

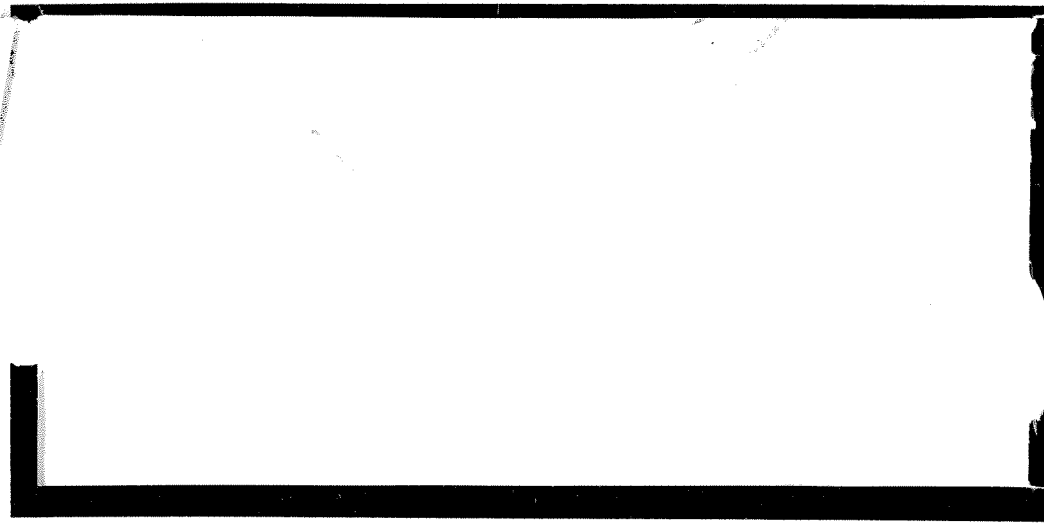
1997-240

DUP



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Makina, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu

Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant
Committee

**ÜSTÜNİLETKEN SERAMİK OKSİTLERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

PROJE NO: MİSAG/SEKOM-1

**PROF. DR. MACİT ÖZENBAŞ
TUFAN GÜNGÖREN
CENGİZ TAN
İBRAHİM ÇAM**

**EYLÜL 1995
ANKARA**

ÖNSÖZ

Bu raporda TÜBİTAK (DPT) tarafından desteklenen “Üstüniletken Seramik Oksitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu” konusundaki çalışmaların sonuçları verilmektedir. Ağustos 1992 - Ağustos 1995 tarihleri arasında sürdürülen bu çalışma üstüniletken seramik oksitlerden Y-esaslı sistem üzerinde hacimsel (bulk), kalın film ve ince film çalışmaları ile Bi-esaslı sistemdeki kalın film çalışmalarını yansıtmaktadır.

Çalışmaların yürütülmesi sırasında idari yönden gösterdikleri anlayışlı tutumlarından dolayı MİSAG Yürütme Komitesi Sekreterleri Prof. Dr. Önder ÖZBELGE, Prof. Dr. Engin KILIÇ, Prof. Dr. Hüseyin VURAL ve Prof. Dr. Nesim ERKİP'e, ayrıca idari yönlerdeki katkılarından ötürü Feridun GÖRGÜLÜ, Nergis BAĞCAZ ve diğer MİSAG çalışanlarına teşekkür ederim.

Proje çalışmaları sırasında ODTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümündeki mevcut atölye ve laboratuvar olanakları için Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mustafa DORUK'a teşekkür ederim.

Proje yöneticisi olarak, proje çalışmalarının her evresinde yılmadan gayret gösteren proje çalışanlarına (Tufan GÜNGÖREN, Cengiz TAN, M. Ali AKBAŞ, Mustafa YAVUZ ve Ege İZGİ) projeye yaptıkları doğrudan veya dolaylı katkıları için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Önsöz	i
İçindekiler	ii
Tablo Listesi	iv
Şekil Listesi	v
Öz	xii
Abstract	xiv
I. GİRİŞ	1
II. ÜSTÜNİLETKENLİK	8
2.1. Temel Kavramlar	8
2.1.1. Özdirenç Davranışı	8
2.1.2. Manyetik Alan Etkisi	8
2.2. BCS Teorisi	9
2.3. Yüksek Sıcaklık Seramik Üstüniletkenleri	11
2.3.1. La-(Ba,Sr)-Cu-O Sistemi	11
2.3.2. Y-Ba-Cu-O Sistemi	13
2.3.3. Bi-Sr-Ca-Cu-O Sistemi	16
2.3.4. Tl-Ba-Ca-Cu-O Sistemi	16
III. Y-ESASLI ÜSTÜNİLETKEN SERAMİK OKSİT SİSTEMİNDE	
YAPILAN ÇALIŞMALAR	19
3.1. Kullanılan Tozlar	19
3.2. Kalsinasyon İşlemi	19
3.3. Presleme Basıncı	20
3.4. Sinterleme Sıcaklığı	24
3.5. Karakterizasyon ve Ölçüm İşlemleri	26
3.5.1. Kritik Geçişim Sıcaklığı Ölçümleri	26
3.5.2. Yüksek Sıcaklıkta (273-1173 K) Özdirenç Ölçümleri	28
3.5.3. XRD, SEM ve TEM Çalışmaları	28
3.6. YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} Sistemine Yapılan İlaveler	32
3.6.1. Titanyum Katkısının Etkileri	32
3.6.2. Nikel Katkısının Etkileri	36
3.6.3. Titanyum Katkısının Fiziksel Özellikler Üzerine Olan Etkisi	36
3.6.4. Nikel Katkısının Fiziksel Özellikler Üzerine Olan Etkisi	43
3.7. Yüksek Sıcaklık Özdirenç Ölçümleri	48

IV. ÜSTÜNİLETKEN KALIN FİLM ÇALIŞMALARI	56
4.1. Y-Esaslı (YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}) Kalın Filmler	56
4.1.1. Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ ve CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ Kullanılarak α-Al ₂ O ₃ Üzerinde Elde Edilen Kalın Filmler	57
4.1.2. Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ ve CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ Kullanılarak Quartz Üzerinde Elde Edilen Kalın Filmler	63
4.1.3. Y ₂ O ₃ , BaO ve CuO Kullanılarak α-Al ₂ O ₃ Üzerinde Elde Edilen Kalın Filmler	69
4.1.4. Kalsine Edilmiş Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ ve CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ Kullanılarak α-Al ₂ O ₃ Üzerinde Elde Edilen Kalın Filmler	69
4.1.5. Üstüniletken Tozlar Kullanılarak α-Al ₂ O ₃ Üzerinde Elde Edilen Kalın Filmler	77
4.2. Bi-Esaslı (Bi:Sr:Ca:Cu:O=1:1:1:2) Kalın Filmler	81
V. ÜSTÜNİLETKEN İNCE FİLM ÇALIŞMALARI	88
5.1. Filmlerin Üretimi	88
5.2. Filmlerin Karakterizasyonu	93
5.3. Sonuçlar ve Tartışma	96
5.3.1. Polikristal α-Al ₂ O ₃ Üzerinde Elde Edilen İnce Filmler	99
5.3.1.1. Karışık Toz Yöntemiyle Hazırlanan İnce Filmler	99
5.3.1.2. Ardışık Tabakasal Kaplama Yöntemiyle Hazırlanan İnce Filmler	113
5.3.2. Tek Kristal Altlıklar Üzerinde Elde Edilen İnce Filmler	121
5.3.2.1. MgO (100) Altlıklar Üzerinde Hazırlanan İnce Filmler	121
5.3.2.2. SrTiO ₃ (100) and LaAlO ₃ (100) Altlıklar Üzerinde Hazırlanan İnce Filmler	124
5.3.3. Altlık Seçimi	144
SONUÇLAR	146
ÖNERİLER	150
KAYNAKLAR	151
EKLER	154
EK A : Elektriksel Özdirenç Ölçümü İçin Kullanılan Bilgisayar Programı	155
EK B : Proje Kapsamında Yürütülen Tez Çalışmaları	171
EK C : Proje Kapsamında Gerçekleştirilen Yayınlar	172

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Bazı metalik üstüniletken malzemeler ile $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ seramik oksit üstüniletken sistemindeki kritik değerler.	2
Tablo 1.2. Gelişmiş ülkelerde üstüniletkenler için ayrılan araştırma bütçeleri.	3
Tablo 2.1. Seramik üstüniletken sistemler ve özellikleri.	11
Tablo 3.1. Kalsinasyon sıcaklığını belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları.	20
Tablo 3.2. Sinterleme sıcaklığını belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları.	24
Tablo 3.3. Soğuma hızını belirleme amacıyla yapılan deneylerin sonuçları.	26
Tablo 4.1. Literatürden alınan Y-esaslı kalın film çalışmalarının neticeleri.	59
Tablo 4.2. Y-Ba-Cu-O kalın filmlerin özellikleri.	80
Tablo 5.1. Literatürden alınan Y-Ba-Cu-O ince film çalışmaları.	97
Tablo 5.2. İnce film deneylerine ait sonuçlar.	100
Tablo 5.3. İnce film çalışmalarında kullanılan altlıkların ve üretilen Y-Ba-Cu-O sisteminin özellikleri.	145

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Civada öz direncin sıcaklık ile değişimi (Kittel, 1976).	10
Şekil 2.2. a) Meissner etkisi gösteren I. tip bir üstüniletkende manyetizasyon eğrisi. b) II. tip bir üstüniletkende manyetizasyon eğrisi.	10
Şekil 2.3. a) Lantan bakır oksit tetragonal birim kafesi, b) La-Sr-Cu-O sistemindeki tabakasal yapı (Charles, 1988).	12
Şekil 2.4. a) Tetragonal $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ birim kafesi, b) Ortorombik $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ birim kafesi (Charles, 1988).	14
Şekil 2.5. Y-Ba-Cu-O sisteminde üstüniletken özellikler gösteren ortorombik yapıdaki düzgün üst ve alt düzlemler ile ortadaki bükümlü CuO_2 düzlemleri (Charles, 1988).	15
Şekil 2.6. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ yapısı (Phillips, 1989).	17
Şekil 2.7. Tl-içeren üstüniletken sistemlerden üç ayrı tetragonal yapı.	18
Şekil 3.1. 775°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulan Y-esaslı üstüniletken özellikler göstermeyen nümunenin SEM görüntüsü (x900).	21
Şekil 3.2. Tozların sinterleme işlemi öncesindeki boyut dağılımı.	21
Şekil 3.3. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sisteminde kullanılan tozların sinterleme öncesi SEM görüntüleri.	22
Şekil 3.4. Yaş yoğunluğunun tek eksenli basma gerilmesine karşı değişimi.	23
Şekil 3.5. 900°C'de 6 saat süreyle sinterlenen nümunenin SEM görüntüsü. a) x900 b) x4500	25
Şekil 3.6. Pelet tipi nünunelerin üretimi için kullanılan akış şeması.	27
Şekil 3.7. Kritik geçişim sıcaklığının (T_c) tesbitinde kullanılan deney düzeneği.	29
Şekil 3.8. Yüksek sıcaklık öz direnç ölçümlerinde kullanılan nümune tutucu mekanizma.	30
Şekil 3.9 Yüksek sıcaklık öz direnç ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği.	31
Şekil 3.10. Ti katkılı nünunelerin $[YBa_2(Cu_{3-y}Ti_y)O_{7-x}]$ XRD neticeleri. Okla işaret edilen bölge $BaTi_4O_9$ fazına aittir.	33
Şekil 3.11. Ti katkılı nünunelerin sinterleme işlemi sonrasındaki yoğunlukları.	34
Şekil 3.12. Ti katkılı nünunelerin SEM mikroyapıları (x5000) a) $y = 0.00$ b) $y = 0.05$ c) $y = 0.10$ d) $y = 0.15$	35

Şekil 3.13. Ni katkılı nümunelerin [YBa ₂ (Cu _{3-y} Ni _y)O _{7-x}] XRD neticeleri.	37
Şekil 3.14. Ni katkılı nümunelerin sinterleme işlemi sonrasındaki yoğunlukları.	38
Şekil 3.15. Ni katkılı nümunelerin SEM mikroyapıları (x2000).	39
a) y = 0.05	
b) y = 0.10	
c) y = 0.15	
d) y = 0.20	
Şekil 3.16. Ni katkılı nümunelerde EDS sonuçları	40
a) y = 0.05 Ni, alan analizi, b) y = 0.05 Ni, nokta analizi,	
c) y = 0.10 Ni, alan analizi, d) y = 0.10 Ni, nokta analizi.	
Şekil 3.17. YBa ₂ (Cu _{3-y} Ti _y)O _{7-x} sisteminde özdirencin sıcaklığa göre değişimi.	41
Şekil 3.18. stniletken geçişim sıcaklığı olan Tc'nin Ti miktarı ile değişimi.	42
Şekil 3.19. YBa ₂ (Cu _{3-y} Ni _y)O _{7-x} sisteminde özdirencin sıcaklığa göre değişimi.	44
Şekil 3.20. Ti katkılı nümunelerde dp/dT değerinin sıcaklığa bağımlılığı.	45
Şekil 3.21. Ni katkılı nümunelerde dp/dT değerinin sıcaklığa bağımlılığı.	46
Şekil 3.22. Ti katkılı nümunelerde 500 - 1000 K aralığında özdirencin sıcaklığla değişimi.	49
Şekil 3.23. Ni katkılı nümunelerde 500 - 1200 K aralığında özdirencin sıcaklığla değişimi.	50
Şekil 3.24. YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} bileşiğinde elektron kırınımı çalışmaları.	51
a) 600°C, ortorombik, b) 675°C, ortorombik, c) 710°C, tetragonal.	
Şekil 3.25. YBa ₂ (Cu _{3-y} Ti _y)O _{7-x} bileşiğinde elektron kırınımı çalışmaları	52
a) 455°C, ortorombik, b) 605°C, ortorombik, c) 660°C, tetragonal.	
Şekil 3.26. Ti katkılı nümunelerde (1/R _o) dR/dT değerinin sıcaklığla değişimi. Ok oksijen order - disorder değişimini işaret etmektedir.	53
Şekil 3.27. Ni katkılı nümunelerde (1/R _o) dR/dT değerinin sıcaklığla değişimi. Ok oksijen order - disorder değişimini işaret etmektedir.	54
Şekil 4.1. Pechini yöntemi.	58
Şekil 4.2. Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ ve CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ kullanılarak α-Al ₂ O ₃ üzerinde elde edilen filmin özdirenç karakteristiği.	60
Şekil 4.3. Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ ve CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ kullanılarak α-Al ₂ O ₃ üzerinde elde edilen filmin SEM görüntüleri.	61
Şekil 4.4. Şekil 4.3'te görülen nümunenin EDX analiz sonuçları.	62
a) Alan analizi spektrumu,	
b) Şekil 4.3.b'de işaretili (x) noktadan alınan nokta analizi neticesi,	

