

**YÜKSEK KRİTİK SICAKLIKLI SERAMİK
ÜSTÜNİLETKEN KALIN FİLM
HAZIRLAMA TEKNİKLERİ:
II. Bi_{2-x}Pb_xSr₂Ca₂Cu₃O_{10+y} KALIN FİMLERİN
HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

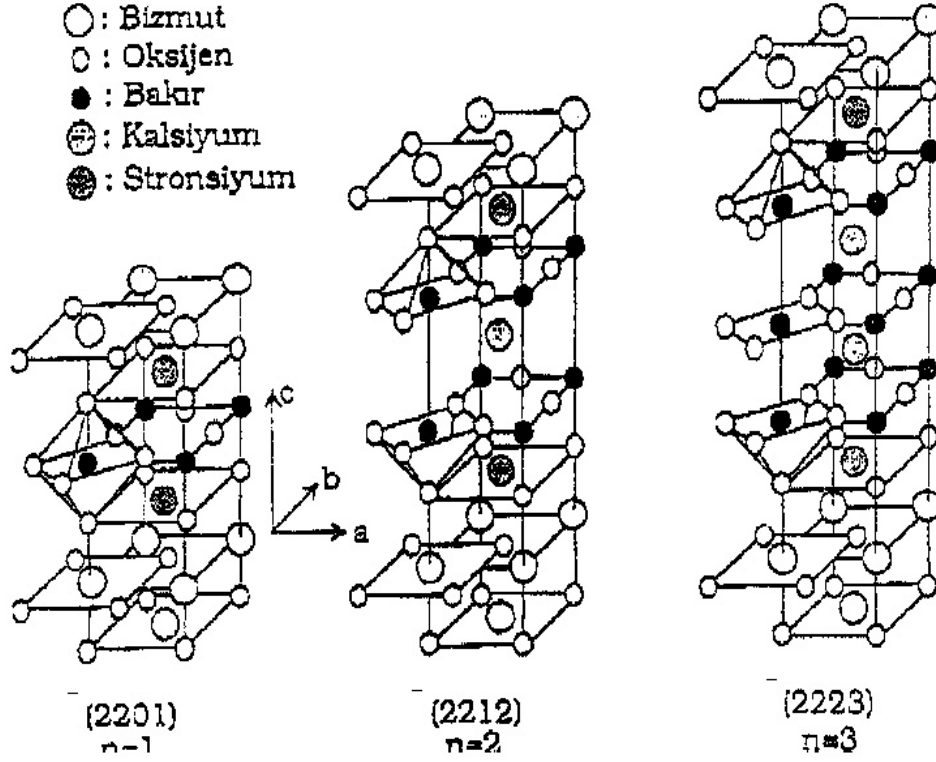
Necdet BAŞTÜRK

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü

Giriş

Genel özellikleri, kristal yapıları ve kronolojik gelişmeleri önceki çalışmada [1] verilen yüksek sıcaklık üstüniletkenlerinden Bi- tabanlı olanlar BSCCO ailesi olarak adlandırılmıştır. Bu aileden BiSrCuO sisteminde üstüniletkenliğin gözlenmesini takiben BiSrCaCuO ve (Bi,Pb)SrCaCuO sistemlerindeki üstüniletken davranış üzerine yoğun araştırmalar yapılmıştır. Kaya tuzu yapısındaki çift Bi-O tabakalarından oluşan Bi₂Sr₂CuO_{6+y} bileşiği Bi- sisteminin ilk bileşiğidir. Bu yapı ortorombik Amaa grubu simetrisinde (a=5.392 Å, b=5.394 Å, c=44.537 Å) kristalleşmektedir. Çift Bi-O tabakasından oluşan diğer iki yapı ise Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+y} ve Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+y} bileşikleridir. Bizmut-bakır-oksit üstüniletken serisinin üyeleri olan (2201), (2212) ve (2223) bileşiklerinin kristal yapıları Şekil 1'de verilmiştir. Yapıda perovskit tabakalar çift (BiO)₂ tabakası ile ayrılmıştır. Köşelerden birleşmiş CuO₆ oktahedraları, CuO₅ piramitleri veya CuO₄ kare düzlemleri arasına yerleşmiş Ca iyonları vardır. Tekli (SrCuO₃), çiftli (SrCaCu₂O₅), ve üçlü (SrCa₂Cu₃O₇) perovskit tabakaları ile {(BiO)₂(SrO)} kaya tuzu tipi tabakaların büyümesinden oluşan kristal yapı A=Bi, Sr, Pb va A'= Sr olmak üzere (ACuO_{3-x})_n(A'O)_m genel formülü ile verilir. (2212) bileşiğinde