört nokta yöntemiyle yapılan direnç ölçümlerinin sonuçları tartışıldı.

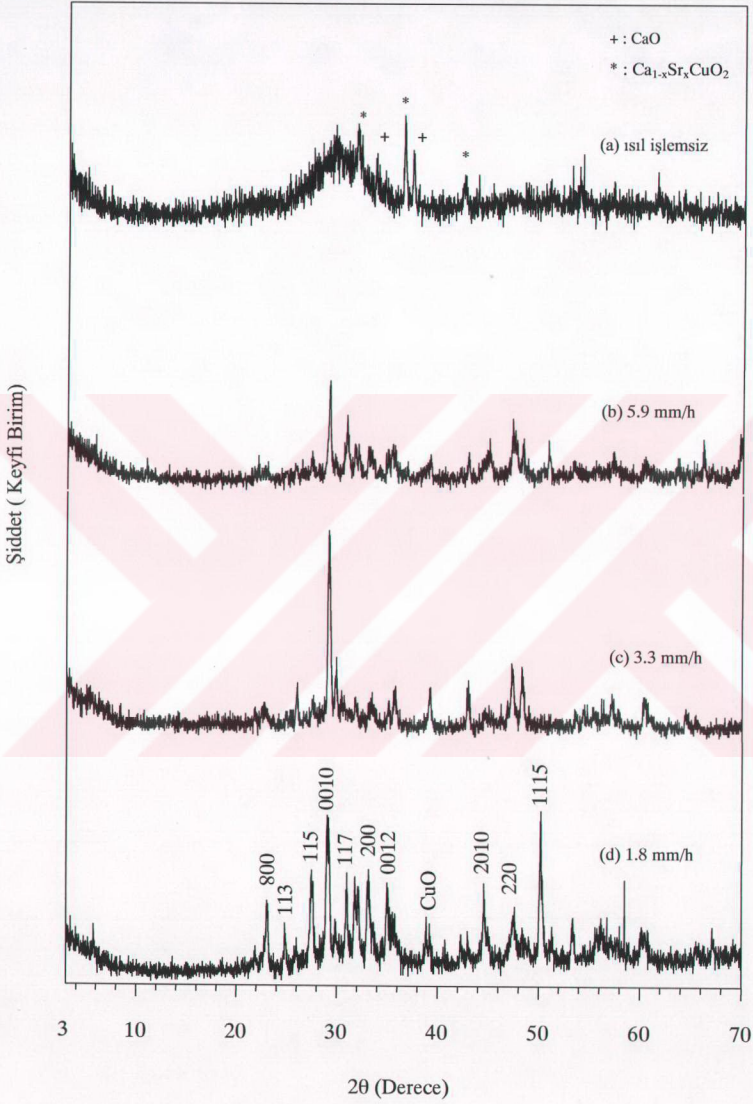
4.6.2. Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge Yöntemiyle $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ (2234) Çubukların Yapısal özellikleri

Burada Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge yöntemiyle farklı çekme hızlarında büyütülmüş numunelerin yapısal farklılıklarını ortaya koymak hedeflendi. En önemli kristal büyütme parametresinin kristalin çekme hızı olduğu bulundu.

Çekme hızı amorf yapılı malzemenin mikroyapısını ve fazlarını kontrol etmektedir. 80 mm/saat çekme hızlarında 2234 kompozisyonundan elde edilmiş mikroyapıların çok fazlı olduğu, 1.8 mm/saat hızla çekilen numunelerde baskın olan fazın 2212 fazı olduğu görüldü.

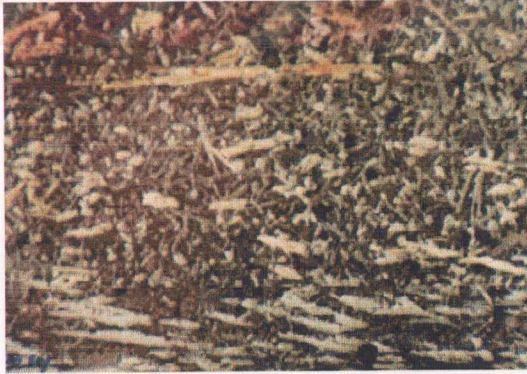
Tablo 5. Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge yöntemiyle farklı tarama hızlarında elde edilen numunelerin x-ışını kırınım deseninden belirlenen bazı piklere göre *a b c* parametrelerindeki değişim.

Tarama hızı	hkl	açı(2-theta)	a=b	c
7.98 mm/saat	113	24.860	5.393410	30.618866
	115	27.680		
	0010	29.280		
	200	33.120		
	0012	35.040		
5.88 mm/saat	113	25.260	5.404419	30.726068
	115	27.380		
	0010	29.120		
	200	33.000		
	0012	34.960		
4.44 mm/saat	113	24.820	5.410905	30.790411
	115	27.380		
	0010	29.020		
	200	33.100		
	0012	34.920		
3.3 mm/saat	113	22.740	5.457568	30.686131
	115	27.540		
	0010	29.160		
	200	33.380		
	0012	35.060		
2.22 mm/saat	113	24.800	5.422381	30.846306
	115	27.360		
	0010	28.980		
	200	33.000		
	0012	34.840		
1.8 mm/saat	113	24.880	5.408363	30.623692
	115	27.440		
	0010	29.000		
	200	33.100		
	0012	35.220		

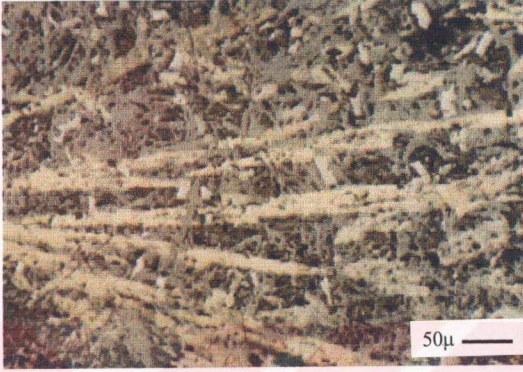


Şekil 58. Değişik çekme hızlarında üretilen numunelerin x-ışını kırınım desenleri

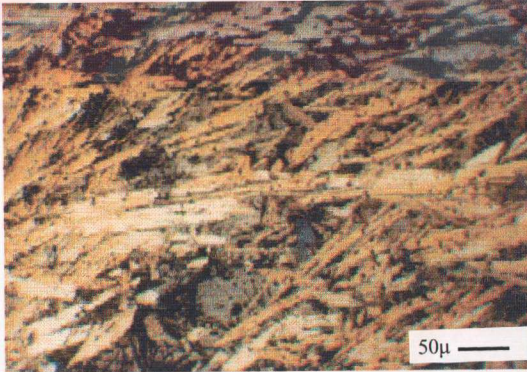
Düşük hızlarda, numunelerin içerdiği mevcut olan faz sayısına bakılmaksızın bütün tanelerin yönlendiği görüldü. Değişik hızlarda çekilmiş numunenin x-ışını kırınım desenleri şekil 58'de görülmektedir. Amorf ve kristalik faz içeren 2234 numunesinin yüksek çekme hızında çoklu faz içerdiği görüldü (Şekil 58-b). 1.8 mm/saat hızla çekilmiş numunenin ana fazının 2212 olduğu belirlendi (Şekil 58-d). Bu numunenin kristalik yapısının tetragonal yapıda ve örgü parametreleri $a=5.40\text{Å}$, $b=30.62\text{Å}$ olduğu bulundu. Bu numunenin aynı zamanda, bakırca zengin, Bi ve Cu içermeyen, süperiletken olmayan, fazları da içerdiği tespit edildi. Kırınım desenlerinden, (00 ℓ) yönlmesi açık olarak görülmemektedir. Bu durum, numunede yabancı fazların varlığını ve erime bölgesinde yeteri kadar reaksiyonun meydana gelmediğini işaret etmektedir. Bu sonuç, bütün çekme hızlarında üretilen numunelerde gözlemlendi. Değişik çekme hızlarında üretilmiş çubuk numunelerin x-ışını kırınım desenlerinden hesaplanan örgü parametreleri tablo 5'te verildi. Tablo 5'ten örgü parametrelerinin kristal çekme hızlarının düzenli değişmesine karşın örgü parametrelerinin değişmediği görülmektedir. Bunun kristal büyüme süresince ana şebekedeki değişimin $\pm 20^\circ\text{C}$ gibi bir sıcaklık değişimine neden olduğu ve bu şartlarda her üretimde bir farklılık olacağı düşünülmektedir.