Şekil 4.5. Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin XRD spektrumu.	64
Şekil 4.6. Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak quartz üzerinde elde edilen filmin özdirenç - sıcaklık karakteristiği.	65
Şekil 4.7. Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak quartz üzerinde elde edilen filmin SEM görüntüleri.	66
Şekil 4.8. Şekil 4.7'de görülen nümunenin EDX analiz sonuçları. a) Alan analizi spektrumu, b) Şekil 4.7.b'de işaretli (x) taneden alınan nokta analizi neticesi, c) Şekil 4.7.b'de işaretli (y) bölgeden alınan analiz neticesi.	67
Şekil 4.9. Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak quartz üzerinde elde edilen filmin XRD spektrumu.	68
Şekil 4.10. Y_2O_3 , BaO ve CuO kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin özdirenç - sıcaklık karakteristiği.	70
Şekil 4.11. Y_2O_3 , BaO ve CuO kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin XRD spektrumu.	71
Şekil 4.12. Y_2O_3 , BaO ve CuO kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin SEM görüntüleri.	72
Şekil 4.13. Şekil 4.12'de görülen nümunenin EDX analiz sonuçları. a) Alan analizi spektrumu, b) Şekil 4.12.b'de işaretli (x) taneden alınan nokta analizi neticesi,	73
Şekil 4.14. Kalsine edilmiş Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin özdirenç - sıcaklık karakteristiği.	74
Şekil 4.15. Kalsine edilmiş Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin XRD spektrumu.	75
Şekil 4.16. Kalsine edilmiş Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin SEM görüntüleri.	76
Şekil 4.17. Üstüniletken tozlar kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin SEM görüntüleri.	78
Şekil 4.18. Şekil 4.17'de görülen nümunenin EDX analiz sonuçları. a) Alan analizi spektrumu, b) Prizmalar üzerinden alınan nokta analizi neticesi.	79
Şekil 4.19. $Bi:Sr:Ca:Cu:O=1:1:1:2$ sisteminin deneysel akış şeması.	82

Şekil 4.20. Al ₂ O ₃ üzerinde büyütülen Bi-esaslı filmin mikroyapısı. a) ve b) Film yüzeyinden alınan görüntüler. c) Altlık yapısı.	83
Şekil 4.21. Al ₂ O ₃ üzerinde büyütülen Bi-esaslı filmin özdirenç karakteristiği.	84
Şekil 4.22. Al ₂ O ₃ üzerinde büyütülen Bi-esaslı filmin XRD spektrumu.	86
Şekil 4.23. Al ₂ O ₃ üzerinde büyütülen Bi-esaslı filmin TEM ile elde edilen elektron difraksiyonu. Her iki difraksiyon da yüksek-Tc fazına ait olup tetragonal yapıyı vermektedir.	87
Şekil 5.1. Gaz temizleyici ve nemlendirici/kurutucu düzenek.	92
Şekil.5.2. Microsoft QuickBASIC ile programlanan bilgisayar kontrollü elektriksel özdirenç ölçüm düzeneği.	94
Şekil 5.3. Henüz ısı işlem görmemiş bir filmin EDX spektrumu	103
Şekil 5.4. Karışık toz yöntemi ile polikristal α -Al ₂ O ₃ altlık üzerine kaplanmış ve kuru O ₂ altında tavllanmış 2 μ m kalınlığında filmlerin XRD çıktıları: (a) 875°C'de 1 saat ve 475°C 1 saat, ve (b) 900°C'de 12 saat ve 475°C'de 12 saat.	104
Şekil 5.5. Karışık toz yöntemi ile polikristal α -Al ₂ O ₃ altlık üzerinde büyütülmüş ve kuru O ₂ altında tavllanmış 2 μ m kalınlığında filmin SEM fotoğrafları. (a) Film kalınlığı yaklaşık olarak 2 μ m'den biraz fazladır. (b) Film yüzeyinden genel bir görüntü.	105
Şekil 5.6. (a) Karışık toz yöntemi ile polikristal α -Al ₂ O ₃ altlık üzerinde büyütülmüş ve kuru O ₂ altında tavllanmış 2 μ m kalınlığında filmin SEM fotoğrafı. (b) Aynı filmin EDX spektrumu.	106
Şekil 5.7. Karışık toz yöntemi ile α -Al ₂ O ₃ altlık üstüne kaplanmış ve kuru O ₂ altında tavllanmış 2 μ m kalınlığındaki filmin x-ışını haritası.	107
Şekil 5.8. Karışık toz yöntemi ile polikristal α -Al ₂ O ₃ altlık üzerine kaplanmış ve kuru O ₂ altında 850°C'de 2 saat ve 550°C'de 0.5 saat tavllanmış 1 μ m kalınlığında filmin x-ışını kırınım çıktısı.	109
Şekil 5.9. Karışık toz yöntemi ile polikristal α -Al ₂ O ₃ altlık üzerine kaplanmış ve kuru O ₂ altında 900°C'de 12 saat ve 475°C'de 12 saat tavllanmış 6 μ m kalınlığında filme ait EDX spektrumu.	109
Şekil 5.10. Karışık toz yöntemi ile polikristal α -Al ₂ O ₃ altlık üzerine kaplanmış ve kuru O ₂ altında 900°C'de 12 saat ve 475°C'de 12 saat tavllanmış 6 μ m kalınlığındaki filmin arakesiti boyunca alınmış x-ışını haritası.	111
Şekil 5.11. α -Al ₂ O ₃ altlıklar üzerine kaplanmış filmlere ait XRD çıktıları. (a) Ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle hazırlanmış ve nemli O ₂ altında 600°C, 850°C ve 475°C'de sırasıyla 1 saat, 2 saat ve	

- 1 saat tavllanmış 1 μm kalınlığında film. (b) Karışık toz yöntemiyle hazırlanmış ve kuru O_2 altında 900°C 'de 12 saat ve 475°C 'de 12 saat tavllanmış 6 μm kalınlığında film. (c) Karışık toz yöntemiyle hazırlanmış ve kuru O_2 altında 850°C 'de 2 saat ve 550°C 'de 0.5 saat tavllanmış 1 μm kalınlığında film. 112
- Şekil 5.12. Karışık toz yöntemiyle hazırlanmış ve kuru O_2 altında 900°C 'de 12 saat ve 475°C 'de 12 saat tavllanmış 6 μm kalınlığında filmin oda sıcaklığı ile 77K arasında özdirenç-ısı profili. 113
- Şekil 5.13. Polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle hazırlanan ve nemli O_2 atmosferinde 600°C , 850°C ve 475°C 'de 1 saat, 2 saat ve 3 saat tavllanmış 1 μm kalınlığındaki filmin EDX spektrumu. 116
- Şekil 5.14. Polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık ve ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle 0.15 μm kalınlığında Cu tampon tabakası üzerine kaplanan ve nemli O_2 atmosferinde 600°C , 850°C ve 475°C 'de 1 saat, 2 saat ve 1 saat tavllanmış 1 μm kalınlığındaki filmin ısıya bağlı elektriksel özdirenç davranışı. $T_{c, \text{onset}}$ 82.2 K değerindedir ve özdirenç geçişimi 80.6 K'de sonlanmaktadır. 116
- Şekil 5.15. Polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle kaplanan ve nemli O_2 atmosferinde 600°C , 850°C ve 475°C 'de 1 saat, 2 saat ve 1 saat tavllanmış 1 μm kalınlığındaki filmlerin XRD çıktıları: (a) 0.15 μm kalınlığında Cu tampon tabakası üzerine kaplanmış film, (b) doğrudan altlık üzerine kaplanmış olan film. 117
- Şekil 5.16. Polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık ve ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle 0.15 μm kalınlığında Cu tampon tabakası üzerine kaplanan ve nemli O_2 atmosferinde 600°C , 850°C ve 475°C 'de 1 saat, 2 saat ve 1 saat tavllanmış 1 μm kalınlığındaki filmin SEM fotoğrafları. (a) Film kalınlığı 1 μm civarındadır. (b) Film yüzeyinden genel bir görüntü 118
- Şekil 5.17. Polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık ve ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle 0.15 μm kalınlığında Cu tampon tabakası üzerine kaplanan ve nemli O_2 atmosferinde 600°C , 850°C ve 475°C 'de 1 saat, 2 saat ve 1 saat tavllanmış 1 μm kalınlığındaki filmin EDX spektrumu. 119
- Şekil 5.18. Polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle kaplanmış 0.15 μm Cu/1 μm Y-Ba-Cu-O filmine ait x-ışını haritası. 120

- Şekil 5.19. Ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile MgO (100) altlıklar üzerine kaplanmış 1 µm kalınlığındaki filmlerin XRD çıktıları: (a) hava/nemli O₂ atmosferlerinde tavllanmış, (b) nemli O₂ atmosferinde tavllanmış film. 123
- Şekil 5.20. MgO (100) altlık üzerine kaplanmış ve nemli O₂ atmosferinde tavllanmış 1 µm kalınlığındaki filmin sıcaklığa bağlı öz direnç davranışı. 124
- Şekil 5.21. MgO (100) altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle kaplanmış ve nemli O₂ atmosferinde tavllanmış 1 µm kalınlığındaki filmin çoklukla ipliksi oluşumlar gösteren bir bölgesinden alınmış bir SEM fotoğrafı. 125
- Şekil 5.22. MgO (100) altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle kaplanmış ve nemli O₂ atmosferinde tavllanmış 1 µm kalınlığındaki filmin genel bir görüntüsünden alınmış EDX spektrumu. 125
- Şekil 5.23. (a) MgO (100) altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle kaplanmış 1 µm kalınlığındaki filme ait SEM fotoğrafları. Aynı nümuneden (b) 1 numaralı noktadan (tabaksı bölge) ve (c) 2 numaralı noktadan (ipliksi bölge) alınmış nokta analizleri. 126
- Şekil 5.24. MgO (100) altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle kaplanmış 1 µm kalınlığındaki filme ait x-ışını haritası. 127
- Şekil 5.25. Ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile SrTiO₃ (100) altlıklar üzerine kaplanmış 1 µm kalınlığında filmlere ait XRD çıktıları: (a) hava/nemli O₂ atmosferlerinde tavllanmış, (b) nemli O₂ atmosferinde tavllanmış film. 129
- Şekil 5.26. (a) Ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile SrTiO₃ (100) altlıklar üzerine kaplanmış ve nemli O₂ altında tavllanmış 1 µm kalınlığında filmlere ait bir SEM fotoğrafı. (b) Aynı filme ait genel kimyasal kompozisyonu gösteren bir EDX spektrumu. (c) Ba çubuklardan alınmış olan tipik bir nokta analizi. 130
- Şekil 5.27. Ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile LaAlO₃ (100) altlıklar üzerine kaplanan 1 µm kalınlığındaki filmlerin XRD çıktıları: (a) hava/nemli O₂ atmosferlerinde tavllanmış, (b) nemli O₂ atmosferinde tavllanmış film. 131
- Şekil 5.28. (a) LaAlO₃ (100) altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile kaplanan ve nemli O₂ altında tavlanan 1 µm kalınlığındaki filme ait SEM fotoğrafı. (b) Aynı filme ait EDX spektrumu. 133
- Şekil 5.29. Ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile LaAlO₃ (100) altlıklar

üzerine kaplanan 1 µm kalınlığındaki filmlerin özdirenç davranışları: (a) nemli O ₂ altında tavllanmış, (b) hava/nemli O ₂ atmosferlerinde tavllanmış film.	134
Şekil 5.30. Ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle (a) LaAlO ₃ (100) ve (b) SrTiO ₃ (100) altlıklar üzerine kaplanan 1 µm kalınlığındaki filmlere ait SEM fotoğrafları (daha büyük büyütmelelerde).	135
Şekil 5.31. (a) Karışık toz yöntemiyle SrTiO ₃ (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O ₂ atmosferlerinde ısıl işlem gören 0.5 µm kalınlığındaki filme ait SEM fotoğrafı. (b) Aynı filme ait genel kimyasal kompozisyonu gösteren bir EDX spektrumu.	136
Şekil 5.32. (a) Karışık toz yöntemiyle SrTiO ₃ (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O ₂ atmosferlerinde ısıl işlem gören 0.5 µm kalınlığındaki filme ait SEM fotoğrafı. Aynı filme ait (a) tabaksı bölgeden, (b) ağsı bölgeden alınmış nokta analizleri.	138
Şekil 5.33. Karışık toz yöntemiyle SrTiO ₃ (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O ₂ atmosferlerinde ısıl işlem gören 0.5 µm kalınlığındaki filme ait x-ışını görüntüleri.	139
Şekil 5.34. (a) Karışık toz yöntemiyle LaAlO ₃ (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O ₂ atmosferlerinde ısıl işlem gören 0.5 µm kalınlığındaki filme ait SEM fotoğrafları. (b) Aynı filme ait genel kimyasal kompozisyonu gösteren bir EDX spektrumu.	140
Şekil 5.35. (a) Karışık toz yöntemiyle LaAlO ₃ (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O ₂ atmosferlerinde ısıl işlem gören 0.5 µm kalınlığındaki filme ait SEM fotoğrafı. Aynı filme ait (a) tabaksı bölgeden, (b) Ba-çubuklarından alınmış nokta analizleri.	141
Şekil 5.36. Karışık toz yöntemiyle LaAlO ₃ (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O ₂ atmosferlerinde ısıl işlem gören 0.5 µm kalınlığındaki filme ait x-ışını haritası.	142
Şekil 5.37. Karışık toz yöntemiyle LaAlO ₃ (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O ₂ atmosferlerinde ısıl işlem gören 0.5 µm kalınlığındaki filme ait fakat özel bir bölgeden alınmış x-ışını haritası.	143

ÖZ

Bu çalışmada ilk olarak üstüniletken özellik gösteren sistemlerden Y- esaslı seramik oksit bileşiklerinde (Y-Ba-Cu-O sistemi) kalsinasyon sıcaklığı, presleme basıncı, sinterleme sıcaklığı, soğuma hızı, katkı ilavesi (titanyum ve nikel) gibi üretim parametrelerinin üstüniletken fazın oluşumu üzerindeki etkileri çalışılmıştır.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sisteminde katkı olarak ilave edilen titanyum ve nikelin bakırla kısmi değişiminin fiziksel özellikler üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. $YBa_2(Cu_{3-y}M_y)O_{7-x}$ genel formülünde y parametresi 0.05'ten 0.2'ye kadar 0.05 aralıklarla değiştirilmiştir. Bu formülde M nikel veya titanyumu ifade etmektedir.

Titanyum ilaveli nünunelerde $BaTi_4O_9$ 'un ikinci bir faz olarak çökeldiği gözlemlenmiştir. Bu da titanyumun sistemde çözünmediğini göstermektedir. Nikel katkılı nünunelerde ise nikelin çözündüğü X-ışınları kırınımı çalışmalarıyla tesbit edilmiştir. Ti katkılı nünunelerin kritik dönüşüm sıcaklığında fazla bir değişim olmamasına karşın, nikel ilavesi dönüşüm sıcaklığını düşürmüştür.