her perovskittabaka iki CuO₂, iki SrO ve bir Ca tabakasından oluşmaktadır. Bu bileşikte c eksenini boyunca tabakalar BiO-SrO-CuO₂-Ca-CuO₂-SrO-BiO şeklinde sıralanır. (2223) bileşiğinde bu tabakalara ilave olarak CaO ve CuO tabakaları bulunur. Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ sisteminde üç adet CuO düzlemi vardır.

Kristal yapısı yukarıda özetlenen BSCCO sistemindeki bu üç bileşiğin kritik sıcaklıkları n=1,2,3 için sırasıyla 10 K, 80 K ve 110K olarak verilmektedir. Bunlardan (2212) ve (2223) fazı üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir.



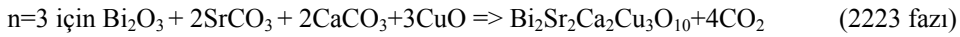
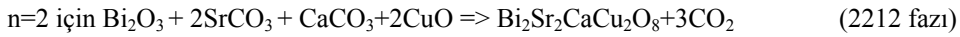
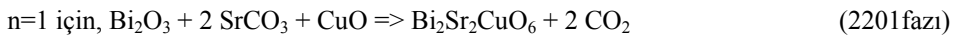
Şekil 1. Bi – tabanlı üstüniletkenlerin birim hücre yapıları. {2} nolu kaynaktan alınmıştır.

BPSCCO Bileşiklerinin Stökiyometrisi ve Kalın Filmlerinin Elde Edilmesi

Bi – tabanlı üstüniletken bileşiklerin stökiyometrisi n = 1, 2, 3 değerleri için

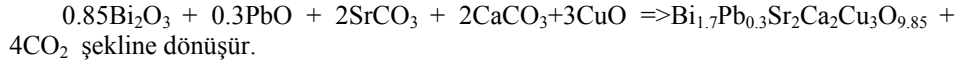


genel formülü ile verilir. Buna göre üstüniletken BSCCO bileşiği



reaksiyonlarından elde edilir. İstenilen yapıyı elde edebilmek için öncelikle bileşenleri stökiyometrik oranlara uygun olarak alıp karıştırmak gerekir. Kimyasal reaksiyonun oluşması ve kalsinasyon işlemi için 850 – 900 °C aralığında uzun süreli ısı işlemi takiben 500 – 600 °C aralığında oksidasyon işlemi üstüniletkenliğin gözlenebilmesi için gereklidir. Gerek kalsinasyon ve gerekse oksidasyon sıcaklıkları ve süreleri her çalışmada farklı farklı verilmektedir. Bu süre hacimli maddede çok uzun olmasına karşın filmlerde daha kısa tutulabilmektedir.

