

## Bi<sub>1.6</sub>Pb<sub>0.4</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Çubuk Şeklinde Üretilen Süperiletken Üzerinde Doğru Akım Tavlamanın Etkisi

Abdullah Özkartal<sup>1</sup>, Osman Nuri Enis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü,  
Van E-mail: abduhahozkartal@yyu.edu.tr

**Özet:** Bi<sub>1.6</sub>Pb<sub>0.4</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (BSCCO) bileşik yapısındaki süperiletken numunesi eritme-döküm yöntemiyle çubuk şeklinde üretildi. Üretilen numune 10 cm boyunda ve 6 mm çapındadır. Üretilen numuneye 20 V'luk ve 2.5 A 'lik doğru akım uygulandı. Numunenin fiziksel yapısı, akım uygulanmadan önce ve uygulandıktan sonra X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Üretilen numunelerde Doğru Akım Tavlama (DCA)'nın etkisi açıklandı. Üretilen numunenin T<sub>c</sub> kritik sıcaklığı 105 K olarak belirlendi.

**Anahtar kelimeler:** Bi<sub>1.6</sub>Pb<sub>0.4</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>12</sub> bileşiği, süperiletken, doğru akım tavlama.

### The Effect of Direct Current Annealing on Bi<sub>1.6</sub>Pb<sub>0.4</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Superconductor Bar Form

**Abstract:** The superconducting sample of Bi<sub>1.6</sub>Pb<sub>0.4</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (BSCCO) compound structure was produced as a rod form by melting-casting method. The produced sample is 10 cm in length and 6 mm in diameter. The produced sample was applied with 20 V potential difference and a 2.5 A direct current. The physical structure of the sample was examined before and after application of current by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It has been revealed how the direct current zone (DCZ) and direct current annealing (DCA) are applied in the produced samples. The T<sub>c</sub> critical temperature of the produced sample was determined to be 105 K.

**Keywords:** Bi<sub>1.6</sub>Pb<sub>0.4</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>12</sub> compound, superconductor, direct current annealing.

#### Giriş

Süperiletkenlik belli bir sıcaklık değeri altında malzemenin direncinin tamamen sıfır olması ya da sıfıra çok yakın olmasıdır. Bu konudaki ilk çalışma 1911 yılında Heike Kamerlingh Onnes tarafından yapılmıştır (Nabumasa ve ark., 1988; Kittel, 1996). Onnes, katı cıvanın sıcaklığını 4.2 K değerine düşürdüğünde cıvanın öz direncinin  $4.10^{-25} \Omega.m$  gibi çok küçük bir değerde olduğunu gözlemlemiştir. Bu değer bakırın öz direncinden  $10^7$  kat daha küçük bir değerdedir ve pratikte süperiletken kabul edilir. Daha sonraki çalışmalarda kurşun, niyobyum nitrat gibi birçok malzemenin de süperiletkenlik özelliği gösterdiği görülmüştür. Süperiletkenlik özelliği kuantum mekaniği ile açıklanabilen bir olgudur. Bakır, gümüş, altın gibi iyi iletkenlik özelliği taşıyan malzemelerin sıcaklığı düşürülse de direnç değerleri sıfıra düşmez. Bunun nedeni olarak

metalin tamamen saf olmaması ve yapısındaki bozukluklardan kaynaklandığı öngörülmektedir. Süper iletken malzemelerin sıcaklıkları T<sub>c</sub> kritik sıcaklık denilen belirli bir sıcaklık değerinin altına düşürüldüğünde malzeme süperiletkenlik özellik gösterir. Süperiletken malzemede elektrik akımı malzemenin içinde hiçbir kaynaktan güç almadan akmaya devam eder. Süperiletken malzemelerin süperiletkenlik göstermeye başladıkları kritik sıcaklığa kadar soğutmak için genellikle sıvı azot kullanılır. Kritik sıcaklığı azotun kaynama sıcaklığı olan 77K'den düşük olan malzemelere düşük sıcaklık süper iletkenleri, yüksek olanlara ise yüksek sıcaklık süper iletkenleri olarak adlandırılır. Kritik sıcaklığın yüksek değerlerde olması pratik hayatta süperiletkenlerden daha fazla yararlanma olanağı sunacaktır. Bu nedenle bu

çalışmada BSCCO bileşiğinin üretimi ile yüksek sıcaklık süper iletkenliği hedeflenmiştir.