Yüksek sıcaklık öz direnç ve TEM çalışmaları, sistemin 700°C civarında doğrusal Cu-O zincirlerinden oksijen kaybederek ortorombik yapıdan tetragonal yapıya dönüşüğünü göstermiştir.

Çalışmada ayrıca üstüniletken seramik oksit sistemler kalın film ve ince film halinde elde edilmişlerdir. Üstüniletkenlerin çeşitli kalınlıklardaki filmler halinde elde edilmesindeki amaç, çok değişik uygulamalarda kullanılabilen şerit ve teyp elde edilmesinde ortaya çıkan bazı problemleri çalışmaktır.

Kalın filmler Y-Ba-Cu-O ve Bi-Sr-Ca-Cu-O olmak üzere iki değişik üstüniletken sistemde çalışılmışlardır. Y-Ba-Cu-O sisteminde istenilen kalınlıktaki filmler yitrium, baryum ve bakır oksit ; ısı işlem görmüş Y-Ba-Cu-O bileşimi ve üstüniletken tozlar gibi çeşitli başlangıç malzemeleri kullanılarak ve bunları organik sıvılar içinde çözerek sentezlenmiştir. Kalınlıkları 10-50 μm arasında değişen bu filmler fırça ile değişik altlıklar (silisyum, kuvarz, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ üzerine sürülerek elde edilmiştir. Altlık ve film elemanlarının bütün denemelerde belli oranlarda tepkimeye girdiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan diğer altlıklara oranla $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, film ile daha az bir tepkime göstermiş ve yapışkanlığın en üst düzeyde olduğu saptanmıştır.

Isıl işlem görmemiş malzemeden başlanarak yapılan filmlerde, ısıl işlem görmüş olanlara oranla daha iyi yapısal özellikler ve daha yüksek geçişim sıcaklıkları bulunmuştur.

Bi-esaslı kalın film çalışmalarında $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_y$ kompozisyonunu verecek şekilde Bi:Sr:Ca:Cu:O=1:1:1:2 oranında hazırlanan tozlar organik sıvılar içerisinde çözülerek elde edilmişlerdir. Filmlerde Bi-esaslı üstüniletken sistemlerde yer alan düşük-Tc ve yüksek-Tc fazlarına ait iki değişik geçişim sıcaklığı görülmektedir. Yüksek-Tc fazının ($\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_y$) hem XRD spektrumunda, hem de TEM çalışmaları sonucunda tetragonal yapıda olduğu ve kafes parametrelerinin $a = 5.4 \text{ \AA}$ ve $c = 31 \text{ \AA}$ olduğu tesbit edilmiştir.

Y-Ba-Cu-O üstüniletken ince filmler YF_3 , BaF_2 ve Cu tozları kullanılarak dirençle buharlaştırma yöntemi ile elde edilmişlerdir. Bu işlem sırasında iki değişik kaplama yöntemi kullanılmıştır : karışık toz tekniği ve ardışık tabakasal kaplama tekniği. Hazırlanan filmler daha sonra çok aşamalı ısıl işlemlere tabi tutulmuşlardır. Altlık olarak polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile MgO (100), LaAlO_3 (100), ve SrTiO_3 (100) tek kristalleri kullanılmıştır. Çalışma süresince kaplama yöntemi, film kalınlığı, altlık tipi ve ısıl işlemin üstüniletken özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

En iyi özellikleri veren filmler ardışık tabakasal kaplama tekniği kullanılarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve LaAlO_3 üzerinde, 80.6 K ve 88.1 K kritik geçişim sıcaklıkları ile elde edilmişlerdir. Ardışık tabakasal kaplama tekniğinin özellikle $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerinde faz ayrımını engelleyerek film-altlık arayüzey tepkimesini azalttığı gözlenmiştir.

SEM/EDXS çalışmaları sırasında LaAlO_3 ve SrTiO_3 altlıkları üzerine kaplanan filmlerde mikroyapıda tercihli yönelme gözlenmiştir. XRD yardımıyla üstüniletken fazın c-ekseni doğrultusunda eş yönelme gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler : Üstüniletkenlik, element değişimi etkileri, özdirenç ölçümü, Y-esaslı üstüniletkenler, Bi-esaslı üstüniletkenler, üstüniletken filmler, dirençle buharlaştırma yöntemi.

ABSTRACT

In this study, firstly the effect of production parameters such as calcination temperature, pelletizing pressure, sintering temperature, cooling rate and element additions on the superconducting phase formation in the Y-Ba-Cu-O system was investigated.

In the series $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{3-y}\text{M}_y)\text{O}_{7-x}$, where $\text{M} = \text{Ni}$ and Ti , y was varied from 0.05 to 0.2 with the increments of 0.05. Second phase formation for the Ti doped samples was observed, namely BaTi_4O_9 , which means that solubility of titanium in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ system is almost zero. The results showed that Ni completely dissolves up to the concentration $y = 0.2$. Electrical resistivity measurements indicated that, although all the Ti doped samples were superconductor in the temperature range of 83 to 93 K, a sharp decrease in the critical transition temperatures of Ni substituted specimens was detected.

High temperature resistivity as well as TEM results proved that $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ composition begins to lose oxygen from the basal linear Cu-O chains at around 700°C and undergoes an orthorhombic to tetragonal transition. The results were discussed in the framework of 1D conduction mechanism theory.

In this study, thick and thin films of superconducting ceramic oxide systems were also studied. The purpose of obtaining these ceramic oxides in the form of films of various thicknesses is to study some problems related to the production of superconducting strips and tapes used in various applications.

Thick films were studied in two different superconducting systems, namely Y-Ba-Cu-O and Bi-Sr-Ca-Cu-O systems. In the Y-Ba-Cu-O system, a process involved dissolution of cations from various sources such as oxides of Y, Ba and Cu; initially heat treated Y-Ba-Cu-O batch and initially superconducting powders has been made real. It was demonstrated that 10-50 μm thick films of Y-Ba-Cu-O system were successfully synthesized from the various starting materials by painting onto different substrates, namely silicon wafer, quartz, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. It is seen that there was always - to some extent - some reaction between substrate and film components. Among the substrates studied in this work, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ showed the best adhesivity and the least amount of reaction was observed in this system. Starting

from raw materials exhibited enhanced resistivity and structural properties (i.e. being a single phase) with respect to the heat treated ones.

Bi-based thick films were prepared by dissolving the starting oxides in various organic solutions in the proportions Bi:Sr:Ca:Cu:O=1:1:1:2 to give BiSrCaCu₂O_y composition. Both low-T_c and high T_c phases characteristic of Bi-based superconductors were observed in the films. High-T_c phase (BiSrCaCu₂O_y) was determined to have a tetragonal structure with the lattice parameters $a = 5.4 \text{ \AA}$ and $c = 31 \text{ \AA}$ by performing XRD and TEM studies.

High T_c superconducting thin films of Y-Ba-Cu-O system were prepared by resistive evaporation of YF₃, BaF₂, and Cu powders using two different methods, namely the mixed-powder method and the sequential-deposition method, and a subsequent multi-stage annealing. The substrates employed in this study were polycrystalline α -Al₂O₃ and single crystals of MgO (100), LaAlO₃ (100), and SrTiO₃ (100). In the course of this study, effects of deposition method, film thickness, type of substrate and post-growth annealing parameters on the superconducting properties were investigated.

The best quality films were obtained on α -Al₂O₃ and LaAlO₃ substrates by using sequential deposition technique with offset critical transition temperatures of 80.6 K and 88.1 K, respectively. Sequential deposition method seems to reduce film-substrate reactions particularly on α -Al₂O₃ substrates, probably due in part to the prevention of phase separation.

Characterization studies by SEM/EDS of the films on LaAlO₃ and SrTiO₃ substrates suggested preferential orientation. XRD examinations of these films showed c-axis orientation of the superconducting phase.

Keywords : Superconductivity, substitution effect, resistivity measurements, Y-based superconductors, Bi-based superconductors, superconducting films, resistive evaporation.

BÖLÜM I

GİRİŞ

Son yıllarda üstüniletken seramik oksitler üzerine gerek bilimsel gerek endüstriyel ve ticari çevrelerde yoğun bir ilgi gözlenmektedir. Bu ilgi üstüniletken geçişim sıcaklıklarının bu malzemelerde sıvı azot sıcaklığı olan 77 Kelvin'in üzerine çıkmasından kaynaklanmaktadır. Giderek yükselen geçişim sıcaklıklarına bağlı olarak bu malzemelerin endüstriyel önemleri de hızla artmıştır.

Üstüniletken malzemeler elektrik akımına karşı hiç direnç göstermezler ve buldukları ortamda varolan manyetik alan çizgilerini kapladıkları hacimden dışarı atarlar. Fakat üstüniletkenlik halinin oluşması ve devamı için maruz bırakıldıkları sıcaklık, akım yoğunluğu ve manyetik alan şiddeti değerlerinin belirli kritik seviyeleri aşmaması gerekmektedir. Bu kritik değerler kritik geçişim sıcaklığı **T_c**, kritik akım yoğunluğu **J_c** ve kritik manyetik alan şiddeti **H_c** olarak adlandırılırlar.

Üstüniletkenlik ilk kez K. Onnes tarafından 1911 yılında sıvılaştırılmış helyum içerisinde cıvanın 4.2 K sıcaklık değerinde elektriksel direncini kaybetmesini bulmasıyla ortaya konulmuştur. 1986'da Bednorz ve Müller La-Ba-Cu-O sisteminde üstüniletken geçişim sıcaklığını 35 K değerine çıkartarak bu konudaki çalışmalara yeni bir boyut kazandırdılar (Bednorz ve Müller, 1986). 1987'de Chu ve arkadaşları yitrium, baryum ve bakır oksitlerinden oluşan seramik yapıda 90 K değerinin üzerinde üstüniletken geçişim sıcaklığı elde ettiler (Wu, et al., 1987). 1988'de ise Maeda ve arkadaşları 80 K ve 110 K gibi iki fazlı olan Bi-Sr-Ca-Cu-O tipi seramik oksit sisteminde üstüniletkenlik elde ettiler (Maeda, et al., 1988). Bazı üstüniletken malzemelere ait kritik değerler Tablo 1.1'de verilmektedir.

Üstüniletken malzemeler günlük hayatımıza kadar giren geniş uygulama alanları bulmaktadır. Bu uygulamalar tıp, elektronik, havacılık ve savunma, endüstriyel, güç üretimi ve ulaşım başlıkları altında özetlenebilir. Bunlardan kimileri şu anda ticari olarak uygulamada olmalarına rağmen kimileri henüz araştırma/geliştirme safhasındadırlar. Fakat bu tabloya zamanla yeni uygulamalar eklenmekte ve Ar-Ge düzeyinde çalışılan birçok uygulama da kısa bir süre sonra ticari uygulamalar olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Ticari uygulamaların içinde en önemli pazara sahip olan Manyetik Rezonans Teşhis Sistemleridir. En ünlü uygulama alanı ise henüz prototip düzeyinde olan manyetik olarak havaya yükseltilmiş trenlerdir.

Tablo 1.1. Bazı metalik üstüniletken malzemeler ile $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ seramik oksit üstüniletken sistemindeki kritik değerler.

	Sıcaklık (Kelvin)	Manyetik Alan (Gauss)	Akım Yoğunluğu (A/cm ²)
Alüminyum	1.2	105	-
Civa	4.2	410	-
Kurşun	7.2	800	-
Niobium	9.2	0.4×10^4 (H ₂)	-
Ni ₃ Ti	10	14×10^4 (H ₂)	$\sim 10^5$ at 4.2K
NiSn	18	23×10^4 (H ₂)	$\sim 10^7$ at 4.2K
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.9}	93	100×10^4 (H ₂)	10^3 to $>10^6$ at 77K

Gelişmiş ülkelerde önce araştırma kurumlarında başlayan bu çalışmalar, günümüzde endüstri tarafından yoğun bir biçimde desteklenmektedir. Konu özellikle ABD, Japonya ve Almanya'da endüstri desteğiyle sürdürülmekte ve çok yakın gelecekte kararlı ve ekonomik üstüniletken seramik mamüllerin piyasada olması beklenmektedir. Özellikle Japonya'da üstüniletkenlerin kullanılacağı bir tren projesi ile Tokyo'nun elektrik iletim ağı projesi üzerinde yoğunlukla çalışılmaktadır. Günümüzde ise tomografi, magnetoensefalografi, çok hızlı bilgisayar sistemleri, manyetik ısı pompaları gibi bazı uygulamalarda bu malzemeler kullanım alanı bulmuşlardır.

Yüksek sıcaklık üstüniletken seramik oksitler kırılğan bir yapıda olduklarından veya şekillendirilmeleri zor olduğundan, çalışmalar şerit ve tel çekme üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Şerit ve tel elde etmenin başlangıç aşaması ise çeşitli kalınlıklardaki filmlerin altlıklar üzerine kaplanmasıdır.

Bu konuda çalışan sanayi kuruluşlarına örnek olarak aşağıdaki firmalar verilebilir :

ABD American Superconductor .
 Intermagnetics General Corp.
 Superconducting Energy Inc.
 General Electric
 Allied Signal
 American Magnetics
 DuPont

Japonya Sumitomo
Furukawa
Almanya Siemens
Vacuumschmelze

Yukarıda verilen firmalar pratikte kullanılabilir özelliklere sahip (akım yoğunluğu açısından) 100 m - 300 m boyunda şeritler yapmış durumdadırlar. Fakat malzeme problemlerinin tam olarak çözülememiş olması nedeniyle pratikte kullanılabilir uzunluk olan 1000 m'ye ulaşamamıştır. Üstüniletkenler konusunda gelişmiş ülkelerdeki bütçelerden örnekler Tablo 1.2'de verilmektedir.

Tablo 1.2. Gelişmiş ülkelerde üstüniletkenler için ayrılan araştırma bütçeleri.

	ABD (Kamu) (milyon \$)	Japonya (Kamu) (milyon \$)
1987	84.6	16.5
1988	170.5	50.1
1989	252.3	85.0
1990	270.0	89.0
1991	338.0	115.0
1992	346.0	140.0
1993	210.0	144.0
1994	230.0	160.0
1995	180.0	185.0

Not: ABD'de SSC (Superconducting Super Collider) projesine kamu sektöründen bugüne kadar sağlanan desteğin toplamı olan 2 milyar \$ yukarıdaki rakamlara dahil değildir.

Ülkemizde ise bu konu sadece üniversitelerde araştırma konusu olarak çalışılmaktadır. Bu üniversiteler ODTÜ, Hacettepe, Dokuz Eylül, İnönü, Ankara, İstanbul ve Boğaziçi gibi üniversitelerdir. Gelişmiş ülkelerde büyük bütçeler ayrılan uygulama çalışmaları ülkemizde henüz yoktur.