BSCCO üstüniletkenlerinde Bi yerine kısmi olarak Pb konulması 110 K'lik üstüniletken fazın kararlı olarak elde edilmesinde önemli bir sonuçtur. Pekçok araştırmacı PbO kullanarak Pb katkılama işlemini gerçekleştirirken, PbO₂, Pb₂O₃ gibi başka kurşun oksitleri kullanmak suretiyle de Bi_{2-x}Pb_xSr₂Ca₂Cu₃O₁₀ bileşiğinin sentezinden başarılı sonuçlar elde edilebilmiştir [3]. (2223) fazının kararlı olarak elde edilmesinde önemli bir faktör olan kurşun katkı miktarı 15%-30% oranı aralığında değiştirilerek yapılan denemelerde x=0.3 değeri için oluşan Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+y} bileşiğinin en kararlı yapıyı verdiği bulunmuştur [4]. Bu bileşik için reaksiyon ifadesi



Kararlı yapısı nedeniyle çoğunlukla tercih edilmiş olan (2223) fazına sahip BPSCCO örneklerini hazırlayabilmek için aşağıdaki miktarlar veya bunların katlarını kullanarak stökiyometrik oran korunur. Örneğin 2 gram BPSCCO hazırlamak için

Bi ₂ O ₃	.7757958 gram
PbO	.1311521 gram
SrCO ₃	.5783392 gram
CaCO ₃	.3921007 gram
CuO	.4674302 gram

terazinin hassaslık sınırları içinde tartılmalıdır. BPSCCO kalın filmlerini elde etmek için YBCO'dakine benzer şekilde jel oluşturma, bunu bir alttaş üzerine aktarma, yüksek sıcaklıkta yapılan kalsinasyon ve oksidasyon işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Çalışmalarımızda genellikle 2 gram madde miktarını verecek başlangıç tozları, 0.1 mg hassasiyeti olan elektronik terazi ile tartıldıktan sonra agat havan içinde az miktarda trietanolamin katılarak uzun süre karıştırılmış ve öğütülmüştür. Hazırlanan jel 240 meşlik bir ekran vasıtasıyla MgO(100) tek kristal alttaşlar üzerine aktarılmıştır. Daha sonra sıcaklığı 300 °C civarında tutulan bir fırına konulan örnekler 30 dakika süreyle tavlansmıştır. Böylece, film yapısında istenilmeyen, sadece kalın film hazırlanırken jel oluşumunda ve maddeyi alttaş üzerine aktarmakta bir aracı olan organik maddelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bunu takip eden kalsinasyon ve oksidasyon işlemleri ise içinden gaz geçirilebilen kuvarz tüplü bir yüksek sıcaklık fırını içinde yapılmıştır. Sıcaklık kontrolünün yapılabildiği fırında örnek sıcaklığı kromel – alümel ısı çifti ile ölçülmüş ve uzun süreli tavlama işlemi Tablo 1'de verilen koşullarda tamamlanmıştır.

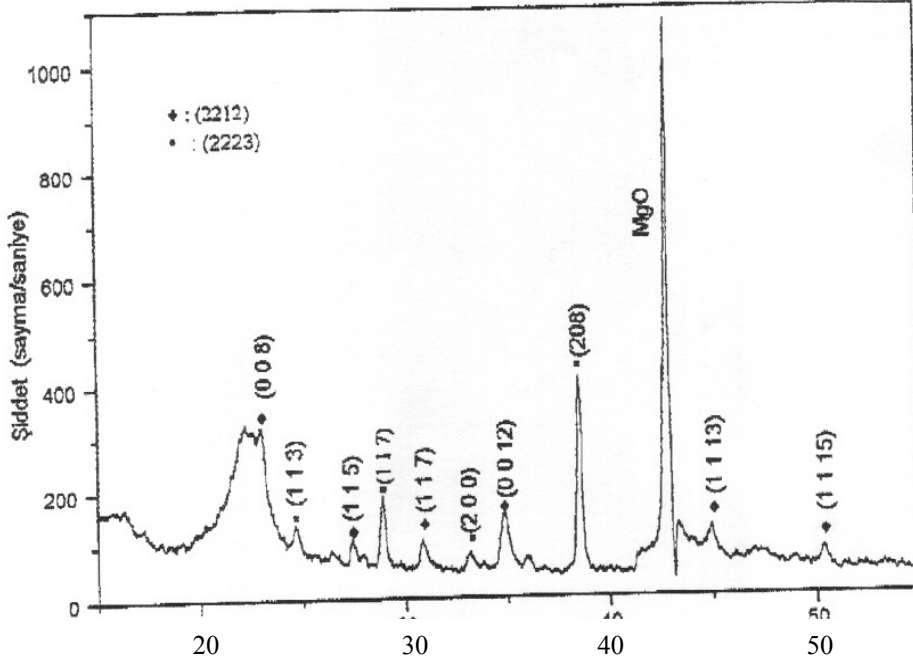
Tablo 1. $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kalın filmlerinin hazırlama koşulları ve bazı örneklerin elektriksel özellikleri. [5] nolu kaynaktan alınmıştır.