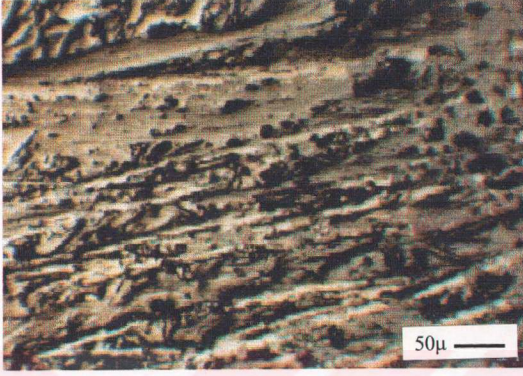
(a) 26 mm/saat çekme hızı ile üretilen numune



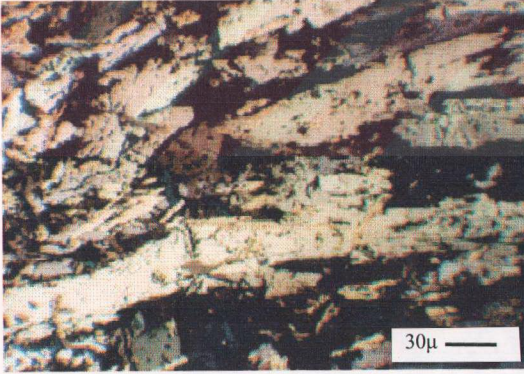
(b) 7.98 mm/saat çekme hızı ile üretilen numune



(c) 4.44 mm/saat çekme hızı ile üretilen numune



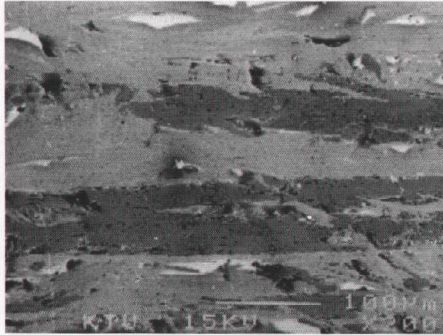
(d) 1.8 mm/saat çekme hızı ile üretilen numune



(e) 1.8 mm/saat Çekme hızında üretilen numune

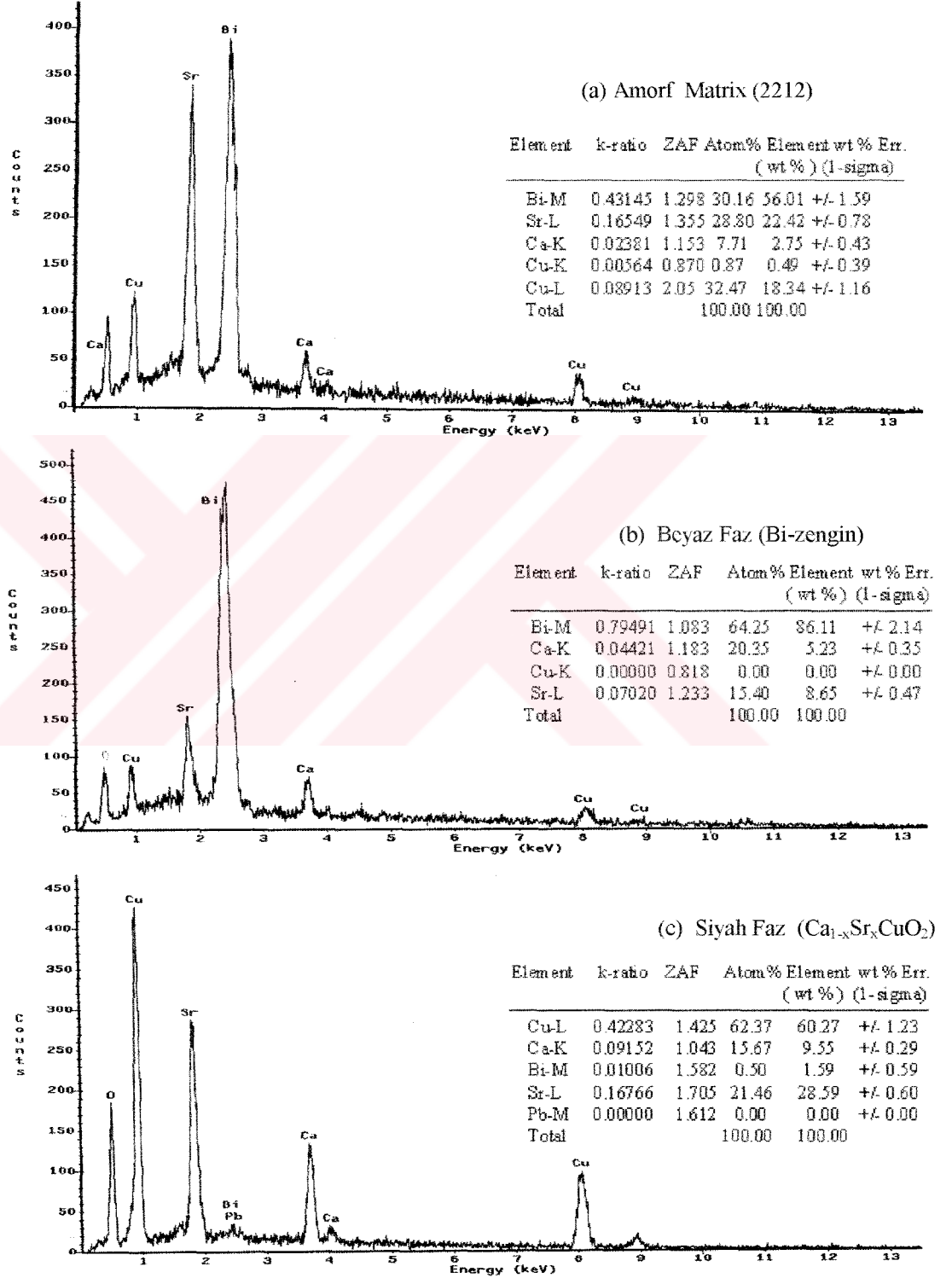
Şekil 59. Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge yöntemiyle, farklı çekme hızlarında elde edilen numunelerin boyuna kesitlerinden alınan Optik mikrografları