Bu projede üstüniletken seramik sistemlerde (Y-Ba-Cu-O sistemi ile Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemi) sinterleme sıcaklığı, sinterleme basıncı, gözenek dağılımı ve tanecik boyutu gibi üretim parametrelerinin üstüniletken fazın oluşumundaki etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Üstüniletken fazın incelenmesinde izlenecek yollar ise özellik (özdirenç) ölçümleri ile mikroyapı (XRD, SEM ve TEM) çalışmaları olarak

planlanmıştır. Bu çalışmalar dünyadaki gelişmelere paralel olarak (film çalışmaları gibi) belirli yönlerde yoğunluk kazanabilmektedir. Amaç uygulamada kullanılacak malzemelerle ilgili bazı çalışmaları gerçekleştirmektir. Projede uygulamada doğrudan kullanılacak bir ürün eldesi amaçlanmamıştır.

Bu çalışmada öncelikle üretilip karakterize edilen üstüniletken sistem Y-Ba-Cu-O sistemidir. Bu sistemin gösterdiği kritik geçişim sıcaklığı 95 Kelvin civarına kadar ulaşmaktadır. Son olarak bulunan civa esaslı sistemler ise 250 K civarında kararlı ve tekrarlanabilir bir üstüniletkenlik geçişim sıcaklığına sahiptirler (Putlin, 1993).

Bu çalışmada, Y-Ba-Cu-O üstüniletken malzemeler pelet, kalın film ve ince film olmak üzere 3 değişik formda üretilmiş ve farklı üretim yöntemleri ve farklı başlangıç malzemeleri kullanılmıştır. Pelet üretiminde katı hal tepkime tekniği ve başlangıç malzemeleri olarak Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve CuO tozları kullanılmıştır. Kalın filmler Y-Ba-Cu-O ve Bi-Sr-Ca-Cu-O olmak üzere iki değişik üstüniletken sistemde çalışılmışlardır. Y-Ba-Cu-O sisteminde istenilen kalınlıktaki filmler yitrium, baryum ve bakır oksit ; ısı işlem görmüş Y-Ba-Cu-O bileşimi ve üstüniletken tozlar gibi çeşitli başlangıç malzemeleri kullanılarak ve bunları organik sıvılar içinde çözerek sentezlenmiştir. Bi-esaslı kalın film çalışmalarında $BiSrCaCu_2O_y$ kompozisyonunu verecek şekilde Bi:Sr:Ca:Cu:O=1:1:1:2 oranında hazırlanan tozlar organik sıvılar içerisinde çözülerek elde edilmişlerdir. İnce film nümunelerin üretiminde ise fiziksel buharlaştırma metodu ile YF_3 , BaF_2 ve Cu tozları kullanılmıştır.

Üretilen malzemeler X-Işını Kırınımı, Tarama Elektron Mikroskobu ile bu cihaza bağlı bulunan X-Işını Mikroanaliz Ünitesi, ve Elektriksel Özdirenç Ölçümleri ile karakterize edilmişlerdir. Üretilen malzemelerin karakterizasyonu için X-Işını Kırınımı, Tarama Elektron Mikroskobu ile bu cihaza bağlı bulunan X-Işını Mikroanaliz Ünitesi, ve bilgisayar kontrollü bir elektriksel karakterizasyon ünitesinden faydalanılmıştır.

Pelet üretimi tozların dikkatlice tartılması, iki kere kalsinasyonu, preslenmesi, ve sinterlenmesi aşamalarından oluşmaktadır. Tozlar, homojenliğin sağlanması amacıyla, presleme öncesinde her aşamanın ardından agat havasında öğütülmüştür. En iyi sonuçlar $910^{\circ}C$ 'de 12 saat süren çift kalsinasyon, $935^{\circ}C$ 'de 12 saat sinterleme ve $475^{\circ}C$ 'de 12 saat oksijen tavlama ile elde edilmişlerdir.

Bu şartlar altında üretilen nümunelerde titanyum ve nikelin bakırla kısmi değişiminin etkileri incelenmiştir. Titanyum katkılı nümunelerde $BaTi_4O_9$ 'un ikinci bir faz olarak çökeldiği, nikel katkılı nümunelerde ise nikelin çözündüğü x-ışınları kırınımı çalışmalarıyla gözlemlenmiştir.

SEM çalışmalarında değişik bölge ve noktalarda kimyasal analiz yapılmıştır. Katkısız ve Ni katkılı nünunelerde kimyasal kompozisyon dağılımının değişmezlik göstermesine rağmen, Ti katkılı nünunelerin kimyasal olarak homojen olmadıkları görülmüştür. Bu bulgu x-ışını kırınımı sonuçları ile uyum içerisinde dir.

Artan miktarlarda Ti ve Ni katkısının malzemenin sinterlenebilirliği üzerine etkileri sinterlenmiş yoğunluk tayini ile ölçümlendirilmiştir. Titanyum katkılı nünunelerden alınan fotoğraflarda sinterlenebilirlikteki hızlı düşüş çok belirgindir. Ni ise sinterlenebilirliği çok fazla değiştirmemektedir. Bu nikelin çözünürlüğüne bağlanabilir.

Elektriksel özdirenç ölçümleri ile kritik geçişim sıcaklığının titanyum katkısı ile çok değişmediği görülmüştür. Fakat Ni miktarı arttıkça kritik geçişim sıcaklığı hızla düşmektedir. Ti veya Ni Katkı miktarı arttıkça, elektriksel özdirenç artmaktadır.

Kalın filmler Y-Ba-Cu-O ve Bi-Sr-Ca-Cu-O olmak üzere iki değişik üstüniletken sistemde çalışılmışlardır. Y-Ba-Cu-O sisteminde istenilen kalınlıktaki filmler yitrium, baryum ve bakır oksit ; ısıt işlem görmüş Y-Ba-Cu-O bileşimi ve üstüniletken tozlar gibi çeşitli başlangıç malzemeleri kullanılarak ve bunları organik sıvılar içinde çözerek sentezlenmiştir. Kalınlıkları 10-50 µm arasında değişen bu filmler fırça ile değişik altlıklar (silisyum, kuvarz, α -Al₂O₃ ve Ca₃(PO₄)₂ üzerine sürülerek elde edilmiştir. Altlık ve film elemanlarının bütün denemelerde belli oranlarda tepkimeye girdiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan diğer altlıklara oranla α -Al₂O₃, film ile daha az bir tepkime göstermiş ve yapışkanlığın en üst düzeyde olduğu saptanmıştır. Isıt işlem görmemiş malzemedan başlanarak yapılan filmlerde, ısıt işlem görmüş olanlara oranla daha iyi yapısal özellikler ve daha yüksek geçişim sıcaklıkları bulunmuştur.

Bi-esaslı kalın film çalışmalarında BiSrCaCu₂O_y kompozisyonunu verecek şekilde Bi:Sr:Ca:Cu:O=1:1:1:2 oranında hazırlanan tozlar organik sıvılar içerisinde çözülerek elde edilmişlerdir. Filmlerde Bi-esaslı üstüniletken sistemlerde yer alan düşük-Tc ve yüksek-Tc fazlarına ait iki değişik geçişim sıcaklığı görülmektedir. Yüksek-Tc fazının (BiSrCaCu₂O_y) hem XRD spektrumunda, hem de TEM çalışmaları sonucunda tetragonal yapıda olduğu ve kafes parametrelerinin a = 5.4 Å ve c = 31 Å olduğu tesbit edilmiştir.

Daha sonra çalışmalar ince filmler üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Üstüniletken ince filmlerin özellikle elektronik sanayiinde uygulama alanları bulunmaktadır.

İnce film üretimi sırasında iki değişik yöntem ve 4 değişik altlık kullanılmıştır. Bunlar karışık toz tekniği ve ardışık tabakasal kaplama tekniğidir. Hazırlanan filmler daha sonra çok aşamalı ısıtma işlemlere tabi tutulmuşlardır. Altlık olarak polikristal α - Al_2O_3 ile (100) MgO , LaAlO_3 , SrTiO_3 tek kristalleri kullanılmışlardır.

En iyi özellikleri veren filmler ardışık tabakasal kaplama tekniği kullanılarak α - Al_2O_3 ve $\text{LaAlO}_3(100)$ üzerinde, 80.6 K ve 88.1 K kritik geçişim sıcaklıkları ile elde edilmişlerdir. Bu filmlerde biraz evvel belirtilen ısıtma işlem basamakları nemlendirilmiş oksijen atmosferinde uygulanmıştır. Diğer nünunelerde ise yarıiletken özdirenç davranışı elde edilmiştir.

Film kalınlığı, film yüzey yapısı, ve ve yüzeydeki kompozisyon dağılımı tarama elektron mikroskobu ve bu cihaza bağlı EDS ünitesi yardımıyla tayin edilmiştir.

Filmlere kaplanan florlu bileşiklerin flor içeriğinin tamamen uzaklaştırılması için, kullanılan oksijen atmosferine su buharı verilmesinin gerekli olduğu gözlenmiştir.

α - Al_2O_3 altlıklarda film yüzeyinde homojen bir kompozisyon dağılımı elde edilmesine rağmen film kalınlığı boyunca faz ayırımı gözlenmiştir. Bu oluşum ancak SEM ve EDS yardımıyla film kesitinin incelemesi ile saptanabilmiştir. X-ışınları kırınımı ile de film-altlık arayüzey tepkime ürünü olarak α - BaAlF_5 oluştuğu görülmüştür.

Ardışık tabakasal kaplama tekniğinin özellikle α - Al_2O_3 üzerinde faz ayırımını engelleyerek film-altlık arayüzey tepkimesini azalttığı gözlenmiştir. Ayrıca, altlık ile 1 mikronluk film arasına 0.15 mikronluk bir bakır bariyer tabakası kaplanarak bu tepkime giderilebilmiştir.

LaAlO_3 ve SrTiO_3 altlıkları üzerine kaplanan filmlerin eş yönlülük gösterdiği tarama elektron mikroskobu çalışmalarında elde edilen görüntülerden anlaşılmaktadır. X-ışınları kırınımı ile bu bulgu doğrulanmış ve film c-ekseninin altlık yüzeyine dik olarak eş-yönlü geliştiği anlaşılmıştır. Bu filmlerde, 00L indisli düzlemler kırınım vermektedirler.

Tüm tavlama boyunca oksijen altında tutulan nünunelerin elektron mikroskopisi ile morfolojik ve kimyasal homojenlik incelenmiştir. LaAlO_3 üzerinde homojen bir film oluşumu gözlemlenmiştir. SrTiO_3 üzerinde ise filmin en üst yüzeyinde Ba-zengin ikincil faz oluşumları tespit edilmiştir.

Kısmen hava veya argon gazı, kısmen de oksijen gazı altında tavlanan nümunelerde gözlenen inhomojen oluşumlar dahi çok güçlü eş-yönlülük karakteri göstermektedirler. Bu oluşumlar SEM ile elde edilen fotoğrafda görülebilir. $LaAlO_3$ üzerinde geliştirilen filmler tercihli yönlenme gösteren ve Baryum'ca zengin çubuksu yapılar göstermektedirler. $SrTiO_3$ 'de ise bu çubuklar bir ağ yapısı oluşturmakta ve çok daha belirgin bir tercihli yönlenme göstermektedirler.

MgO zerine kaplanan filmlerde de baryumca zengin tabakasal oluşumların üzerinde yoğun olarak lif Şeklinde film gelişimi SEM yardımıyla fotoğraflandırılmıştır. EDS sonuçları, bu tabakaların baryumca zengin, liflerin ise Y-esaslı olduklarını göstermiştir. Bu nümuneler, kimyasal inhomojenlik sonucu beklendiği üzere sıvı azot sıcaklığı üzerinde yarıiletken davranış göstermişlerdir.

Bu kimyasal inhomojenlik tarama elektron mikroskopuna bağlı EDS nitesi yardımıyla elde edilen kompozisyon dağılımı haritasında belirgin olarak görülmektedir.

BÖLÜM II

ÜSTÜNİLETKENLİK

2.1. Temel Kavramlar

2.1.1. Özdirenç Davranışı

Üstüniletken faz elektriksel direncin sıfır olduğu bir durumdur. Elektriksel direnç sıfır veya sıfıra çok yakın bir değerde olup, elektrik akımı böyle bir devrede çok uzun sürelerde kayıpsız olarak iletilebilir. Nükleer manyetik rezonans ile yapılan çalışmalarda bir solenoid sistemde üstünakımların bozulması için 100 000 yıldan daha fazla bir zaman gerektiği ortaya konulmuştur.

Bir metalik üstüniletken sistemde görülen tipik elektriksel özdirenç - sıcaklık davranışı Şekil 2.1'de verilmektedir. Şekilde 3 farklı bölge görülmektedir. Birinci bölge azalan sıcaklıkla birlikte özdirençte de doğrusal bir azalmanın görüldüğü normal metalik davranış bölgesidir. Kritik geçişim sıcaklığı T_c civarında özdirenç aniden sıfır değerine düşmektedir. Bazı üstüniletken malzemelerde keskin bir geçişim görülmesine rağmen, normal metalik - üstüniletken geçişimi genelde malzeme özelliklerine bağlı olarak çok genişte olabilmektedir. Üstüniletken geçişiminin başladığı sıcaklığa Geçişim Başlangıç Sıcaklığı ($T_{c,onset}$) ve geçişimin biterek özdirencin sıfır olduğu sıcaklığa ise Geçişim Bitiş Sıcaklığı ($T_{c,offset}$) adı verilmektedir. Üçüncü bölge ise $T_{c,offset}$ değerinin altındaki özdirencin sıfır olarak kaldığı bölgedir.