Örnek No	Tavlama koşulları		R(T=250 K) (Ω)	Tcon (K)	Tc(R=0) (K)	ΔT (K)
	T($^{\circ}\text{C}$)	Süre (saat)				
A1	890	1	0.103	110	93	17
	850	23				
B1	880	3	0.121	106	100	6
B2	850	24	0.085	108	103	5
	600(O_2)	9				
H1	880	2	0.154	106	97	9
	830	18				

Örneklerin Karakterizasyonu

BPSCCO örnekleri daha önceki çalışmalarda bahsedilen karakterizasyon yöntemleri ile araştırılmıştır. Bunların arasında x-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı electron mikroskop (SEM) fotoğrafları en yaygın kullanılan yöntemler olup bu çalışmada da her örnek için XRD desenleri elde edilmiştir. Şekil 2’de bir örneği verilen Cu- K_{α} ışını kullanılarak elde edilen XRD desenlerinde gözlenen yansımalarından üstüniletken malzemenin hangi fazının elde edildiği ve hangi safsızlıkların film yapısında bulunduğunu görmek mümkündür. XRD desenlerinden film yapısında hem (2212) ve hem de (2223) fazının bir arada olduğu görülmektedir. Yapılan bütün denemelerde (2223) fazının sentezi hedeflenmesine ve hazırlanan örneklerin elektriksel direncinde 110 K’de üstüniletkenlik gözlenmesine rağmen (2212) fazının varlığı XRD desenlerinde gözlenmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda ve uzun süre tavlanaarak hazırlanan örneklerde (2223) fazının hacimsel oranının arttığı XRD yansımalarındaki şiddetlerin artması şeklinde gözlenmektedir.

Örneklerin 1000 -5000 büyütme ile alınan SEM fotoğraflarından film yüzeyinin pürüzlü olduğu, kristal tanecikleri arasında büyük boşluklar bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda tavlanan örneklerde yüzeyi düzgün ve koyu renkli bölgeler de bulunmaktadır. Bu bölgelerin BSCCO kristalinin 880 $^{\circ}\text{C}$ ve üzerindeki sıcaklıklarda kısmen ergimesi ve ergiyen bölgenin sıcaklık azaltılırken yeniden kristalleşmesi ile oluştuğu anlaşılmaktadır.