### Materyal ve Yöntem

BSCCO bileşiğinde, Bi, Pb, Sr, Ca ve Cu elementlerinin oksitleri, nitratları, hidroksitleri ve karbonat bazlı bileşikleri ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) 2212, 2223, 2234, 2245 veya 111z bileşik malzemelerini hazırlamak için kullanılabilir. Burada, z normal olarak 1 ile 5 arasında değerler alabilir. Bundan sonraki aşamada, başlangıçtaki karışımların gerçekleştirilmesinden sonra farklı sıcaklıklarda ve farklı atmosfer altında, kalsite işlemi veya sinterleme işlemi de yapılabilir.

Kumakura ve ark. (1990), sırasıyla yüksek- $T_c$  ve düşük- $T_c$  fazlarının kalsinasyonu için  $800^\circ\text{C}$  ve  $850^\circ\text{C}$  sıcaklık değerlerini kullanmışlardır. Takano ve ark. (1988), BSCCO bileşiğinde, Bi için Pb'nin kısmen eklenmesiyle yüksek- $T_c$  fazının hacim parçasını arttırmada çok etkili olduğunu tesbit etmişlerdir. Sinterleme yönteminde başlangıç materyalleri ve tavlama sürecinin iyileştirilmesi yoluyla  $T_c=107\text{K}$  olan  $\text{Bi}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{SrCaCu}_{1,8}\text{O}_y$  bileşik yapısına sahip süperiletken seramik hazırlamayı başarmışlardır. Aynı zamanda, 2223 yüksek- $T_c$  fazı için çeşitli oksijen basıncında, Pb katkılı bir numuneyi uzun süreli tavlama işlemi ile hemen hemen saf bir bileşik olarak hazırlamayı başarmışlardır. 2223 maddesinde Bi için Pb'nin kısmen eklenmesi yüksek- $T_c$  fazının hacim parçasının %80'e ve küçük miktarda (< %5) düşük- $T_c$  fazına kadar arttırıldığı sonucuna varmışlardır.

BSCCO (2234) bileşiğinin üretim ve analiz aşamaları şöyle sıralanabilir:

- (2234) toz üretimi,
- Üretilen tozdan eritme-döküm yöntemi kullanarak çubuk şekline getirme,

- Üretilen çubuklara doğru akım tavlama yapılmaması,
- Elektriksel ve yapısal özelliklerinin incelenmesi.

BSCCO (2234) bileşiğinin elde edilmesi için kimyasal değerlerinin matematiksel hesaplamaları sonucunda 20 g toz karışımı elde etmek için  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , PbO,  $\text{SrCO}_3$ , CaO ve CuO tozlarından sırasıyla 6.0 g, 1.42 g, 4.75 g, 2.7 g, 5.13 g elle karıştırılmıştır (Arent ve ark. 1990; Kaneko ve ark. 1990; Mazaki ve ark. 1988; Michel ve ark. 1988).

Elde edilen toz karışım kalsinasyon işlemi için alüminyum potaya aktarılmış ve ısı kontrollü programlı fırında 10 saat boyunca  $845^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmıştır. Numune potadan, seramik bir kap içine ezilerek çıkarıldı ve 30 dakika süresince öğütülme işlemi yapılmıştır. Öğütülmüş BSCCO tozu, alüminyum pota içerisinde fırının içine kondu ve  $1200^\circ\text{C}$  de toz malzeme tamamen eritilmiştir. Eriyik daha sonra önceden ısıtılmış olan bakır kalıba dökülmüştür.



Şekil 1. BSCCO (2234) bileşiğinin kalsinasyon işleminden sonraki öğütülmüş durumu.

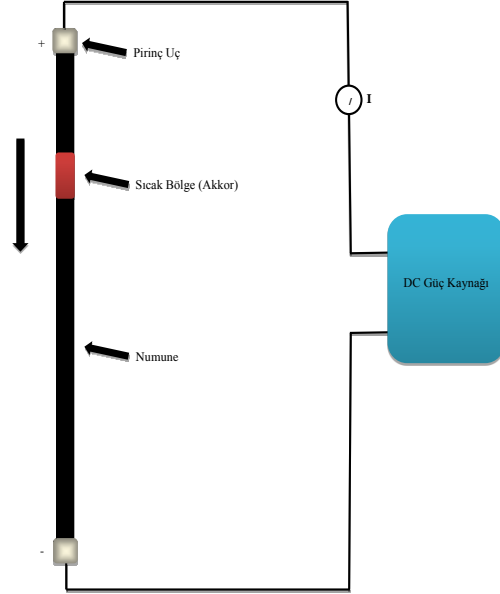


Şekil 2. Eriyik haldeki BSCCO (2234) bileşiğinin döküm yapılacak kalıbı.