Bu durumun ileri aşamalarda ortadan kaldırılması hedeflenmektedir. Değişik çekme hızlarında kristalize edilmiş numunelerin boyuna kesitlerinden alınmış optik mikrografları Şekil 59'da verildi. Mikrograflar, bütün numunelerin çok fazlı olduğu ve süperiletken tane boyutlarının çekme hızının azaltılmasıyla büyüdüğü görülmektedir. Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge metodundan beklenildiği gibi mikroyapılar, bu çalışmada kullanılan çekme hızlarında, optimum denge şartlarının oluşmadığını işaret etmektedir. Eğer çekme işlemi sırasında eriyik bölgedeki ısı dağılımı homojen hale getirildiği takdirde daha sistematik değişim gösteren, taneleri yönelmiş tek kristaller veya çoklu kristaller üretmek mümkün olacağı düşünülmektedir. Mikrograflarda siyah olan bölgeler parlatma işlemi sırasında dökülmüş boşluklardır. Amorf yapıdaki Bi-2234 numunesi son derece yoğun ve sert özellik taşımaktadır. Tavlama veya kristal büyütme işleminden sonra Bi-sistemi daha yumuşak bir yapıya dönüşmektedir, ve bu numuneleri parlatmak son derece güç hale gelmektedir. 1.8 mm/saat çekme hızı ile üretilmiş numunede var olan kristalik fazları belirlemek için EDX analizi yapıldı ve analiz yapılan bölgenin SEM mikrografı Şekil 60'da verildi. Mikrograf 'taki ana faz 2212 düşük sıcaklık fazı, siyah kontrastlı bölgenin $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ olduğu belirlendi. Görüldüğü gibi bu faz Bi ve Pb elementi içermemektir. Çubuk eksenine paralel yönelmiş süperiletken olmayan $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ fazının miktarı ve dağılımı çekme oranına son derece bağlı olduğu ve düşük çekme hızlarında bu fazın miktarının azaldığı görüldü.



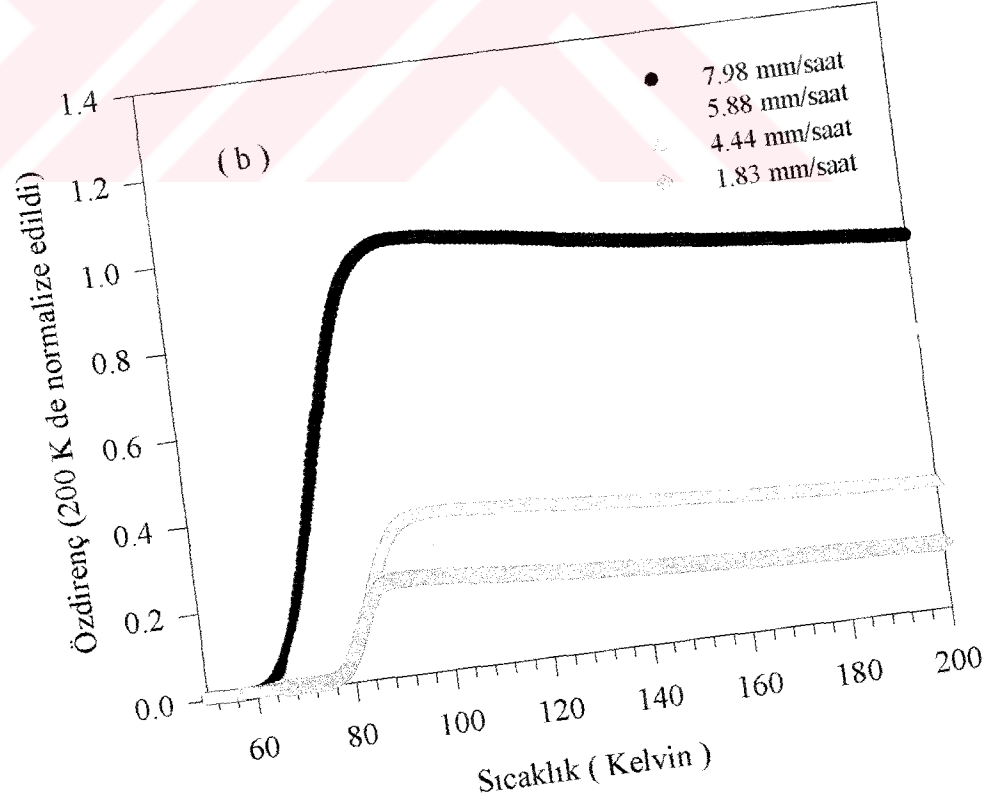
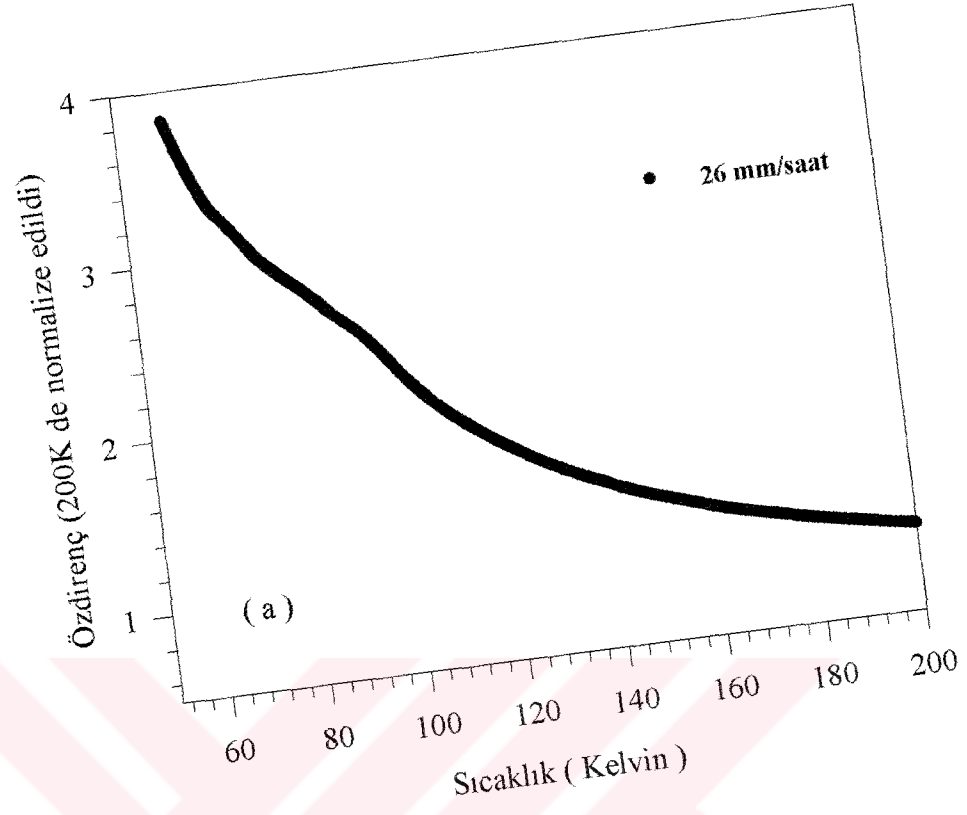
Şekil 60. 1.8 mm/saat çekme hızı ile üretilen numunenin SEM mikrografı

2234 büyütülen çubuk malzemede var olan kristalik fazların EDX sonuçları Şekil 61'de görülmektedir.