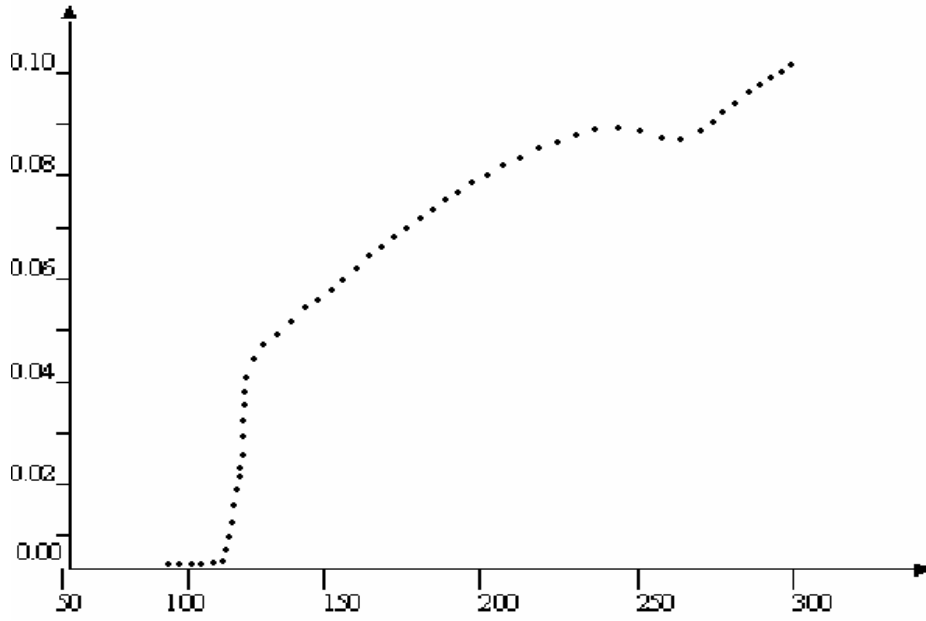
Şekil. 2 MgO (100) alttaş üzerinde hazırlanmış olan 110 K'de üstüniletkenlik gösteren bir örneğe ait x – ışınları kırınımı deseni.

Direnç – Sıcaklık Ölçümleri

Dc direnç ölçümleri yapılacak örneklerin üzerine yüksek vakumda buharlaştırma yöntemi ile 1000 Å kalınlığında dört adet ince Ag kontak yapılmıştır. Direnç ölçümleri daha önceki çalışmalarımızda özellikleri belirtilen bir otomatik veri toplama düzeneği ile bilgisayar kontrolü altında yapılmıştır. (1,6). Oda sıcaklığından başlayan dc direnç ölçümleri, sıcaklık küçük basamaklarla değiştirildikten sonra tekrarlanmıştır. Örneklerde üstün iletkenliğin başlangıcının biraz üzerindeki sıcaklıklara (120 K civarında) kadar tekrarlanan ölçümler bu sıcaklıktan küçük değerler için 0.2 K aralıklarla tekrarlanmıştır. Sıvı azot sıcaklığına erişildiğinde sonuçlanan ölçümler hem bilgisayar tarafından saklanmakta ve hem de direncin sıcaklığa bağımlılığı grafik olarak elde edilmektedir. Dc direncinin oda sıcaklığından itibaren değişimini veren ve üstüniletkenliğe geçişin gözlemlendiğini gösteren bir grafik Şekil 3'de verilmiştir.

Bazı örneklerde 77 K ile T_c (R=0) sıcaklık aralığında kritik akım ölçümleri yapılmıştır. Çeşitli sabit sıcaklıklarda I – V karakteristikleri, örnek üzerinden geçen akımın sıfırdan başlayarak artırılması suretiyle elde edilmiştir. Başlangıçta üstünilet-

kenlik nedeniyle sıfır olan gerilim farki yeterince yüksek akım geçirildiğinde üstüniletkenliğin bozulması ile sonlu bir değere ulaşmaktadır. Kritik akım ölçümünde standart olarak kullanılan $1\mu\text{V}/\text{cm}$ değerindeki alan krşteri uygulandığında 80 K'de $J_c=3-5 \text{ A}/\text{cm}^2$ aralığında bulunmuştur. Bu değer sıfır magnetik alanda hacımlı malzeme için 77 K'de verilen $20-50 \text{ A}/\text{cm}^2$ lik kritik akım yoğunluğu değerine yakındır.(7).



Şekil. 3. B2 nolu üstüniletken örneğın direnç – sıcaklık değışimi. (6) nolu kaynaktan alınmıştır.