Eritme-dökme işleminin sonucunda kalıptan çıkarılan Şekil 2' de gösterilen numunenin süperiletkenlik özellik kazanması için tavlama işlemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Kumar ve ark., 1990; Lindberg ve ark., 1990). Bu nedenle, eritme-döküm-soğutma işlemiyle elde edilen çubuklar üzerinde bir tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Tavlama işleminin asıl amacı sıcaklığın çubukların mikro yapısına ve süperiletkenlik özelliklerine etkisini incelemektir.



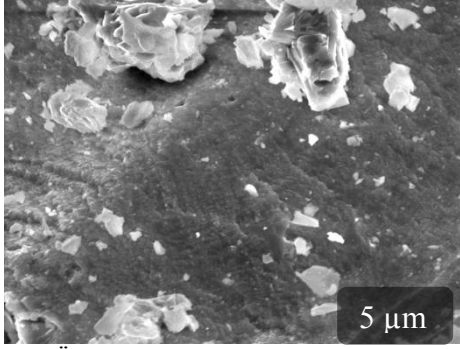
Şekil 3. Üretilen numunenin çubuk şeklinde döküm kalıbından çıkarılmış hali



Şekil 4. Üretilen numuneye uygulanan Doğru Akım Tavlama devresi

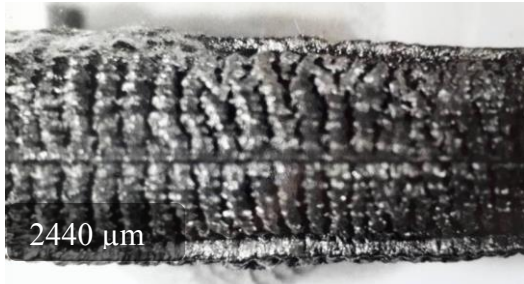
Üretilen numuneler Şekil 4'te gösterildiği gibi Doğru Akım Bölgesi (DCZ) olarak tanımlanan doğru akım devresine bağlanmıştır. Devreye akım verildiğinde çubuk numune üzerinde bir sıcak bölge oluştuğu ve devrenin artı ucundan eksi ucuna doğru ilerlediği gözlemlenmiştir. Uygulanan voltaj azaltılarak ve akım küçük küçük artırılarak bu işlem birkaç defa tekrarlanmıştır. Daha sonra bu sıcak bölge numunenin tam ortasında iken devre kapatılmış ve numune üç kısma ayrılarak ısı işlem görmemiş bölge, sıcak bölge ve ısı işlem görmüş bölge olarak tanımlanana numuneleri XRD ve SEM ile yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu işlemede Doğru Akım Tavlama (DCA) olarak tanımlanmıştır.

## Bulgular ve Tartışma



Şekil 5. Üretilen numunenin en son çubuk şeklinin öğütülmüş toz halinin SEM görüntüsü.

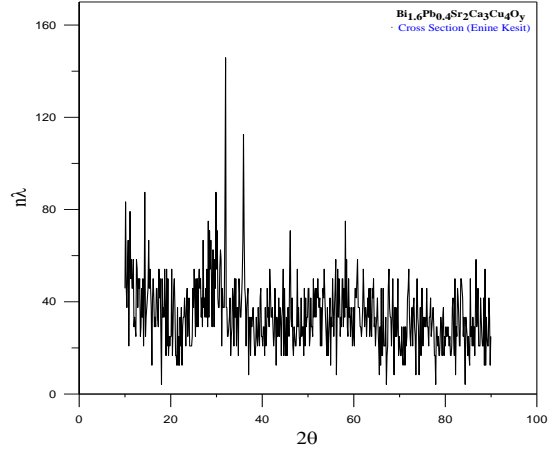
Şekil 5’ te BSCCO 2234 (Pb-katkılı) numunenin en son çubuk şeklinde elde edilmesinden sonra fiziksel yapının daha iyi anlaşılması amacıyla yapılan ve öğütülerek toz haline getirilmiş ve toz halinin SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntülerde irili ufaklı bir yapının oluştuğu anlaşılmıştır. Genellikle bu taneciklerin küresel yapıda oldukları ve kristal fazlı taneciklerin de bloklar halinde olduğu görülmüştür. Boyut analizini yapmaktaki amaç nano boyuttan mikro boyuta geniş bir aralıkta yapının oluştuğunu göstermektir.