2.1.2. Manyetik Alan Etkisi

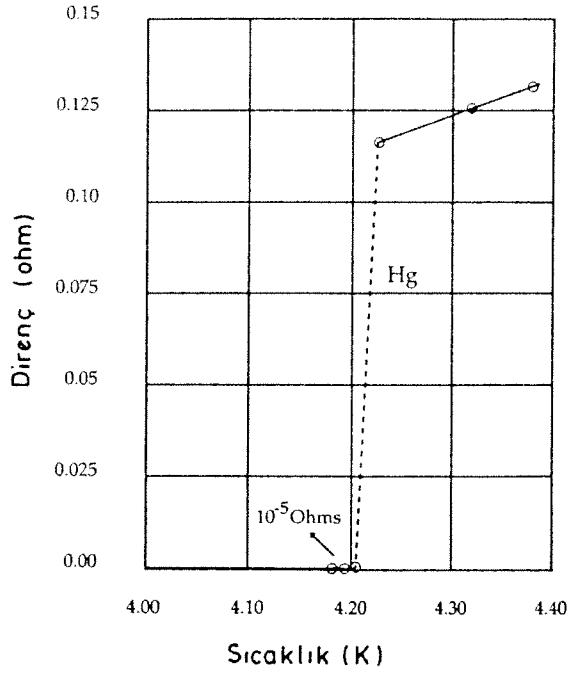
Meissner ve Ochsenfeld, bir üstüniletkenin geçişim sıcaklığının altına soğutulduğunda, uygulanan manyetik alana karşılık kendi içinde bir manyetik indüklenme yarattığı ve harici manyetik alan çizgilerinin malzeme içine girmesinin belli bir kritik alan şiddeti aşıldığına dek mümkün olmadığını göstererek üstüniletken malzemelerin diamanyetik özelliğini ortaya koymuşlardır. Kritik alan şiddeti H_c aşıldığı takdirde ise manyetizasyon ani olarak sıfıra düşer ve manyetik alan tümüyle malzemenin içine girer. Meissner etkisi olarak adlandırdığımız bu olay saf metal üstüniletkenlerin çoğunda görülür ve bunlar I. tip üstüniletkenler olarak sınıflandırılırlar. Pek çok metal alaşımı ve bunlarla beraber yeni seramik

üstüniletkenler II. tiptedir. II. tip üstüniletkenler I. tiplerin ani geçiş karakterini göstermezler. Artan manyetik alanla Cooper çiftlerinin yoğunluğunun düştüğü normal bölgeler oluşmaya başlar ve II. tip üstüniletkenler bu bölgelerde malzemenin içine akım nüfuzuna izin verirler. Bununla beraber, bütün akım üstüniletken bölgeden geçtiği için özdirenç sıfır olmaya devam eder (Kittel, 1976). Harici alan değeri artırıldığında normal bölgeler büyüyüp üstüniletken bölgeler küçüldüğünden, sonuçta malzeme bir H_{c2} kritik alanında tamamen normal hale döner (Şekil 2.2). II. tip üstüniletkenlere duyulan ilginin nedeni H_{c2} değerinin I. tip üstüniletkenlerin kritik alanı H_{c1} 'den çok yüksek olmasıdır. Y-Ba-Cu-O sisteminde H_{c1} militesla mertebelerinde yani oldukça düşük olmakla birlikte, 77 K'de H_{c2} değeri 30 Tesla değerine (yerkürenin manyetik alanınının 600 000 katı), 4 K'de ise 100 Tesla değerine ulaşabilmektedir (Phillips, 1989).

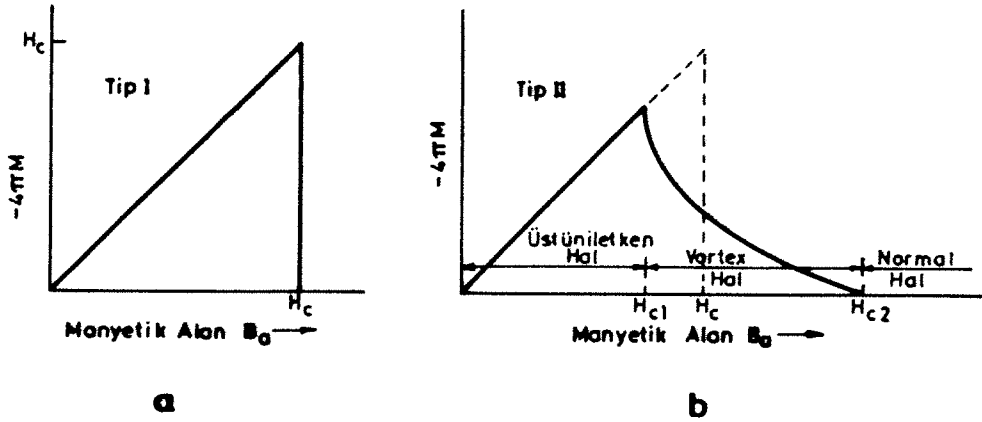
2.2. BCS Teorisi

Üstüniletkenlerin davranışları en yaygın olarak BCS teorisi ile açıklanmaktadır (Bardeen, Cooper ve Schrieffer, 1957). Buna göre, iletken metalik malzemelerde elektrik iletimini sağlayan elektronlar kristal yapı içinden geçerken atomlara çarparak enerji kaybederler. Üstüniletkenlerde ise elektronlar Cooper çiftleri şeklinde bağlanırlar ve atomlar ile etkileşmeden kristal kafesi içerisinde ilerleyebilirler. Cooper çiftlerinin arasındaki bağ şu şekilde oluşur : Bir elektron örgü (kristal yapı) ile etkileşir ve örgüyü deforme ederek sanal bir fonon yaratır. İkinci bir elektron deforme olmuş örgüyü görür ve enerjisini deformasyon potansiyelinde azaltacak şekilde ayarlar. Başka bir deyimle, bir çift elektron fonon alanınının örgü yolu deformasyonu ile etkileşir. Etkileşen elektronlardan birinin spini yukarıya doğru ve momentumu k ise, diğerinin spini aşağıya doğru ve momentumu $-k$ olacağı için toplam değerler sıfır olacaktır.

Üstüniletken seramik malzemelerin ulaştıkları kritik sıcaklıklar ve akım yoğunlukları teorilerin tahmin ettiği kadar çok ötesinde olmakla beraber, deneysel gözlemlerde akı kuantizasyonunda iki elektron yükü içeren periyodikliğe rastlanması Cooper çiftlerinin bu malzemelerdeki varlığını kanıtlamaktadır (Geballe, 1988). Fakat son bir kaç senede seramik malzemelerdeki üstüniletken davranışlar için çeşitli görüşler ileri sürülmekte ise de, hiçbiri yeterli kabulü görmemiştir.



Şekil 2.1. Cıvada direncin sıcaklık ile değişimi (Kittel, 1976).



Şekil 2.2. a) Meissner etkisi gösteren I. tip bir üstüniletkende manyetizasyon eğrisi.
b) II. tip bir üstüniletkendeki manyetizasyon eğrisi.

2.3. Yüksek Sıcaklık Seramik Üstüniletkenleri

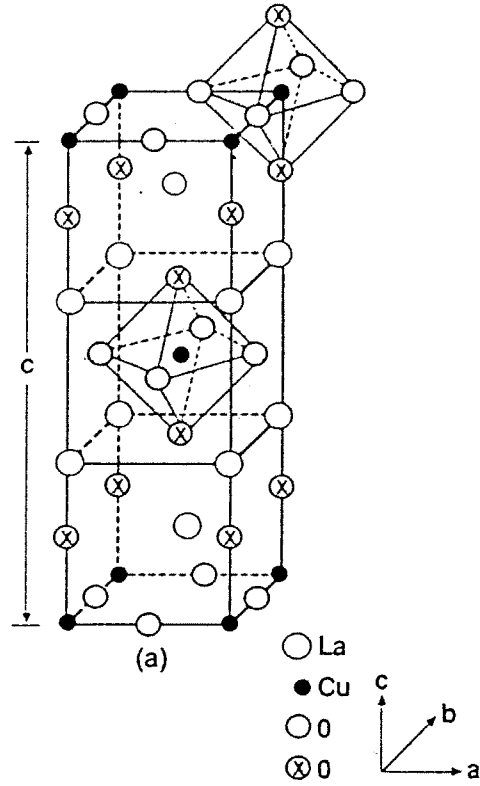
17 Nisan 1986 tarihinde J. G. Bednorz ve K. A. Müller tarafından yazılan ve "Possible High Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System" adındaki makale ile üstüniletkenlik çalışmaları yeni bir dönem başlamıştır (Bednorz ve Müller, 1986). Bu makale önceleri ihtiyatla karşılanmıştı. Çünkü uzun yıllar boyunca yapılan çalışmalar neticesinde Kritik sıcaklık ancak 18.1 K'den 23.2 K'e çıkarılabilişken, yeni sistemde % 50 artışla 30-35 K değerine ulaşıyordu. Hemen bu çalışmanın akabinde La-Sr-Cu-O sisteminde Tc değeri olarak 40 K tesbit edildi (Cava, 1987). Takip eden iki sene içerisinde ise diğer seramik oksit sistemlerin bulunması ile Tc değeri 120-125 K değerine ulaştı (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Seramik üstüniletken sistemler ve özellikleri.

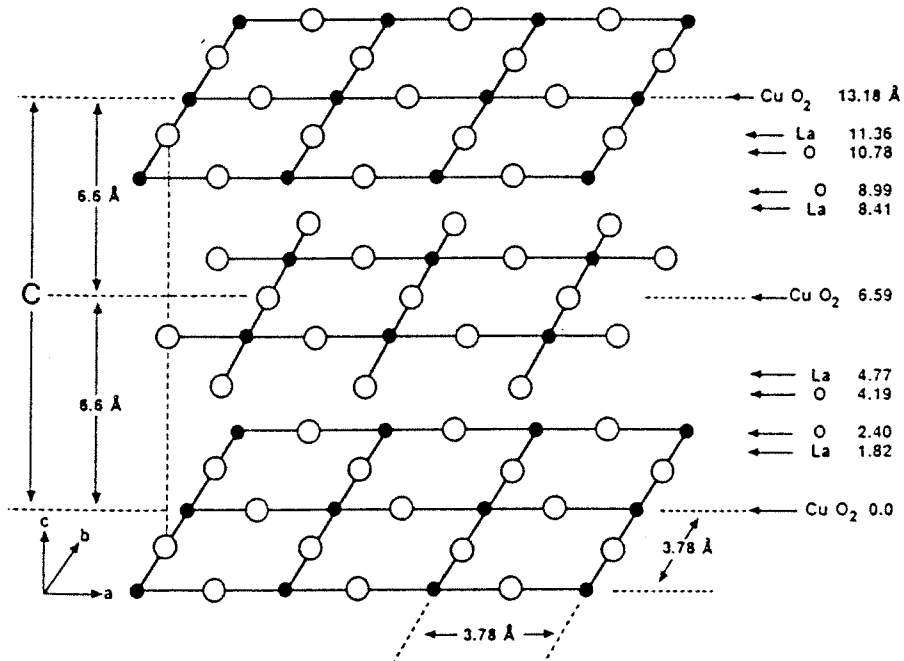
<u>Üstüniletken Sistem</u>	<u>Tc (K)</u>
La-Ba-Cu-O	30
La-Sr-Cu-O	40
Y-Ba-Cu-O	95
Bi-Sr-Ca-Cu-O	110
Tl-Sr-Ca-Cu-O	115
Tl-Ba-Ca-Cu-O	120
Hg-Ba-Ca-Cu-O	250

2.3.1. La-(Ba,Sr)-Cu-O Sistemi

La-(Ba,Sr)-Cu-O sistemi tetragonal ve ortorombik olarak iki değişik yapı göstermektedir. Tetragonal La-Sr-Cu-O sistemi yüksek sıcaklıklarda hacim merkezli tetragonal K_2NiF_4 yapısında kristalleşmektedir (Burns, 1987). La_2CuO_4 fazında yer alan atomların pozisyonları Şekil 2.3'te verilmektedir. Karakteristik kafes parametreleri $a = b = 3.77 \text{ \AA}$ ve $c = 13.18 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. 500 K sıcaklık değerinin altında yapı kafes parametreleri $a = 5.363 \text{ \AA}$, $b = 5.409 \text{ \AA}$ ve $c = 13.17 \text{ \AA}$ olan yüzey merkezli ortorombik kristale dönüşmektedir (Jorgensen, 1987).



(a)



(b)

Şekil 2.3. a) Lantan bakır oksit tetragonal birim kafesi,
b) La-Sr-Cu-O sistemindeki tabakasal yapı (Poole, 1988) .

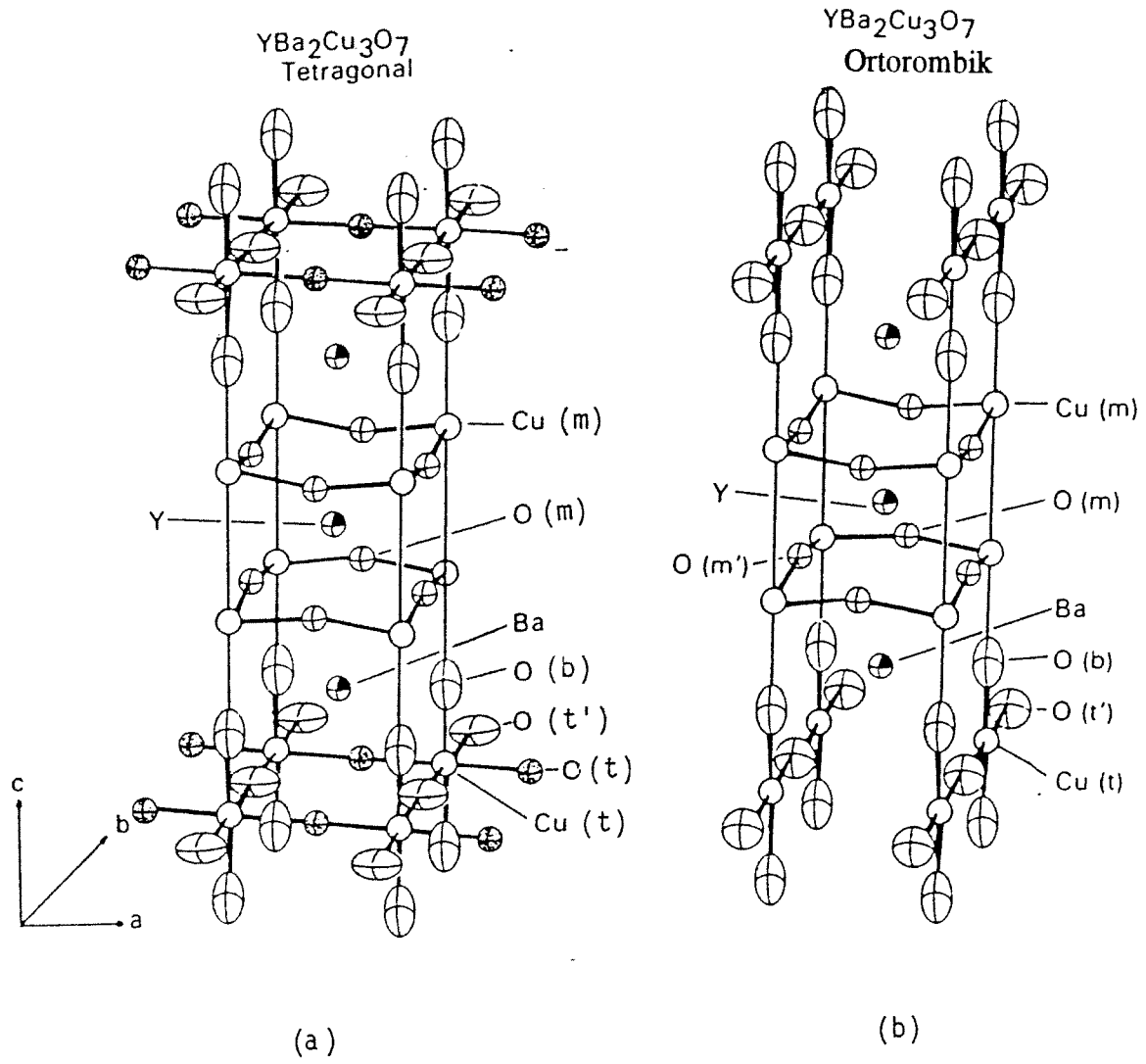
Şekil 2.3'te görüldüğü gibi lantan bakır oksit, lantan ve oksijen atomlarının Cu-O tabakaları arasında yer aldığı bir kafes yapısı ile karakterize edilmektedir. Cu-O tabakaları c eksenine boyunca eşit aralıklı olarak dizilmektedir. Bu yapıda bakır oksijen atomları ile oktahedral koordinasyon göstermektedir ve Cu-O tabakaları hem tetragonal, hem de ortorombik yapıda düzgün olarak dizilmektedirler.