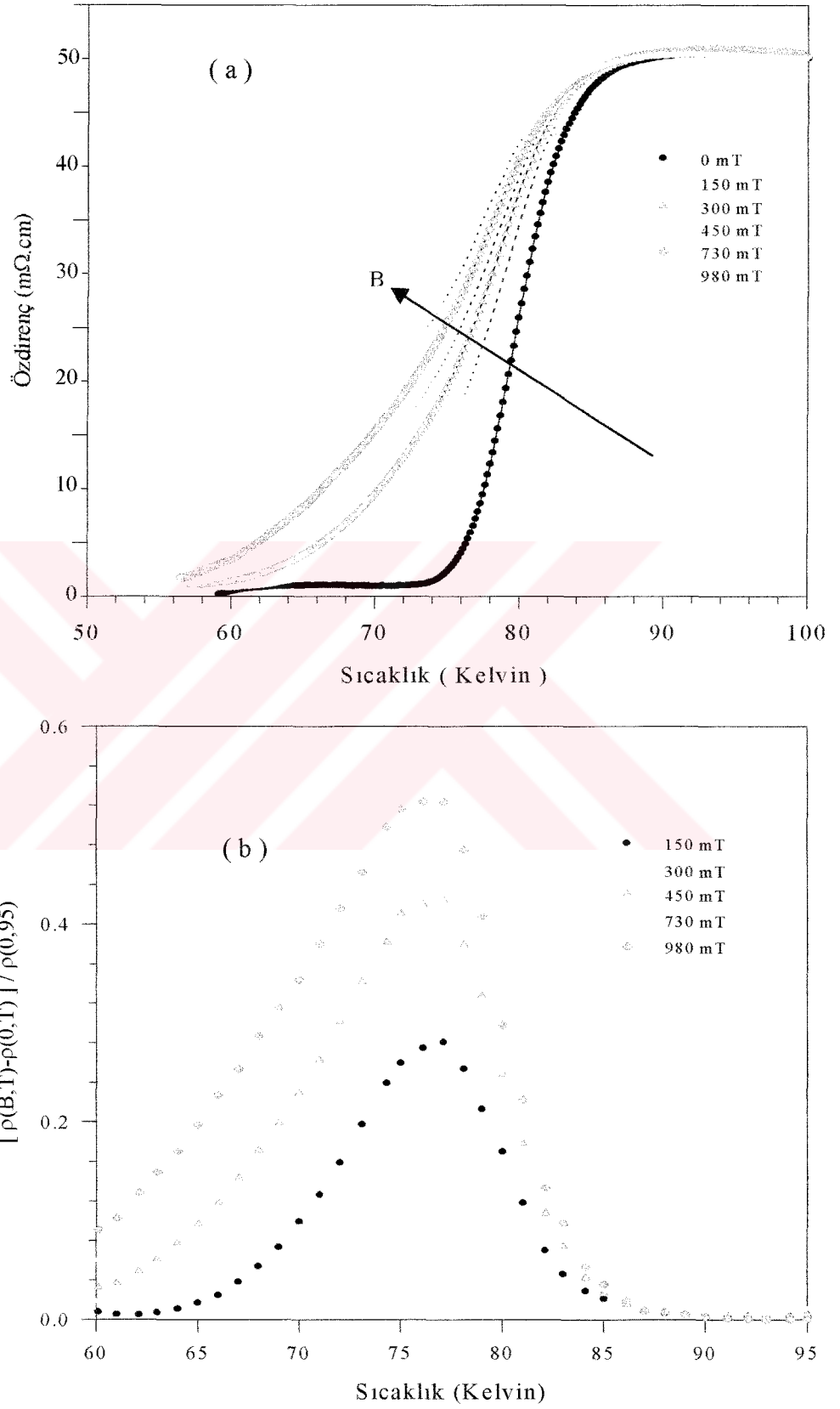
Şekil 61. 1.8 mm/saat çekme hızı ile üretilen numunenin EDX analizi

Farklı çekme hızlarında kristalize edilmiş numunelerin direnç-sıcaklık değişimi şekil 62 a ve b'den görülmektedir. Şekil 62 a'da görüldüğü gibi 26 mm/saat çekme hızı ile kristalize edilmiş numune bir yarıiletken davranışı gösterirken daha düşük çekme hızlarında kristalize edilmiş numuneler (şekil 62 b'de görüldüğü gibi) metalik davranış göstermektedir. Çekme hızının azaltılması ile numunelerin sıfır direnç geçiş sıcaklıklarının 64 K ile 76 K arasında değiştiği bulundu. Eğrilerin davranışları süperiletkenliğe dönüş sıcaklığı 90 K olan 2212 düşük sıcaklık fazının varlığına uymaktadır. Şekil 62-b'deki eğrilerden 26 mm/saat ile 5.9 mm/saat arasındaki numunelerin normal bölge direnç eğrilerine bakıldığında direnç değerinde düşük sıcaklıklara gidildikçe hafif bir artma gözlenmektedir. Bu davranıştan dolayı, 5.9 mm/saat çekme hızlarına kadar numunelerin hala az miktarda yarıiletken faz içerdiği söylenebilir. Bunun yanında 4.5 mm/saat ve 1.8 mm/saat çekme hızlarında üretilmiş numunelerin normal bölge dirençlerine bakıldığında düşük sıcaklık değerlerine doğru direnç değerlerinin de düştüğü gözlemlendi. Bu da metalik bir davranışa uymaktadır. Bu sonuç çok düşük çekme hızlarında akkor bölgede stokiyometrik olarak 2212 düşük sıcaklık faz miktarının arttığını göstermektedir. Eğer 1.8 mm/saat'ten daha düşük hızlara inildiği takdirde daha homojen, taneleri yönlenmiş, yüksek oranda 2212 fazı içeren numuneler üretmenin mümkün olacağı düşünülmektedir. Bizim sistemimizde 1.8 mm/saat çekme hızından daha düşük değerlere inmek mümkün olmadığından bu çalışma yapılamadı. Literatürde (Emmen, 1990) bizim en düşük çekme hızımız olan 1.8 mm/saat değerinden daha düşük değerlere indi. Emmen 0.8 mm/saat çekme hızını kullanarak benzer yöntemle Bi 2201 ve 2212 tek kristallerini üretmeyi başardı. 1.8 mm/saat çekme hızı ile kristalize edilmiş numunenin direnci farklı DC manyetik alan değerlerinde ölçülen sıcaklığa bağlı direnç ölçüm eğrileri şekil 63'de verildi. Bu alanlar numuneye sıfır alan ve soğuma (ZFC) rejiminde uygulandı. Numunenin sıfır alanda, sıfır direnç değeri 74 K olarak tespit edildi. Manyetik alan değeri düzenli bir şekilde arttıkça sıfır direnç değerinin de düzenli bir şekilde azaldığı ve 930 mT alan altında numunenin sıfır direnç sıcaklığının 56 K olduğu görüldü. Bunun yanında manyetik alanın daha da artırılmasıyla sıfır direnç değerinin daha da düşük değerlere indiği belirlendi. Bu eğrilerden numunenin süperiletken taneleri arasında zayıf bağın (weak-links) var olduğu düşünülmektedir. Bu zayıf bağ davranışı taneler arasında süperiletken olmayan fazların veya porozitenin varlığından dolayı meydana geldiği bilinmektedir.