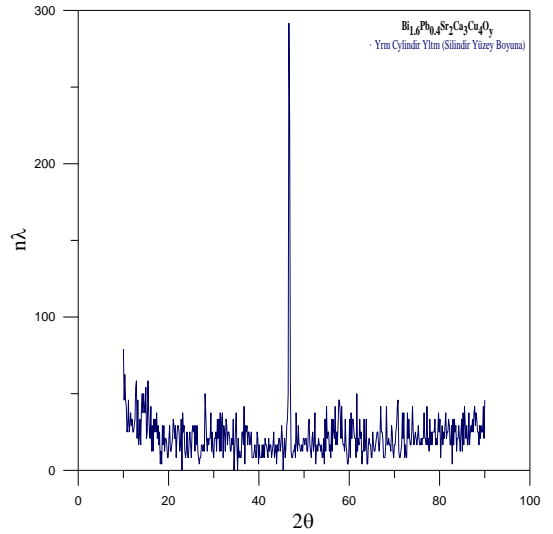
Şekil 6. Üretilen numunenin DCA uygulandıktan sonraki SEM görüntüsü.

Şekil 6’ da ise süperiletkenlik özellik kazandırmak için DCA işlemi uygulanmış hali görülmektedir. Bu DCA işlemi, uygulanan akımda 0.2 A artışlar ile birden fazla tekrarlanmıştır. Her tekrarlanan DCA işleminden sonra numunenin direnci biraz daha azalmıştır

(Balestrino ve ark., 1989; Endo ve ark., 1988; Greaves ve Blower, 1988; Kijima ve ark., 1990; Zandbergen ve ark., 1988).



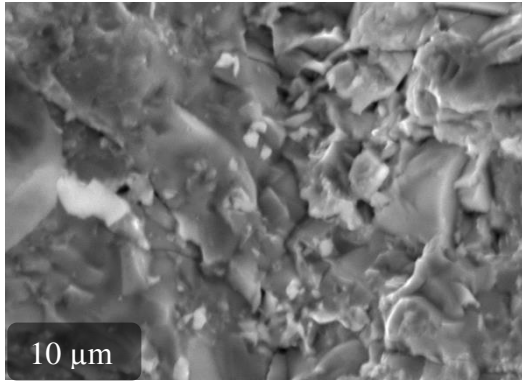
Şekil 7a. Üretilen numunenin enine kesitinden XRD sonucu



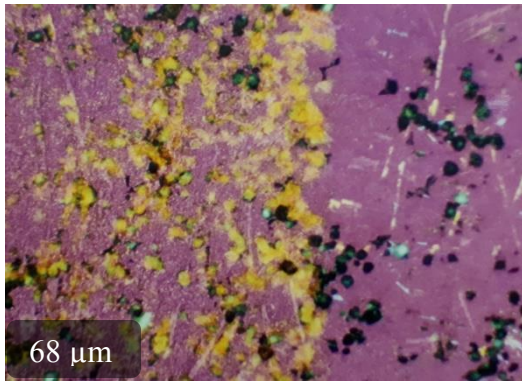
Şekil 7b. Üretilen numunenin boyuna kesitinden XRD sonucu

Şekil 7a ve Şekil 7b’ den üretilen numunenin enine ve boyuna kesitinden XRD sonucu görülmektedir. Grafiklerden anlaşılacağı üzere malzemenin daha çok amorf yapıda olduğu ve orta kısımlarda ise hafif de olsa kristalleşme olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise orta kısımların daha yavaş soğumasına ve numunedeki Pb katkısına bağlanmıştır.

Şekil 8’ de üretilen numunenin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüsü verilmiştir. Görüntülerden nano boyuttan mikro boyutuna kadar çeşitli kümelenmelerin mevcut olduğu anlaşılmaktadır. Nano boyuttaki parçacıkların temel karakteristiği olan topaklanma olayı burada görülmüştür. Kristalleşmenin belirli bir yapıda olmadığı, gelişi güzel doğrultuda olduğu görülmüştür. Tipik karakteristik BSCCO yapısının iğnemişi şekilde olması beklenirken burada bloklar halinde paketlenmiş görülmüştür.