2.3.2. Y-Ba-Cu-O Sistemi

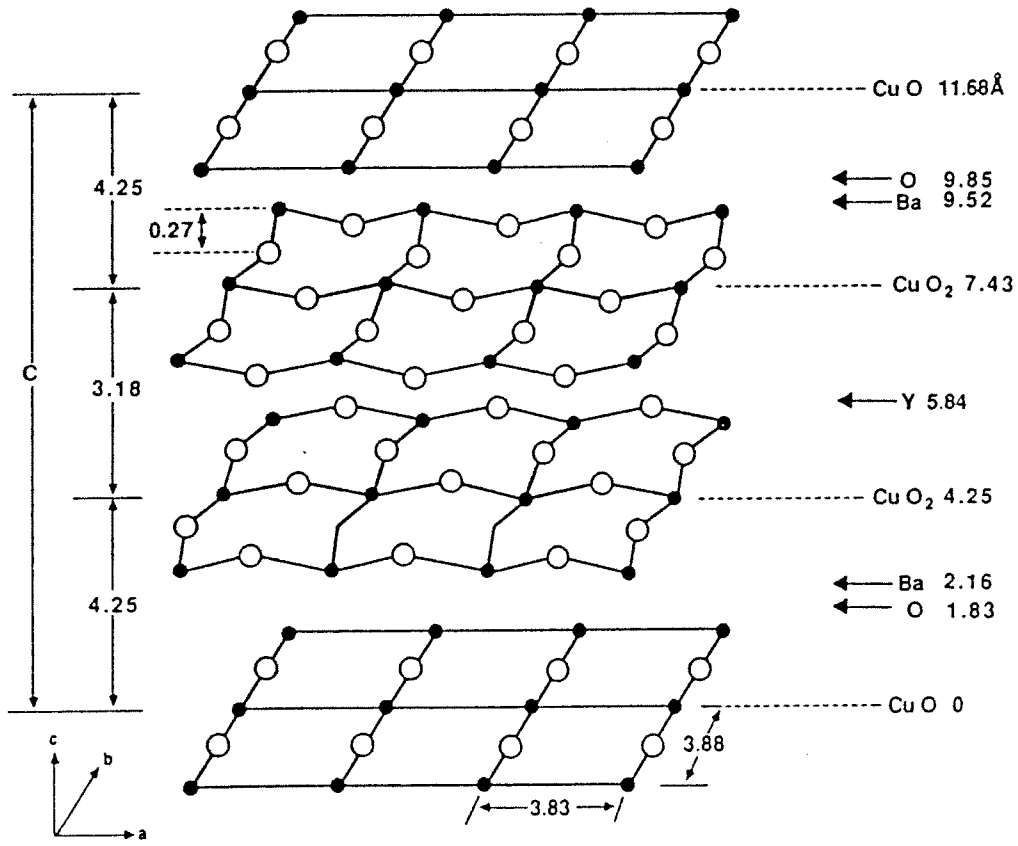
Y-Ba-Cu-O sistemi en geniş şekilde $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ kompozisyonunda bulunmakta ve kısaca Y-123 yapısı olarak adlandırılmaktadır. Y-123'ün kübik perovskit düzeni içinde saklanan metal atomları iki boyutlu bir şekilde tabakalaşır. Şekil 2.4'te verildiği gibi c eksenine paralel tabakalar şu şekilde sıralanır : Y, CuO_2 , BaO, CuO, BaO, CuO_2 . Y düzlemleri CuO düzlemlerini triadlar şeklinde böler. Yapıdaki c eksenine paralel CuO bağları ile birleşen CuO_2 tabakaları ve b eksenine boyunca uzanan CuO zincirlerinden oluşan merkezi düzlemler süperakımları taşımakla görevlidirler (Hinks, 1987).

Y-123 normal durumda tetragonal, ikinci dereceden faz dönüşümü ile üstüniletken duruma geçtikten sonra ise ortorombik kristal yapısına sahiptir. Ortorombik yapıda kafes parametreleri $a = 3.810 \text{ \AA}$, $b = 3.882 \text{ \AA}$ ve $c = 11.698 \text{ \AA}$ olarak verilmiştir. 7-x olarak verilen oksijenin stokiyometrisi 6.5'tan az olursa yapı tetragonal hale geçmekte ve yarı iletken özellik göstermektedir. Eğer oksijen 6.5'tan fazla ise yapı üstüniletken özellikler gösteren ortorombik forma geçmektedir.

Ortorombik $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ yapısı Pmmm uzay grubundadır (Raveau, 1988). Şekil 2.5'te verildiği gibi ortadaki iki CuO_2 tabakası yitriuma (3.18 \AA) alt ve üst düzlemlerden (4.25 \AA) daha yakındır. Alt ve üst düzlemlerdeki bakır atomları orta düzlemlerdeki bakır atomlarına oksijen atomları yoluyla bağlı olmakla beraber, ortadaki düzlemler arasında böyle bir bağ yoktur. Alt ve üst düzlemler düzgün olmakla beraber, orta düzlemlerdeki bakır ve oksijen atomları farklı z parametrelerine sahip olduklarından 0.23 \AA kalınlığında bükümlü bir yapı göstermektedirler.



Şekil 2.4. a) Tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ birim kafesi,
b) Ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ birim kafesi (Poole, 1988) .



Şekil 2.5. Y-Ba-Cu-O sisteminde üstüniletken özellikler gösteren ortorombik yapıdaki düzgün üst ve alt düzlemler ile ortadaki bükümlü CuO₂ düzlemleri (Poole, 1988) .

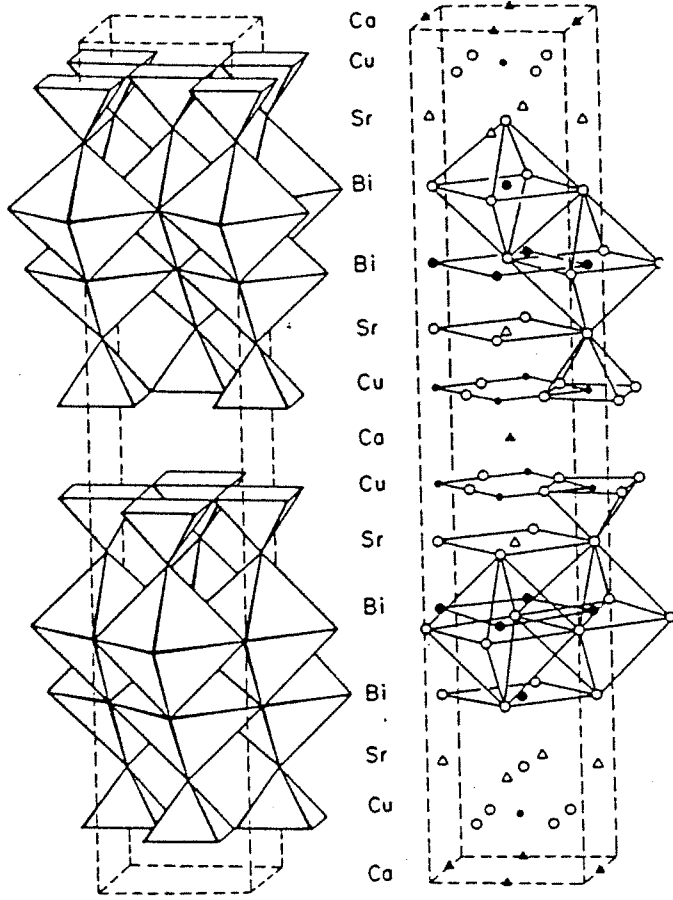
2.3.3. Bi-Sr-Ca-Cu-O Sistemi

Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde iki üstüniletken faz vardır (Lee, 1991 ve Yoon, 1991). Bunlar yaklaşık 110 K'deki yüksek Tc fazı ve 80 K'deki alçak Tc fazıdır. Yüksek Tc fazını tek faz olarak elde etmek oldukça güçtür. Genelde yüksek Tc fazı ve alçak Tc fazı diğer safsızlık fazları ve bilinmeyen fazlarla birarada elde edilir. Yüksek Tc fazı elde etmek için değişik deneysel yöntemler denenmektedir. Bunlar sistemdeki Ca-Cu oranlarının artırılması, sinterleme süresinin artırılması, yapıya kurşun katkılanması ve sinterlemeyi düşük oksijen basıncında gerçekleştirmek şeklindedir (Yoon, 1991). Yapılan bir çok araştırmada kurşun katkısının aynı zamanda yüksek Tc fazında kararlılığı sağladığı görülmüştür. Bu sistemde ideal kompozisyon 2223 şeklinde olmakla birlikte, bu stokiometriden yapılan sapmalar yüksek Tc fazını daha kararlı hale getirmek içindir. Bizmut bileşiklerinde Cu-O bağları halka yapısında değil katmanlar şeklindedir. Ortorombik hücrede yığılan Cu₂O katmanlarının sayısının Tc kritik sıcaklığı değerlerini arttırdığı rapor edilmiştir (Chen, 1990). Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemine ait yapı Şekil 2.6'da verilmektedir.

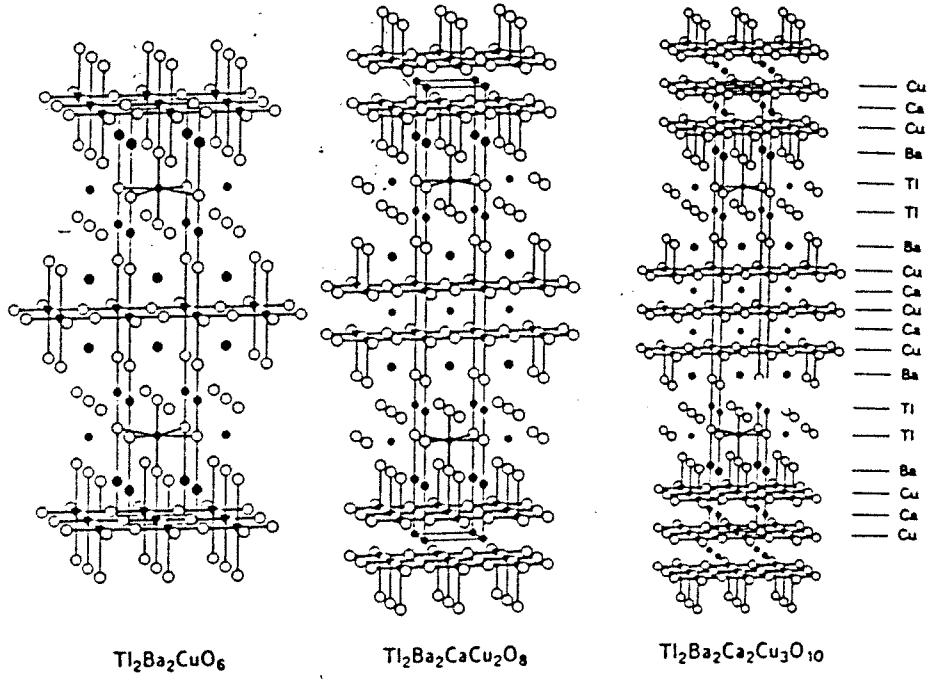
Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemindeki yapıların faz oluşumları ile ilgili yapısal çalışmalar ayrıca yüzey morfolojisi ile de yakından ilgilidir. Farklı hazırlama koşullarının, farklı yapı ve fiziksel özellikler gösterdiği, değişik faz özelliklerinin doğduğu çeşitli araştırmalarda saptanan bir durumdur (Sharma, 1990).

2.3.4. Tl-Ba-Ca-Cu-O Sistemi

Bir önceki bölümde verilen Bi esaslı sistemler ile Tl esaslı sistemlerin genel formülü $B_y A_2 Ca_{n-1} Cu_n O_x$ olarak verilebilir. Bu tanımlamada B Bi veya Tl, A Sr veya Ba ve n ise CuO₂ düzlemlerinin sayısıdır (Holder, 1988). Tl esaslı sistemde CuO₂ düzlemleri birbirlerinden CaO düzlemleri ile ve TlO düzlemleri ise CuO₂ düzlemlerinden BaO tabakaları ile ayrılmaktadır (Şekil 2.7). Y-esaslı sistemden başlayarak Bi-esaslı ve Tl-esaslı sistemde CuO₂ düzlemlerindeki bükülmeler de azalmaktadır.



Şekil 2.6. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ yapısı (Phillips, 1989).



Şekil 2.7. Tl-içeren üstüniletken sistemlerden üç ayrı tetragonal yapı (Poole, 1988) .

BÖLÜM III

Y-ESASLI ÜSTÜNİLETKEN SERAMİK OKSİT SİSTEMİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Y- esaslı seramik oksit sistemlerde üstüniletken özellikler gösteren bileşik "123" bileşiği olarak tanımlanan $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ kompozisyonundadır. Bu sistemde yapılan çalışmalar ana hatlarıyla değişik başlıklar altında verilmektedir.

3.1. Kullanılan Tozlar

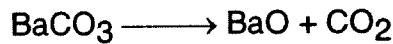
"123" bileşiğini üretmek için kullanılan tozlar şunlardır:

- Y_2O_3 (99.999%)
- CuO (99.9%)
- $BaCO_3$ (99.9%)

Bu tozların homojen bir şekilde karışmasını temin etmek için otomatik bir havan (agate) kullanılmıştır. Yüksek saflıktaki aseton içinde karıştırılan tozlar için uygulanan karıştırma işlemi süresi çeşitli denemelerden sonra 1 saat olarak alınmış ve bütün nünuneler için aynı işlem uygulanmıştır.

3.2. Kalsinasyon İşlemi

Üstüniletken seramik oksit nünuneyi üretmek için gerekli olan BaO 'i elde etmek amacıyla yapılan kalsinasyon işlemi neticesinde $BaCO_3$ aşağıdaki reaksiyona göre ayrışır:



Kalsinasyon işlemi $BaCO_3$ 'ün ayrışma sıcaklığı olan $925^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda yapılırsa, sistemde ayrışmamış $BaCO_3$ kalacağından, sinterleme işleminden sonra istenen özellikleri elde etmek mümkün olmayacaktır. Optimum kalsinasyon sıcaklığını belirlemek için yapılan deneyler ve neticeleri Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1. Kalsinasyon sıcaklığını belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları.