Şekil 62. Farklı çekme hızlarında üretilen numunelerin sıcaklığa bağlı özdirenç ölçümleri

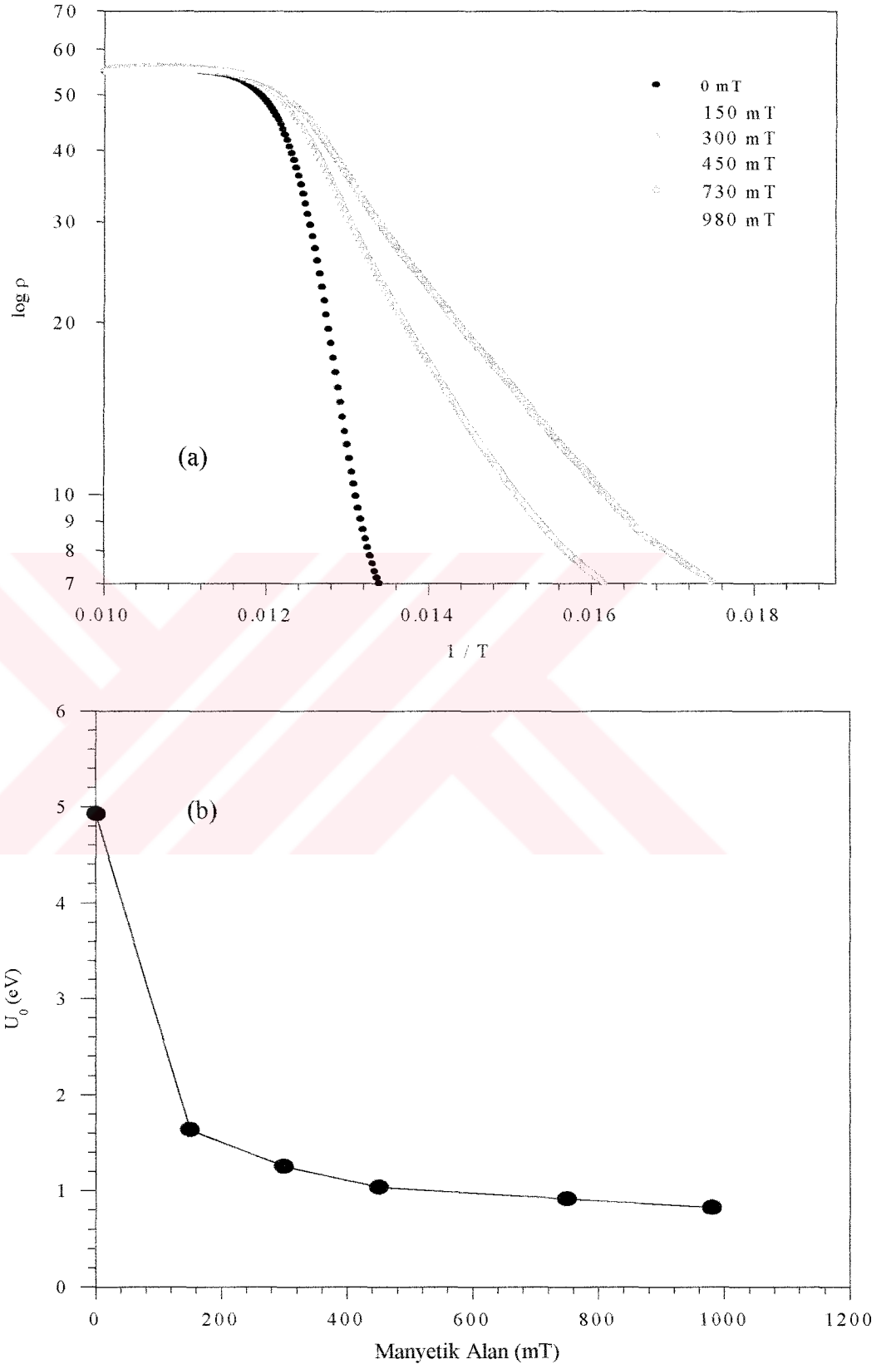
Bilindiği gibi manyetik alan, bir süperiletken numuneye öncelikle zayıf bölgelerden (tane sınırlarından) nüfuz eder ve alanın artışıyla, manyetik alan tane sınırlarının yanı sıra tane içlerine doğru nüfuz etmeye başlar. Bunun sonucu öncelikle tane sınırlarındaki süperiletkenlik ortadan kalkar ve numunenin sıfır direnç geçiş sıcaklığının düşmesine neden olur. Bilindiği gibi süperiletkenler tane içi kritik akım yoğunluğu ($J_{c,g}$) ve taneler arası kritik akım yoğunluğu ($J_{c,m}$) olmak üzere iki çeşit kritik akım yoğunluğuna sahiptir. Genel olarak tane içi kritik akım yoğunluğu, taneler arası kritik akım yoğunluğundan çok yüksektir ($J_{c,g} \gg J_{c,m}$), aynı zamanda süperiletkenlerin kritik akım yoğunlukları uygulanan manyetik alana bağlı olduğu bilinmektedir (Çelebi, 1994). Böylece, uygulanan alan tarafından oluşturulmuş kritik akım yoğunluğu taneler arası kritik akım yoğunluğuna değer olarak yaklaştığı zaman taneler arasındaki süperiletkenlik ortadan kalkar ve geçiş sıcaklığının düşmesine neden olur. İkinci tip süperiletkenlerde manyetik alan H_{c1} ile H_{c2} arasında olduğu zaman numunede girdaplar meydana gelir ve tane içindeki süperiletkenliğin varlığı devam eder. Eğer uygulanan alan H_{c2} 'ye ulaştığı taktirde tane içindeki süperiletkenlik'te ortadan kalkar ve numune normal hale döner. Bu bilgilere göre, bu çalışmada kullanılan DC manyetik alan değeri, tane içindeki süperiletkenliği ortadan kaldıracak değerde olmadığını işaret etmektedir. Bunun yanında Bi-sisteminin düzensiz erimesinden ve yüksek reaktivitesinden dolayı direnç ısıtmalı hareketli-akkor bölge tekniği ile üretilen kristaller homojen olmayan bir yapıya sahiptir. Bunun sebebi büyütme işlemi sırasında ana şebekede meydana gelen değişimler ve sistemdeki üst ve alt çubukların birbirlerine zıt doğrultuda döndürülmemiş olması, homojen olmayan yapının oluşmasına neden olmaktadır. İlerdeki çalışmalarda sisteme eklemeler yapılarak bu sorun ortadan kaldırılacaktır. Yüksek geçiş sıcaklığına sahip süperiletkenlerin mekanizmasını anlamak için bir başka noktada T_c civarında meydana gelen değişimlerdir. T_c 'nin üzerinde $\rho(t)$ dönüşüm eğrileri Bi-sisteminde T_c civarındaki dalgalanmaların önemli bir rol üstlendiğini işaret etmektedir. Bu davranış diğer bütün CuO süperiletkenlerde aynıdır. Abrikosov'un manyetik alan altındaki II. Tip süperiletkenlerin akı teorisine göre (Abrikosov, 1957), süperiletken bölgeler içerisindeki düzenli dizilişe sahip girdaplar veya akı örgüleri mevcuttur. Her bir girdap $\phi_0 = h/2e$ bir akı kuantumu'na sahiptir. Bir rijit akı örgüsünün oluşumu enerji kayıpları için önemlidir. Çünkü küçük sayıdaki pinning merkezleri bütün akı çizgilerinin tutulmasına yeterli olabilir. Bundan dolayı akı örgü