Şekil 8. Üretilen numunenin enine kesitinden SEM görüntüsü



Şekil 9. Üretilen numunenin boyuna kesitinden SEM görüntüsü

Şekil 9’ da üretilen numunenin DCA işlemi uygulama aşamasında iken tavlama bölgesinin tam ortada durdurulmuş halinin SEM görüntüsü verilmektedir. Görüntünün sol kısmı tavlama işlemi uygulanmış, sağ tarafı ise

uygulanmamış kısmını içermektedir. Bu görüntüden de DCA işleminin numunenin yapısında önemli değişikliğe neden olduğu görülmektedir. DCA işleminin numunenin direncini düşürdüğü ve süperiletkenlik özellik kazandırdığı tespit edilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda üretilen numunenin oda sıcaklığındaki özdirencinin  $15.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  iken ölçüm sıcaklığını yavaş yavaş düşürdüğümüzde özdirencinin de yavaş yavaş düştüğü görülmüştür. Fakat ölçüm sıcaklığı 105 K’ ne geldiğinde özdirencinin  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  mertebesine aniden düştüğü tespit edilmiştir. Buradan da  $T_c$  kritik sıcaklığının 105 K (-168 C) olarak belirlenmiştir.

### Kaynaklar

- Arendt, R. H., Garbaskas, M. F., Schilling, L. L. (1990). The chemistry and superconducting properties of species in the system Bi-Ca-Sr-Cu-O. *Journal of Materials Research*, 5(1), 33-38.
- Balestrino, G., Gambardella, U., Marinelli, M., Paoletti, A., Paroli, P., Paternò, G. (1989). Electric, magnetic, and transport critical current density behavior of the 2201, 2212, and 2223 phases of ‘BSCCO’. *Journal of Superconductivity*, 2(3), 387-394.
- Endo, U., Koyama, S., Kawai, T. (1988). Preparation of the high- $T_c$  phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27 (8A), L1476.
- Garnier, V., Ambrosini, A., Desgardin, G. (2002). Secondary phase formation during the Bi-2223 phase calcination process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 13(6), 353-356.
- Greaves, C. ve Blower, S. K. (1988). Structural relationships between  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  and  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . *Materials*

- research bulletin, 23(7), 1001-1008.
- Kaneko, T., Wada, T., Yamauchi, H., Tanaka, S. (1990). (Tl, Pb, Bi)  $Sr_2Ca_2Cu_3O_z$  superconductors with zero resistance at 120 K. *Applied Physics Letters*, 56 (13), 1281-1283.
- Kijima, N., Endo, H., Tsuchiya, J., Sumiyama, A., Mizuno, M., & Oguri, Y. (1988). Reaction mechanism of forming the high- $T_c$  superconductor in the Pb-Bi-Sr-Ca-Cu-O system. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(10A), L1852.
- Kittel C., (1996). *Katıhal Fizigine Giriş*, Bekir Karaoğlu, 6. Baskı, Güven Kitap Yayınları, İstanbul.
- Kumakura, H., Togano, K., Maeda, H., & Mimura, M. (1990). Bi (Pb)- Sr-Ca- Cu- O superconducting composite tapes prepared by the powder method using an Ag sheath. *Journal of Applied Physics*, 67 (7), 3443-3447.
- Kumar, P. A., Mahumuni, S., Kulkarni, P., Mulla, I. S., Chandrachud, M., Sinha, A. P. B., Kulkarni, S. K. (1990). Room- temperature reaction of a Ni/Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> interface. *Journal of Applied Physics*, 67(6), 3184-3187.
- Lindberg, P. A. P., Wells, B. O., Shen, Z. X., Dessau, D. S., Lindau, I., Spicer, W. E., Kapitulnik, A. (1990). Interaction of overlayers of Al and Rb with single- crystalline surfaces of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Journal of applied physics*, 67(5), 2667-2670.
- Mazaki, H., Takano, M., Takada, J., Oda, K., Kitaguchi, H., Miura, Y., Kubozoe, T. (1988). Complex susceptibility of Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductors. *Japanese Journal of Applied physics*, 27(9A), L1639.
- Michel, C., Hervieu, M., Borel, M. M., Grandin, A., Deslandes, F., Provost, J., Raveau, B. (1987). Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 68, 421.
- Nobumasa, H., Shimizu, K., Kitano, Y., Kawai, T. (1988). High  $T_c$  phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(5A), L846.
- Takano, M., Takada, J., Oda, K., Kitaguchi, H., Miura, Y., Ikeda, Y., Mazaki, H. (1988). High- $T_c$  phase promoted and stabilized in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O system. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(6A), L1041.
- Zandbergen, H. W., Groen, P., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. (1988). Electron diffraction and electron microscopy of the high  $T_c$  superconductive phase in the Bi-Ca-Sr-Cu-O system. *Solid State Communications*, 66(4), 397-403.