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	X-ışınları difraksiyonu ile Belirlenen Fazlar	Sinterleme işlemi sonrası özdirenç ölçüm sonuçları (77 K'in üzerinde)
850°C	BaCO ₃ , Cu ₂ Y ₂ O ₅ , CuO, Y ₂ O ₃	Üstüniletken değil
875°C	BaCO ₃ , Cu ₂ Y ₂ O ₅	Üstüniletken değil (Şekil 3.1)
900°C	BaCO ₃ , Cu ₂ Y ₂ O ₅ , Y ₂ BaCuO ₅	Üstüniletken değil
925°C	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	Üstüniletken
930°C	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	Üstüniletken

925°C'nin altındaki sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon işleminde ayrışmamış BaCO₃ bulunduğundan, bir kısım Y₂O₃ ve CuO reaksiyona girerek Cu₂Y₂O₅ fazını oluşturmaktadır. 900°C'de ise BaCO₃ ve Cu₂Y₂O₅ fazlarının miktarları daha düşük kalsinasyon sıcaklıklarına oranla daha azdır, fakat oluşan Y₂BaCuO₅ bileşiği üstüniletken olmayan tetragonal yapıdaki fazdır.

Ayrıca 850°C, 875°C ve 900°C'de kalsine edilen tozlarla üretilen nünuneler çok gözenekli bir yapıdadırlar. Bunun nedeni de ayrışmadan sistemde kalan BaCO₃'ün daha sonraki sinterleme işlemi sırasında ayrışmasıyla oluşan CO₂'dir. Bu durum da hem sinterleme işlemi hem de fiziksel özellikleri etkilemektedir.

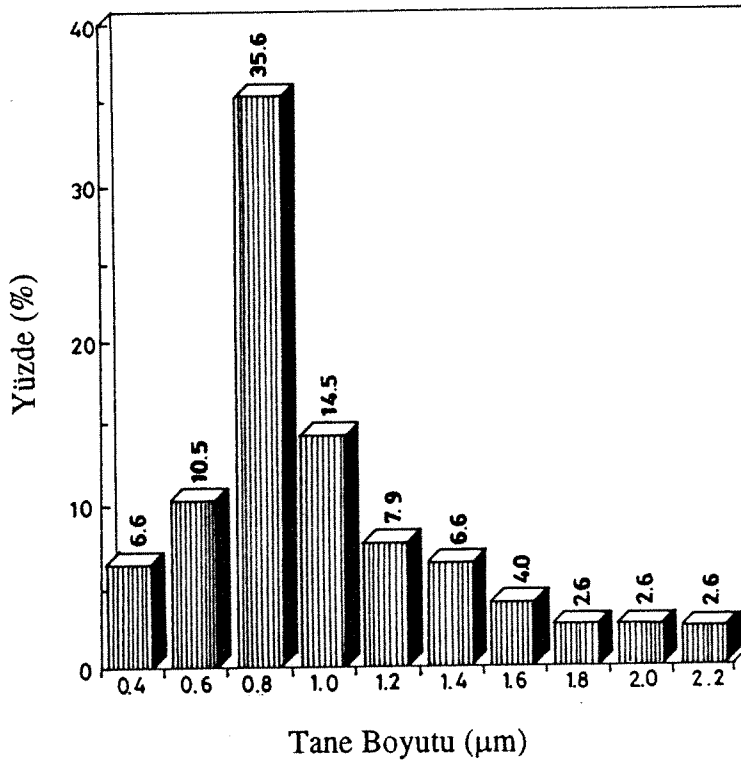
Bu işlemler neticesinde üstüniletken nünunelerin üretiminde uygulanan kalsinasyon sıcaklığı 930°C olarak seçilmiş ve ilk işlem 12 saat süreyle uygulanmıştır. Daha sonra 2 saatlik bir öğütme ve karıştırma işleminden sonra ikinci kalsinasyon işlemi yine 930°C'de 12 saat süreyle yapılmıştır. Şekil 3.2'de tozların sinterleme işlemi öncesindeki boyut dağılımı verilmektedir. Bu dağılım ortalama tane boyutunun 0.8-1.0 µm arasında olduğunu göstermektedir. Tozların Tarama Elektron Mikroskopunda elde edilen görüntüleri ise (Şekil 3.3) tozların şekilleri hakkında fikir vermektedir.

3.3. Presleme Basıncı

Optimum presleme basıncı, yaş yoğunluğun (green density) tek eksenli basma gerilmesine karşı çizilen eğrisinden elde edilmiştir (Şekil 3.4). Şekilden görülebileceği



Şekil 3.1. 775°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulan Y-esaslı üstüniletken özellikler göstermeyen nümunenin SEM görüntüsü (x900).



Şekil 3.2. Tozların sinterleme işlemi öncesindeki boyut dağılımı.



(a)

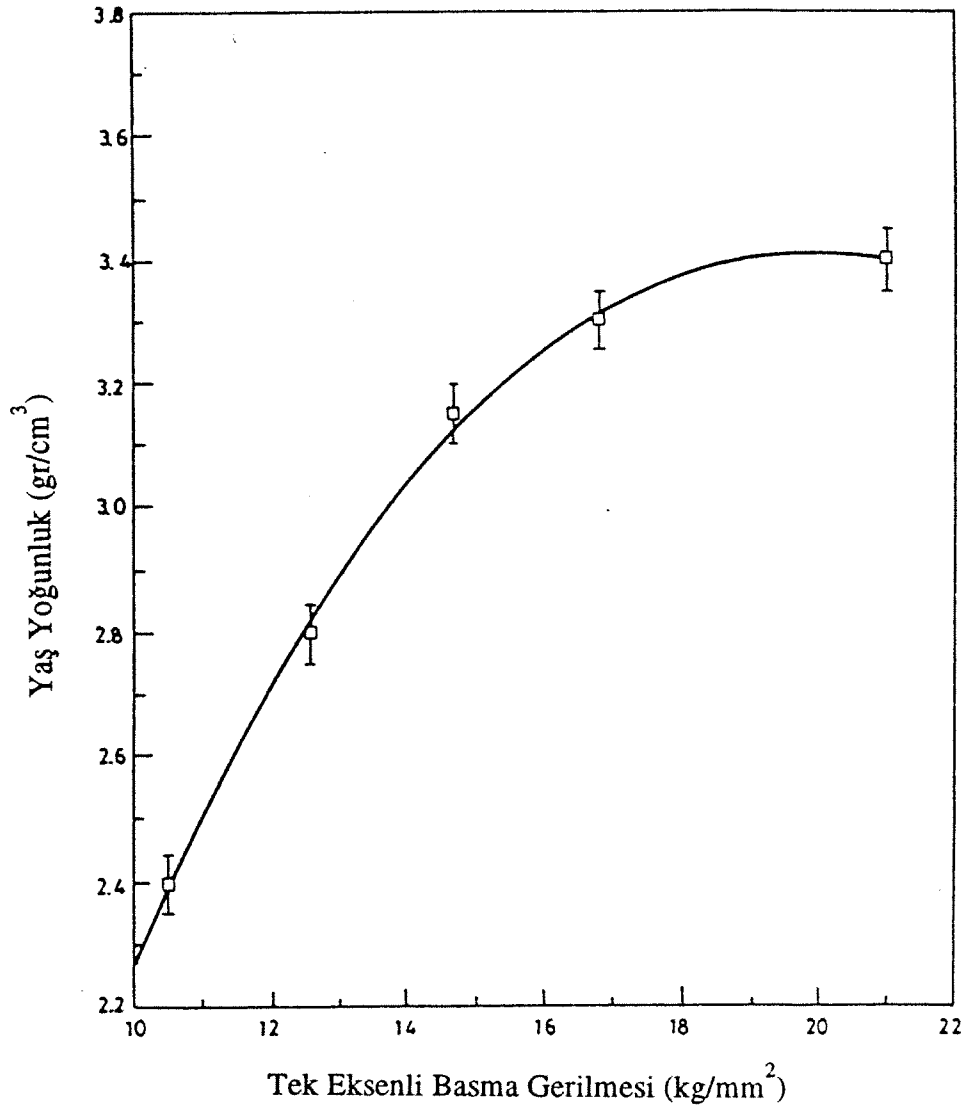
20 μm



(b)

2 μm

Şekil 3.3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sisteminde kullanılan tozların sinterleme öncesi SEM görüntüleri.



Şekil 3.4. Yaş yoğunluğun tek eksenli basma gerilmesine karşı değişimi.

gibi pelet nümunelerin yaş yoğunluğundaki artış 15 kg/mm²'lik basma gerilmesi değerlerinden sonra giderek azalmakta ve 18 kg/mm²'den sonra ise sabit bir değere ulaşmaktadır. 15 kg/mm²'den büyük basma gerilmesi uygulamalarında laminasyon atlamları görüldüğünden, presleme basıncı olarak 15 kg/mm² seçilmiştir. Peletlerin yaş yoğunlukları 3.1 gr/cm³ ortalama değerinde olup teorik yoğunluğun %48'ine karşılık gelmektedir.

3.4. Sinterleme Sıcaklığı

Sinterleme sıcaklığını belirleme amacıyla yapılan deneylerde elde edilen neticeler Tablo 3.2'de verilmektedir.

Tablo 3.2. Sinterleme sıcaklığını belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Sresi (saat)	Oluşan fazın kristal yapısı	Fiziksel özellikleri
900°C	12	Tetragonal	stniletken değil
900°C	6	Tetragonal	stniletken değil (şekil 3.5)
935°C	12	Ortorombik	stniletken
935°C	6	Tetragonal	stniletken değil
950°C	12	Tetragonal	stniletken değil
950°C	6	Tetragonal	stniletken değil
975°C	12	Tetragonal	stniletken değil
975°C	6	Tetragonal	stniletken değil

Yukarıdaki tabloda verilen değerlerin gösterdiği gibi sinterleme sıcaklığı olarak 935°C seçilmiştir. 935°C'den daha düşük sıcaklıklarda sistemde BaCO₃ tesbit edilmiştir. Bunun nedeni de BaCO₃'n ayrışmasıyla oluşan BaO ve CO₂'nin kolayca tekrardan birleşebilmesidir. 935°C'den daha yüksek sıcaklıklarda ise yapıdaki katyonların yeniden dizilmesinin (reordering) mümkün olduğu ve ortorombik yapının kararlılığının fazla olmadığı literatürde yer almaktadır.



10 μm

a



2 μm

b

Şekil 3.5. 900°C'de 6 saat süreyle sinterlenen nümunenin SEM görüntüsü.

a) x900

b) x4500

Sinterleme sıcaklığından (935°C, 12 saat) oda sıcaklığına olan soğuma hızını tespit etmek amacıyla yapılan çalışmaların neticesi Tablo 3.3'de verilmektedir.

Tablo 3.3. Soğuma hızını belirleme amacıyla yapılan deneylerin sonuçları.

Soğuma hızı	Oksijen ısıtma işlemi	Oluşan fazın kristal yapısı	Fiziksel özellikleri
6.0°C/dakika	475°C, 12 saat	Tetragonal	Üstüniletken değil
3.0°C/dakika	475°C, 12 saat	Tetragonal	Üstüniletken değil
1.5°C/dakika	yapılmadı	Tetragonal	Üstüniletken değil
1.5°C/dakika	475°C, 12 saat	Ortorombik	Üstüniletken

Hızlı soğutma şartlarında ve oksijen ısıtma işleminin yapılmadığı durumlarda üstüniletken özellikler gösteren ortorombik yapıyı elde etmek mümkün olmamaktadır. Bu şartlarda oluşan yapı $YBa_2Cu_3O_x$ bileşimi olup, $x < 6.5-6.6$ değerlerindedir ve yapı tetragonaldir. Ancak $x > 6.5-6.6$ olduğunda üstüniletken ortorombik yapı oluşmaktadır. Bu nedenle oksijen atmosferinde 475°C'de ısıtma işlemi yapılmıştır. Bu işlem için 475°C'nin seçilme nedeni de, yapıdaki oksijen çözünürlüğünün 500°C'nin üzerinde hızla azalması ve 450°C'nin altında ise oksijen yayılımının güçleşmesidir. Bütün bu işlemler neticesinde elde edilen üretim akış şeması Şekil 3.6'da verilmektedir.

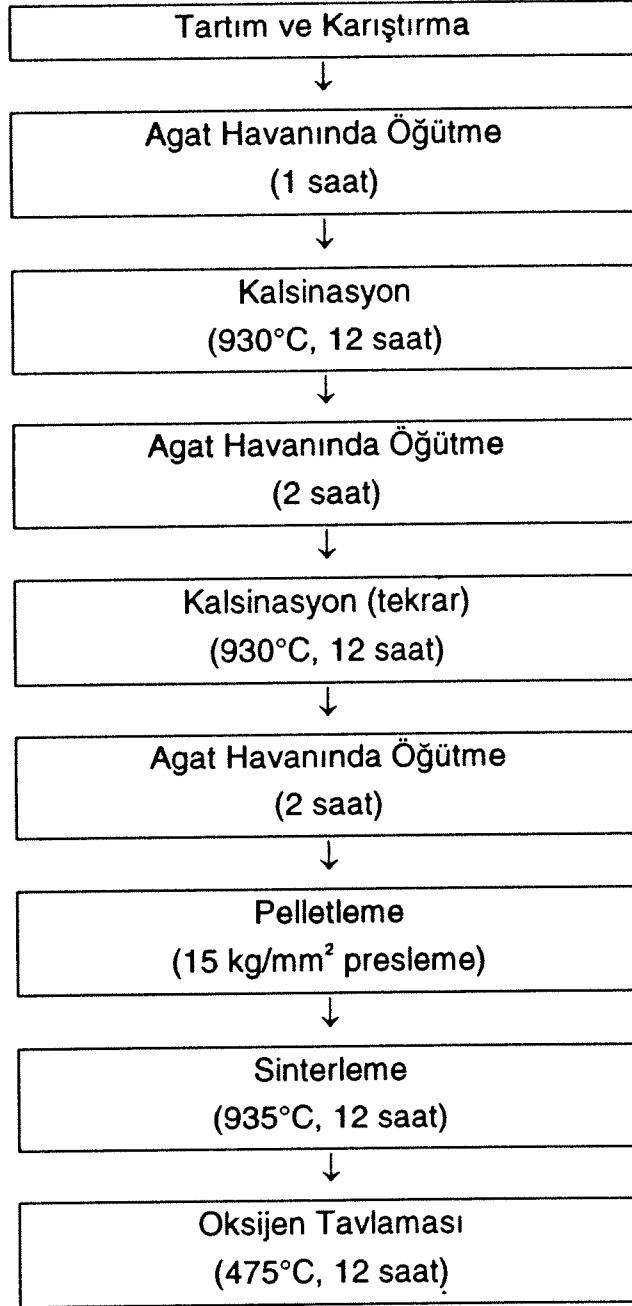
3.5. Karakterizasyon ve Ölçüm İşlemleri

Y "123" sisteminde üretilen seramik oksit numunelerin üstüniletken özellikleri kritik geçişim sıcaklığının ölçülmesi ile, yapısı ise XRD, SEM ve TEM çalışmaları ile belirlenmiştir.