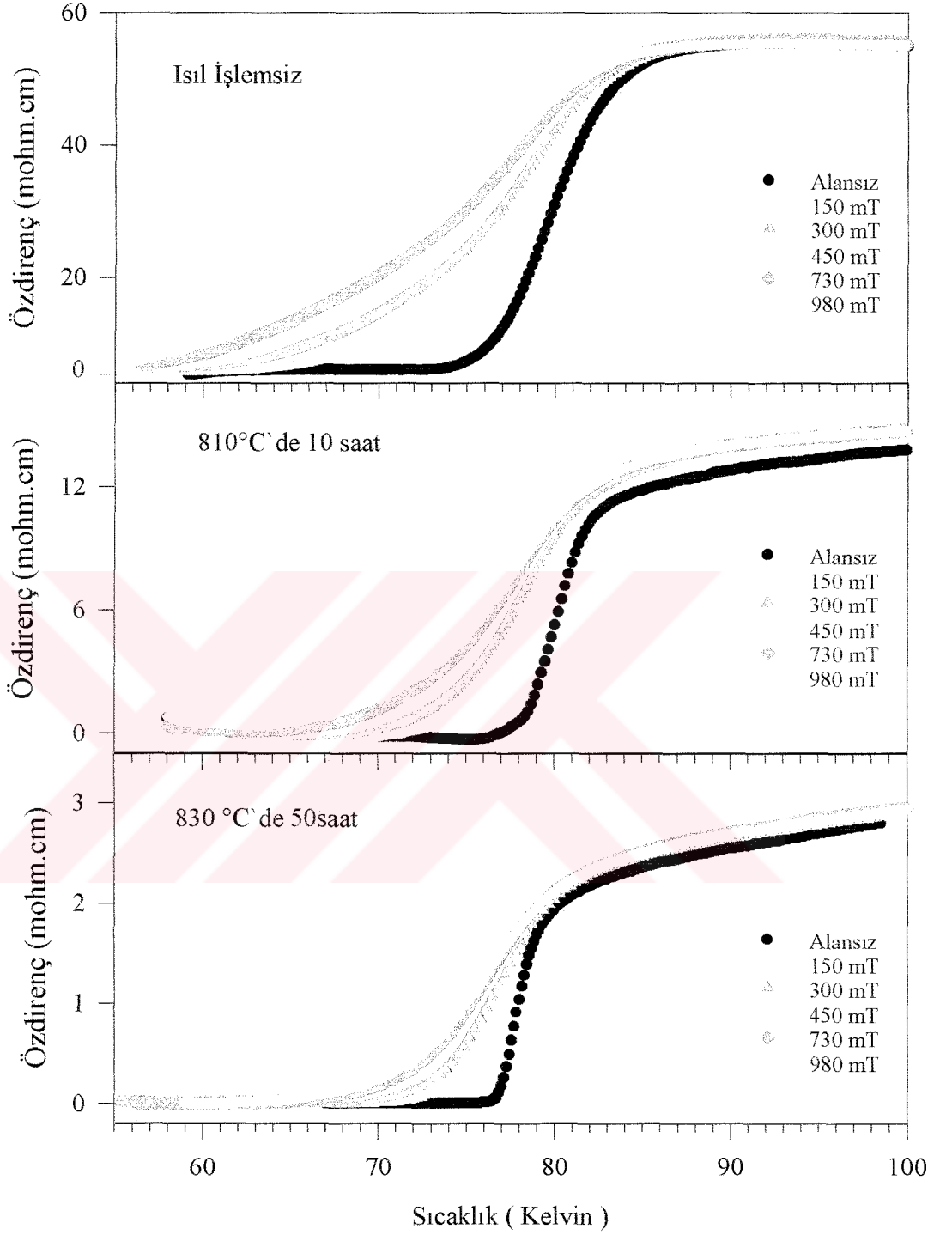
Şekil 63. 1.8 mm/saat çekme hızı ile üretilen numunenin farklı manyetik alan değerlerindeki sıcaklığa bağlı özdirenç ölçümleri

erimesi kritik sıcaklık civarında kayıplardan sorumlu olabilir. Girdapların, manyetik alan altındaki hareketleri ile birlikte, ısısal hareketleri de önemli bir yer tutmaktadır. Şekil 63 a ve b'de görülen direncin manyetik alan altındaki sıcaklıkla değişim olayı T_c civarında olduğu için eğrilerin genişlemesi üzerinde manyetik alan etkisinin yanı sıra ısısal etkilerde rol almıştır. Örgü kusuru olmayan II. tip süperiletkende bir akım akarsa bir enerji kaybı meydana gelir. Çünkü süperiletkende her bir girdap, elektrik alanı meydana getirir. II. tip süperiletkenlerde yüksek değerlerde akım taşıyabilmek için akıların hareketi pinning merkezleri yardımıyla durdurulmaktadır. Safsızlıklar ve dislokasyonlar pinning merkezi olarak görev yapabilirler (Zhou, 1990; Gotoh, 1990). Isısal olarak uyarılan akı akışı (TAFF) bölgesinde sıcaklık ve manyetik alanın fonksiyonu olan $\rho(T,B)$ ile aktivasyon enerjisi U_0 , $\rho(T, B) = \rho(T^*, B) \exp(-U_0 / kT)$ şeklinde ilişkilidir. Burada $\rho(T^*, B)$ B alanındaki ve geçiş noktasını yansıtan T^* sıcaklığına karşılık gelen direnci göstermekte ve k boltzman sabitini temsil etmektedir. Eğer U_0 aktivasyon enerjisi sıcaklıktan bağımsız ise Arrhenius eğrilerinin eğimi aktivasyon enerjisine karşılık gelmektedir. Üretilen numunelerin TAFF bölgesindeki aktivasyon enerjilerini hesaplamak için Şekil 63 (a)'dan elde edilen $(\log \rho - 1/T)$ Arrhenius eğrileri Şekil 64 (a)'da görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi bütün alan değerleri için $(\log \rho - 1/T)$ değişimi hemen hemen doğru çizgiler şeklinde olduğu ve aktivasyon enerjisinin sıcaklıktan bağımsız olduğu görüldü. Bu doğru çizgilerin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri manyetik alanın fonksiyonu olarak Şekil 64 (b)'de verildi. Aktivasyon enerjisi sıfır alanda 4.9 eV ve 980 mT alanda 0.75 eV olduğu hesaplandı. Sonuç olarak, sıfır alan soğuma rejiminde manyetik alanın artmasıyla aktivasyon enerjisinin azaldığı söylenebilir.

Bu çalışmalara ek olarak şu ana kadar gördüğümüz araştırma sonuçlarından Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge yöntemiyle üretilen süperiletken numuneler düşük çekme hızlarında 2212 düşük sıcaklık fazı içerdiği, bunun yanında büyük miktarda süperiletken olmayan fazlar ve kusurlar içerdiğini gördük. Bu yöntemle üretilen numuneye ekstra bir tavlama işlemi uygulandığında meydana gelecek değişimi gözlemek amacıyla, numuneye 830°C'de 10 saat ve 50 saat süre ile bir fırın içerisinde ısı işlem uygulandı. Daha sonra elde edilen numunenin manyetik alan altında ρ -T değişimleri ölçüldü.



Şekil 64. (a) 1.8 mm/saat çekme hızı ile üretilen numunenin farklı manyetik alan değerlerindeki sıcaklığa bağlı direnç ölçümleri, (b) buna bağlı aktivasyon enerjileri



Şekil 65. 1.8 mm/saat çekme hızında üretilen numunelere farklı sıcaklıklarda ve tavlama sürelerinde ısıl işlem uygulandıktan sonraki sıcaklığa bağlı direnç eğrileri

Şekil 65'te ısıl işlemsiz ve 830°C'de 10 – 50 saat tavllanmış numunelerin normalize edilmiş direnç-sıcaklık değişimleri verildi. Şekilde görüldüğü gibi ekstra tavlama işlemi ile numunenin sıfır direnç geçiş sıcaklığının yüksek sıcaklık doğrultusuna

yükseldiği, aynı zamanda manyetik alan altında meydana gelen genişlemenin daha da azaldığı ve pik seviyesinin arttığı görülmektedir.