Tartıřma ve Sonuç

Dört nolhta yöntemi ile yapılan direncin sıcaklıkla değışiminin incelendiğı örneklerin hemen hepsinde üstüniletkenliğe geçişin başladığı sıcaklık değeri 110 K civarındadır. Bu üstüniletken malzeme içinde (2223) fazının oluştuğunun bir kanıtıdır. Ancak bazı örneklerde sıfır direnç oldukça düşük sıcaklıklara kaynakte ve 77-85 K arasında sıfır direnç gözlenebilmektedir. Bu tür örneklerde film yapısının tamamen (2223) fazından oluşmadığı, yapının içinde kısmen (2212) fazının da bulunduğuna anlaşılmaktadır. Bu, bütün örnekler için XRD desenlerindeki yansımaların değerlendirilmesinde her iki faza ait yansımaların varlığı ile desteklenmektedir. Şekil 2'de gözlenen (2212) ve (2223) fazına ait yansımaların bir arada bulunması flm yapısının homojen olmadığına bir göstergesidir. Bununla birlikte 110 K'lik kritik sıcaklığa sahip olan ve tümüyle (2223) fazından oluştuğuna izlenimini veren örneklerin XRD desenlerinde de her iki faz bir aradadır. Ancak bu tür örneklerde (2223) fazı hacımsal olarak fazla olduğundan daha keskin bir geçiş gözlenebilmektedir. 880 °C ve

üzerindeki sıcaklıklardaki kalsinasyon işlemi arasında film yapısında erimeler söz konusudur. Filmin soğutulmaya başlanması ile yeniden kristalleşirken aynı yönetime sahip ve daha büyük tane yapıları film elde edilmektedir. Bu SEM fotoğraflarında gözlemlendiği gibi başka çalışmalarda da bahsedilmektedir.(8). Filmin eriyip yeniden kristalleşmesinin yanısıra uzun süre O₂ ortamında tavllanmış olmasını da keskin geçiş ve yüksek değerdeki T_c (R=0) elde edilmesinde önemli rol oynamaktadır.

KAYNAKLAR

1. N. BAŞTÜRK, “**Yüksek Kritik Sıcaklıklı Seramik Üstüniletken Kalın Film Hazırlama Teknikleri: I. YBa₂Cu₃O_{7-x} Kalın Filmlerin Hazırlanması ve Fiziksel Özellikleri**” yayınlanmak üzere Kırgızistan – Türkiye Manas Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisine gönderildi.
2. M. MAREZIO and C. CHAILLOUT, “**Materials and Crystallographic Aspects of HT_c-Superconductivity**”, editor: E. Kaldis, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences- Vol.263, Hollanda, 1994, Kluwer Academic Publishers, 3-16
3. H. IMAO, S.KISHIDA and H. TOKUTAKA, **Physica C**, 235 -240 (1994) 475 - 476
4. B. W. STATT, Z. WHAG, M. J. G. LEE, J. V. YAKHMI, P. C. De CAMARGO, J. F. MAJOR, J. W. RUTTER, **Physica C**, 156 (1988) 251 – 255
5. E. ŞAHİN, N. BAŞTÜRK, **Turk J. Phy**, 25 (2001) 257 – 263
6. N. BAŞTÜRK, Ö. BIYIK, E. ŞAHİN “**Bi-Sr-Ca-Cu-O Üstüniletken İnce ve Kalın Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi**“, TÜBİTAK Projesi, Proje No: TBAG-1203 Sonuç Raporu, Ekim 1997
7. L. MIU, **Phys. Rev. B** 46 (1992) 1172 – 1175
8. S. R. SU, M. O’CONNOR, M. LEVINSON, and P.G. ROSSONI, **Physics and Material Science of High Temperature Superconductors**, ed. R. Kossowsky et al., **Kluwer Academic Publishers**, The Netherlands, Vol. II (1992) 707