5. ÖNERİLER

Bu çalışmada, $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ (2234) kompozisyonunda hazırlanan toz malzeme, Katıhal Tepkime yöntemiyle sinterlendi ve değişik zamanlarda tavlandıktan sonra yapının 105K civarında süperiletkenlik geçiş sıcaklığına sahip olduğu görüldü. Buradaki amaç, bu kompozisyonda yüksek oranda amorf özellik taşıyan, değişik boy ve çaplarda çubuk numuneler üretmek, bu çubuk numuneleri Katıhal Fiziği laboratuvar'ımızda tasarlayıp oluşturduğumuz bir kristal büyütme sistemi kullanılarak taneleri yönlenmiş, yüksek yoğunluklu süperiletken numuneler haline getirmektir. Buraya kadar yapılmış olan çalışmalarda üretilen numunelerden alınan sonuçlarda, 2234 başlangıç kompozisyonlu çubuk malzemelere Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge yöntemi uygulamasından sonra 2212 düşük sıcaklık fazı baskın olan numunelerin elde edildiği görüldü. Bunun yanında kristal çekme hızının kristal büyütme işleminde son derece önemli rol oynadığı görüldü. En iyi numune en düşük çekme hızlarında elde edildi. Şayet, akkor bölgedeki sıcaklık dağılımı, alt ve üst çubuk numunelerin literatürdeki standart sistemlerde olduğu gibi bir birine zıt doğrultuda döndürüldüğü takdirde daha düzenli, süperiletkenlik faz oranı daha yüksek, taneleri tam olarak yönlenmiş polikristal süperiletken çubuklar üretmek mümkün olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmanın ışığında, kristal büyütme sisteminin yetersiz kaldığı noktaların iyileştirilebilmesi için sisteme ek donanımların yapılması ve farklı kompozisyonlarda üretilen çubuk numunelerin bu sistem aracılığı ile süperiletken yapıya dönüştürülebilmesi hedeflenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abe, Y., Hosono, H., Hosoe, M., Iwase, J. and Kubo, Y., Appl. Phys. Lett., 53, 1341, 1988.
- Abrikosov, A.A., Sov. Phys. JETP. 5 1174, 1957.
- Balbashov, A.M., Parsegov, I.Yu., HTSC Josephson and dc SQUIDS on SrTiO₃ Bicrystal Substrates Grown by Floating Zone Method, IEEE transactions on applied superconductivity, Vol. 7, No. 2, June, 1997.
- Bardeen, J., Cooper, L.N. ve Schriffner, J., Phys. Rev. 108 1175-1177, 1957.
- Bednorz, J.G., ve Muller, K. A., Z. Phys., 64 189-193, 1986.
- Bock, J., ve Preisler, E., Solid State Comm. 72(5) 453, 1989.
- Cava, R.J., Batlogg, B., Van Dover, R.B., Murphy, D.W., Sunshine, S., Siegrist, T., Remeika, J.P., Rietman, E.A., Zahurak, S., and Espinose, G.P., Phys. Rev. Lett. 58 1676, 1987.
- Chaudhuri, B.K., Som, K., and S.P.S. Gupta, J. Mater Sci. Lett., 8, 520, 1989.
- 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 Rew. Lett. 60 , 10 L941-946, 1988.
- Costa, F.M., Silva, R.F., Vieira, J.M., Influence of epitaxial growth on superconducting properties of LFZ Bi-Sr-Ca-Cu-O fibres. Part II. Magnetic susceptibility and transport properties. Physica C 289 171-176 , 1997.
- Costa, F.M., Silva, R.F., Vieira, J.M., Influence of epitaxial growth on superconducting properties of LFZ Bi-Sr-Ca-Cu-O fibres. Part I. Crystal nucleation and growth. Physica C 289 161-170, 1997.
- Cyrot, M., ve Pavuna, D., Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials, sayfa 89, World Scientific, 1992.
- Çelebi, S., and LeBlanc, M.A.R., Phys. Rev. B. 49, 16009-16024, 1994.
- Digner, T.R., Worthington, T.K., Gallaghez, W.J., and Sandstron, R.L., Phys. Rev. Lett. 58 2687, 1987.
- Diko, P., Gawalek, W., Habisreuther, T., Klupsch, T., Görnert, P., Physical Rev. B 52 13658, 1995.

- Ekin, J.W., Panson, A.J., Brakinaki, A.I., Janocko, M.A., Hong, M., Kwo, J., Liou, S.H., Capons, D.W.II., and Lander Mayer, B.F., *High Temperature Superconductors Vol EA-11 (Pittsburgh:MRS) p 233, 1987.*
- Ekin, J.W., Panson, A.J., Brakinaki, Panson, A.J., Janocko, M.A., Capons, D.W.II., Zalurac, N., Flanderneyer, B., de Lima, F., Hong, M., Kwo, J., and Liou, B.H., *J.Appl.Phys. Submitted, 1987.*
- Emmen, J.H.P.M. *Bismuth Based Ceramic Superconductors-An Experimental Study on Crystal Growth and Vortex Dynamics, Technical University of Eindhoven, Netherland, 1992.*
- Emmen, J.H.P.M., Brabers, V.A.M., de Jonge, W.J.M., Nevriwa, M. and Sramek, J. *Journal of Alloys and Compounds 195 15-18, 1993.*
- Endo, U., Koyama, S. And Kawai, T., *Jpn. J. Appl.Phys. 27, L1476, 1988.*
- Gapalakrishnan, I.K., Sastry, P., Gangodharan, K., Yakhnu, J.V., Phatak, G.M., ve TYER, R.M., *Pramana, J. Phys. 30, 5 2-7, 1988.*
- Gasson, D.B., and Cockayne, B., *J. Mater. Sci. 5 100, 1970.*
- Ginzburg, V.L., ve Kirzhnits, D.A., *High Temperature Superconductivity, New York and London, Consultants Bureau, 1982.*
- Gotoh, S., Murakami, M., Koshizuka, N., and Tanaka, S., *Physica B. 165-166 1379, 1990.*
- Groen, W.A. and de Leeuw, D.M., *Physica C 159, 417, 1989.*
- Hatano, T., Aota, K., Ikeda, S., Kamehara, K., Sawada, K. And Yamashita, T., *Jpn. J. Appl. Phys. 27, L2055, 1988.*
- Hayashi, K., Nonoyama, H., Nagata, M., and Hitotsuyanagi, H., *Supercond. Sci. Technol. 3 81-83, 1990.*
- Herkert, W., Neumuller, H.W. and Wilhelm, M., *Solid State Comm. 69, 183, 1989.*
- Ibara, Y., Nasu, H., Imura, T., and Osaka, Y., *Jpn. J. Appl. Phys., 28, L37, 1989.*
- Jiang, X.P., Huang, J.G., Yu, Y., Jiang, M., Qiao, G.W., Ge, Y.L., Hu, Z.Q., Shi, C.X., Zhao, Y.H., Wang, Y.J., Xu, G.Z., ve Zhou, Y.E., *Supercond. Sci. Technol. 1 102-106 1988.*
- Jin, S., Tiefel, T.H., Sherwood, R.C., Van Dover, R.B., Davis, M.E., Kommlott, G.W., Fastnacht, R.A., *Phys.Rev.B37 7850, 1988.*
- Kajitani, T., Hirabayashi, M., Kikuchi, M., Kusaba, K., Syono, Y., Kobayashi, N., Iwasaki, H. and Muto, Y., *Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1453, 1988.*

- Kanai, T., Kumagai, T., Soeta, A., Suzuki, T., Aihara, K., Kamo, T., and Matsuda, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 L1435, 1988.
- Kase, J., Shimoyama, J., Yanagisawa, E., Kondoh, S., Matsubara, T., Marimoto, T., ve Suzuki, M., *Jpn.J.Appl.Phys.*29(2) L277, 1990.
- Kobayashi, S., Saito, Y. And Wada, S., *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L772, 1989.
- Komatsu ,T., Imai, K., Sato, R., Matusita, K. and Yamashita, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 L533, 1988.
- Komatsu, T., Ohki, T., Hirose, C., and Matusida, K., *J. Non-cryst. Solids*, 113, 274, 1989.
- Komatsu, T., Sato, R., Imai, K., Matusita, K., ve Yamashita, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 L1839, 1989.
- Komatsu, T., Sato, R., Matusita, K., ve Yamashita, T., *Appl.Phys. Lett.* 54 1169, 1989.
- Komatsu, T., Tamoto, N., Sato, R., Matusita, K., Sawada, K., ve Yamashita, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* 30(1A) L21, 1991.
- Kumakura, H., Togana, K., ve Mimura, H., *J. Appl. Phys.*67(7) 3443, 1990.
- Laudise, R.A., *The growth of single crystals*, by Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1970.
- Maeda, A., Hase, M., Tsukada, I., Noda, K., Takebayashi, S., and Uchinokura, K., *Physical properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1,2,3$)* *Physical Review B* Vol.41, Num.10, L6418-L6434, 1990.
- Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutumi, M. and Asano, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*27 L209-213, 1988.
- Martinez, E., Hughes, T.J., Diez, C., Angurel, L.A., Yang, Y., Bedüz, C., *Self-field AC losses of textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ thin rods.* *Physica C* 310 71-75, 1998.
- Meissner, W., ve Ochsenfeld, R., *Naturewiss.* 21:787; Gorter, *Nature* 132, 931, 1933.
- Michel, C., Hervieu, M., Borel, M M., Grandin, A., Deslandes, F., Provost, J., and Raveau,B., *Z. Phys. B* 68 42, 1987.
- Minami, T., Akamatsu, Y., Tatsumisago, M., Tohge, N. and Kowada, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 L777, 1988.
- Monot, I., Wang, J., Delamare, M.P., Provost, J., Desgardin, G., *Physica C* 267 173, 1996.

- Murakami, M., *Modern Phys. Lett. B* 4(3) 163, 1990.
- Murakami, M., Oyama, T., Fujimoto H., Gotoh, S., Yamaguchi, K., shiohara, Y., Kozhizuaka, N., ve Tanaka, S., *IEEE Transactions on magnetics* 27(2) 1479 1991.
- Nagata, M., et al *Advances in superconductivity* ed K Kitazawa and E Ishiguro (Tokyo:Springer), 1989.
- Onnes, H.K., *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* 119, 120, 1911.
- Oota, A., Kirihigashi, A., Sasaki, Y., and Ohba, K., The Effect of Pb Addition on Superconductivity in Bi-Sr-Ca-Cu-O *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 27, No. 12, December, pp. L2289-L2292, 1988.
- Prabhakaran, D., Subramanian, C., Metal-insulator transition in the Pr substituted Bi-2212 bulk textured crystals. *Physica C* 291 73-78, 1997.
- Qidwai, A.A., Humayun, M., Zia-ul-Haque, S.M., Ahmad, D and Saghir, A., Preparation and high-T_c measurements of the Bi_{1.6}-Pb_x-Sb_y-Sr₂-Ca₂-Cu₃O₈ superconducting systems, with x = 0.4, 0.3, 0.1 and y = 0, 1.0, 0.3 *Supercond. Sci. Technol.* 5 602-604, 1992.
- Rose-Innes, A.C. ve Rhoderick, E.H., *Introduction to Superconductivity*, Pergamon Press, 1978.
- Saifi, M., Dubois, B., Vogel, E.M., and Thiel, F.A. *J. Mater. Res.* 1 452, 1986.
- Sato, H., Zhu, W., and Ishiguro, T., *J. Solid State Chem.*, 75, 207, 1988.
- Sato, H., Zhu, W., Miller, M.M., Ishiguro, T., Schindler, A.I., and Calhoun, C.S., *J. Solid State Chem.*, 79, 146, 1989.
- Sato, R., Komatsu, T., Matusita, K., and Yamashita, Superconducting Properties of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Ceramics Prepared by the Melt-Quenching Method T., *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (4) L583-L586, 1989.
- Shi, D., Tang, D., Vandervoort, K., and Claus, H., *Phys. Rev. B.* 39, 9091, 1989.
- Sullivan, B.T., Osborne, N.R., Hardy, W.N., Carolan, J.F., Yang, B.W., Machael, P.J., and Parsons, R.R., 1988 *Appl. Phys. Lett.* 52 1992.
- Takano, M., Takana, T., Oda, K., Kitaguchi, H., Miura, Y., Ikeda, Y., Tomii, Y., and Mazaki, H., Japan 1988.
- Tarascon, J.M., Lepage, Y., Barbouy, P., Bagley, B.G., Greene, L.H., McKinnon, W.R., Hull, G.W., Giroud, M., and Hwang, D.M., *Phys. Rev. B* 37 9382 1988.

Tohge, N., Tsuboi, S., Akamatsu, Y., Tatsumisago, M. and Minami, T., J. Ceram. Soc. Jpn., 97, 334, 1989.

Yanmaz, E., Abell, J.S., ve Harris, I.R., J.Less-comm. Metals 164&165 193 1990.

Yanmaz, E., Abell, J.S., ve Harris, I.R., M2S-HTSC Conference, Japan 1991, Physica C 185-189, 2415, 1991.

Zhou, S.A., Electrodinamic Theory of superconductors. Peter Peregrinus. P. 188, 1990.



Ek 1.

Adım Motoru Kontrol Programı:

```

#include <dos.h>
#include <stdio.h>
#include <conio.h>

typedef unsigned char uchar;

/* Motor steps command: */
int stepn;
uchar Steps[4]={'\x33','\x66','\xcc','\x99'};
int far *PrnPortAddress;
int DataPort,StatusPort,ControlPort;

void initialize();
void Right();
void Left();

int main()
{
    int i;
    initialize();
    do
    {
        Right();
        delay(200);
    } while(!kbhit());
    return 0;
}

void initialize()
{
    printf("Basla...");
    /* Calibrate Delay loop.. */
    delay(10);
    /* Create LPT1 adress */
    PrnPortAddress=MK_FP(0x40,0x08);
    /* Get Adresses... */
    DataPort= *PrnPortAddress;
    StatusPort=DataPort+1;
}

```

Ek 1'in Devamı

```
ControlPort=StatusPort+1;
printf("Okunan LPT1 Adresi; Data:%X Status:%X Control:%X\n",
      DataPort,StatusPort,ControlPort);
stepn=0;
outportb(ControlPort,0x0f);
outportb(DataPort,Steps[stepn]);
printf("Tamam...\n");
}
```

```
void Right()
{
if (stepn<3) stepn++; else stepn=0;
outportb(DataPort,Steps[stepn]);
printf("Saga bir adim\n");
}
```

```
void Left()
{
if (stepn>0) stepn--; else stepn=3;
outportb(DataPort,Steps[stepn]);
printf("Sola bir adim\n");
}_
```

ÖZGEÇMİŞ

Arş.Gör. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU

1966 Yılında Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 1991 yılında 19 Mayıs üniversitesinden mezun oldu. 1993 yılında Fizik Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. 1991-1994 yılları arasında K.T.Ü. Fizik bölümünde "Eritme-Döküm yöntemiyle üretilmiş $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ (2234) süperiletkenlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi" konusunda yüksek lisansını yaptı. 1995 yılında "Direnç-Isıtmalı Hareketli-Akkor Bölge yöntemiyle $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ (2234) camsı çubuklarının süperiletken yapıya dönüştürülmesi" konusunda Doktora programına başladı.

TC. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN İŞLERİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