3.5.1. Kritik Geçişim Sıcaklığı Ölçümleri

Üretilen seramik oksit numunelerde kritik geçişim sıcaklığı ölçümleri için 4-nokta öz direnç ölçüm tekniği kullanılmıştır. Peletlerden kesilen 7 x 2 x 1 mm boyutlarında dikdörtgen kesitli numuneler 500 ve 600 No. zımpara kağıdı ile yüzeyleri temizlendikten sonra, bir alüminyum borunun ucundaki mika taban üzerine yerleştirilmişlerdir. Numune bir dc elektrik motoru ve dişli bir sistem kullanılarak sıvı azot kabının içerisine kontrollü olarak daldırılmakta ve sıcaklık numunenin hemen altında duran bir Cu-konstantan ısıtma çifti yardımıyla ölçülmektedir.

Katıhal Reaksiyon Metodu - Üretim Akış Şeması



Şekil 3.6. Pelet tipi nünunelerin üretimi için kullanılan akış şeması.

Özdirenç ölçümleri ise nümuneye gümüş boya ile bağlanan gümüş kaplı ince bakır teller yardımıyla yapılmıştır. Bütün test kabloları ölçüm cihazlarına alüminyum boru içinden geçirilerek bağlanmıştır. Özdirenç ölçümleri için nümunelere 1 mA akım verilerek Keithley Nanovoltmetre yardımıyla malzemede oluşan potansiyel farkı okunmuştur (Şekil 3.7).

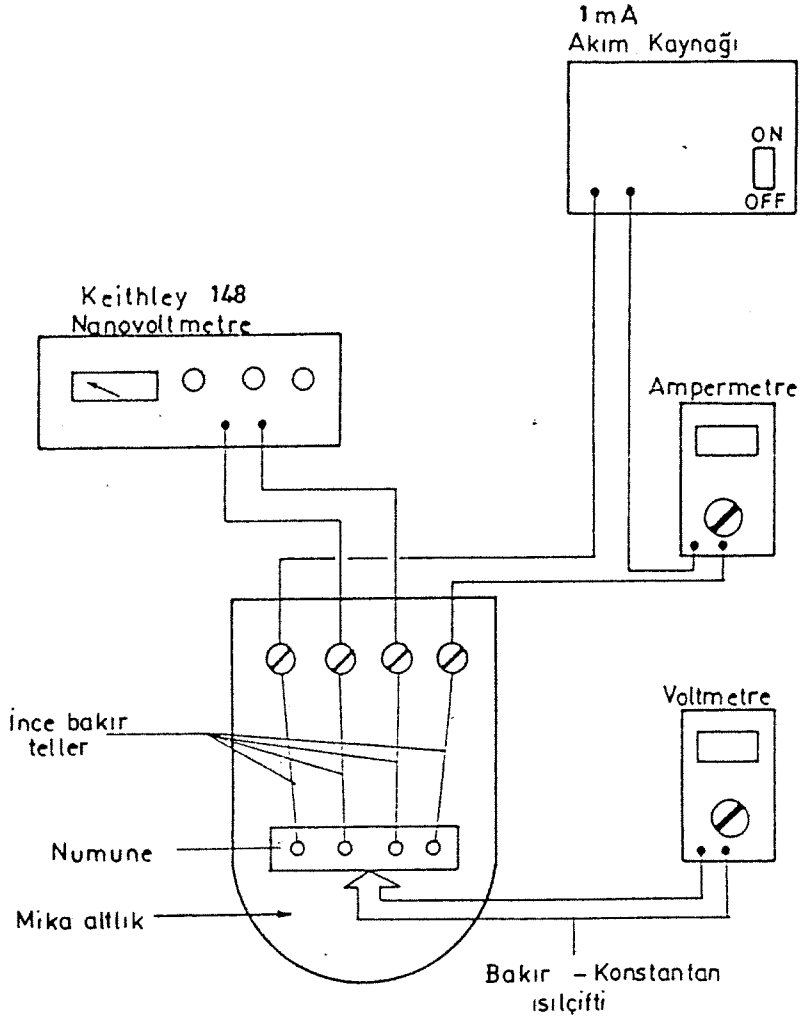
3.5.2. Yüksek Sıcaklıkta (273-1173 K) Özdirenç Ölçümleri

Yüksek sıcaklıkta (273-1173 K) yapılan özdirenç ölçümleri için 9 mm çapında ve 1 mm kalınlığında olan silindirik peletler kullanılmıştır. Bu peletler 500, 600 ve 1200 No. zımpara kağıtları kullanılarak yüzeyleri temizlenmiş ve alümina ile parlatılmışlardır. Daha sonra yüzeyleri fiziksel buharlaştırma yöntemi (PVD) kullanılarak altınla kaplanmıştır.

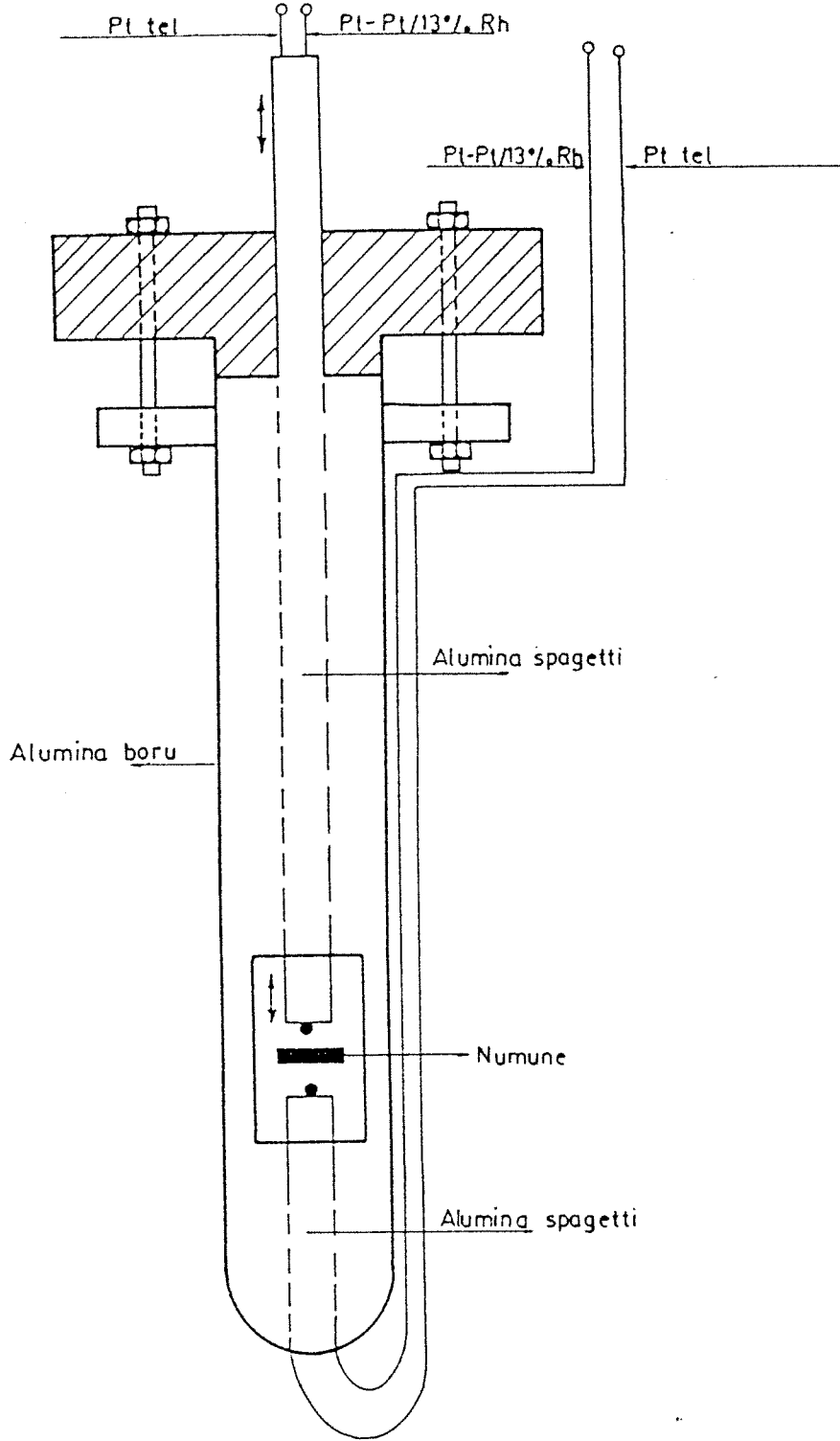
Yüksek sıcaklıklarda yapılan özdirenç ölçümleri için 2-nokta ölçüm tekniği kullanılmıştır (Karim, 1979). Bu ölçümlerde alt tarafı kapalı olan 30 cm uzunluğunda ve 1.2 cm çapında bir alümina seramik tüp kullanılmıştır (Şekil 3.8). Tüpün alt ucuna yakın olarak açılan pencere nümune değiştirme işlemi için kullanılmaktadır. Tüpün kapalı olan alt ucuna alümina çimentosu kullanılarak 3 cm uzunluğunda bir alümina spagetti yerleştirilmiştir. Yukarı - aşağı hareket edebilen diğer bir alümina spagetti ise pirinçten yapılmış bir mekanizma yardımıyla tüpün açık olan üst ucuna bağlanmaktadır. İki Pt-Pt/13%Rh ısı çifti bu spagettilerden geçirilmiş ve bütün teller açık uçta toplanmışlardır. Özdirenç ölçümleri yapılacak tüm nümuneler bu iki spagetti arasına yerleştirilerek daha iyi kontak elde edilmesi amacıyla bastırılmışlardır. Yine oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde olduğu gibi Pt/13%Rh telleri yardımıyla 1 mA akım verilerek nümunelerdeki potansiyel farkı Pt teller kullanılarak ölçülmüştür. Bu düzenek Şekil 3.9'da verilmektedir. Bütün ölçümler ısınma periyodu sırasında ve 25° C aralıklarla alınmıştır.

3.5.3. XRD, SEM ve TEM Çalışmaları

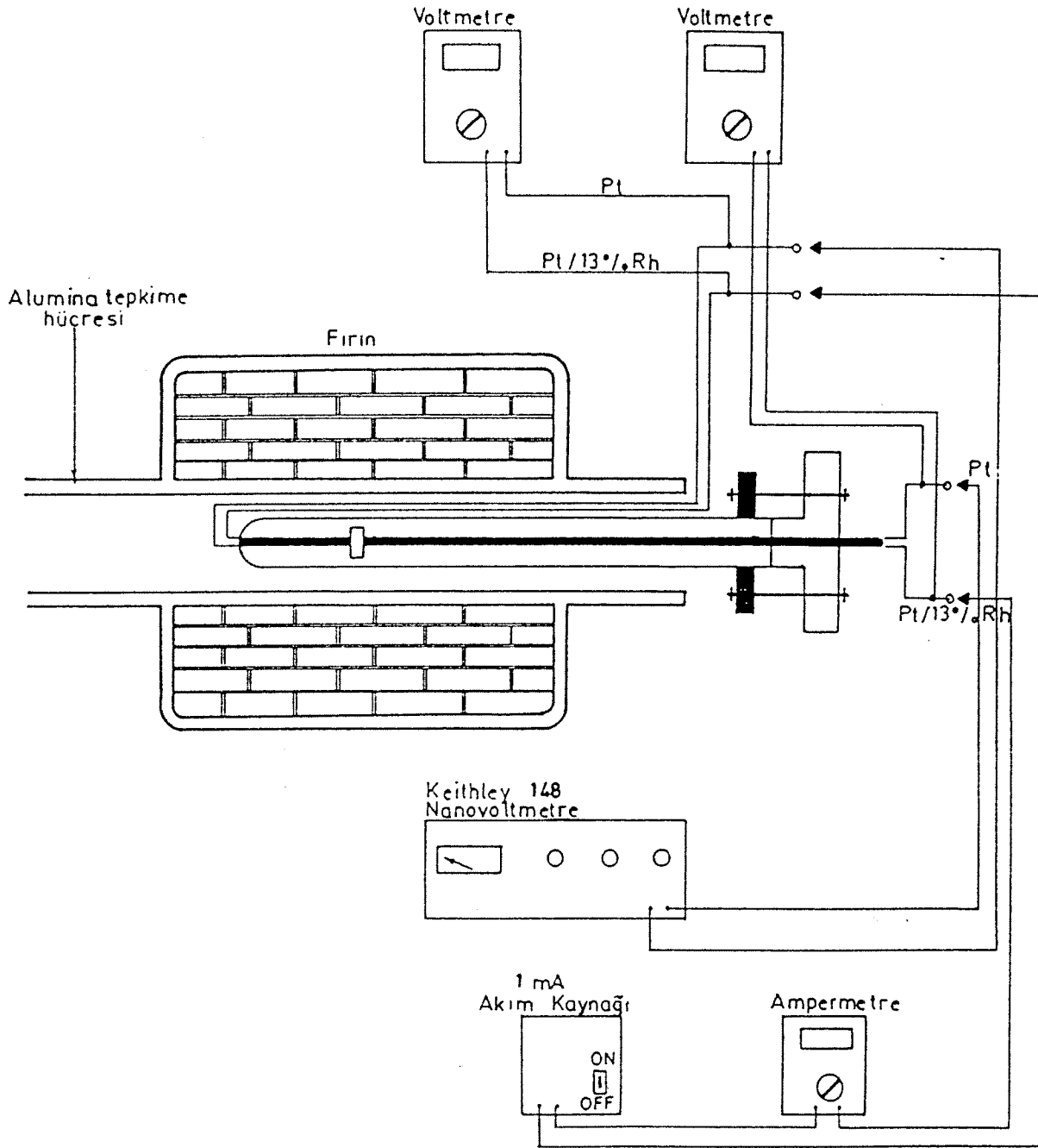
XRD çalışmaları Philips toz difraktometresinde Fe K α radyasyonu kullanılarak 20-90° aralığında yapılmıştır. SEM çalışmaları için nümunelerden alınan kırık yüzeyler incelenmiş ve bu yüzeyler Cambridge S4-10 Tarama Elektron Mikroskobu ile incelemeye alınmadan önce Microprep 300S PVD cihazında altın ile kaplanmışlardır.



Şekil 3.7. Kritik geçişim sıcaklığının (T_c) tesbitinde kullanılan deney düzeneği.



Şekil 3.8. Yüksek sıcaklık öz direnç ölçümlerinde kullanılan nümune tutucu mekanizma.



Şekil 3.9 Yüksek sıcaklık öz direnç ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği.

Transmisyon Elektron Mikroskobu çalışmaları Jeol JEM-100CX II tipi mikroskopta gerçekleştirilmiştir. TEM çalışmaları için pelet tipi nünunelerden alınan parçalar agat havanda dövüldükten sonra bakır elek (grid) üzerine yerleştirilmiş ve elektron kırınımları elde edilmiştir.

3.6. YBa₂Cu₃O_{7-x} Sistemine Yapılan İlaveler

Ortorombik yapıda üstüniletken olan ($T_c \approx 92$ K) YBa₂Cu₃O_{7-x} sistemindeki iletkenlik mekanizmasını irdeleyebilmek amacıyla iki tür metalik element katkı maddesi olarak kullanılmışlardır.

i) Ti

ii) Ni

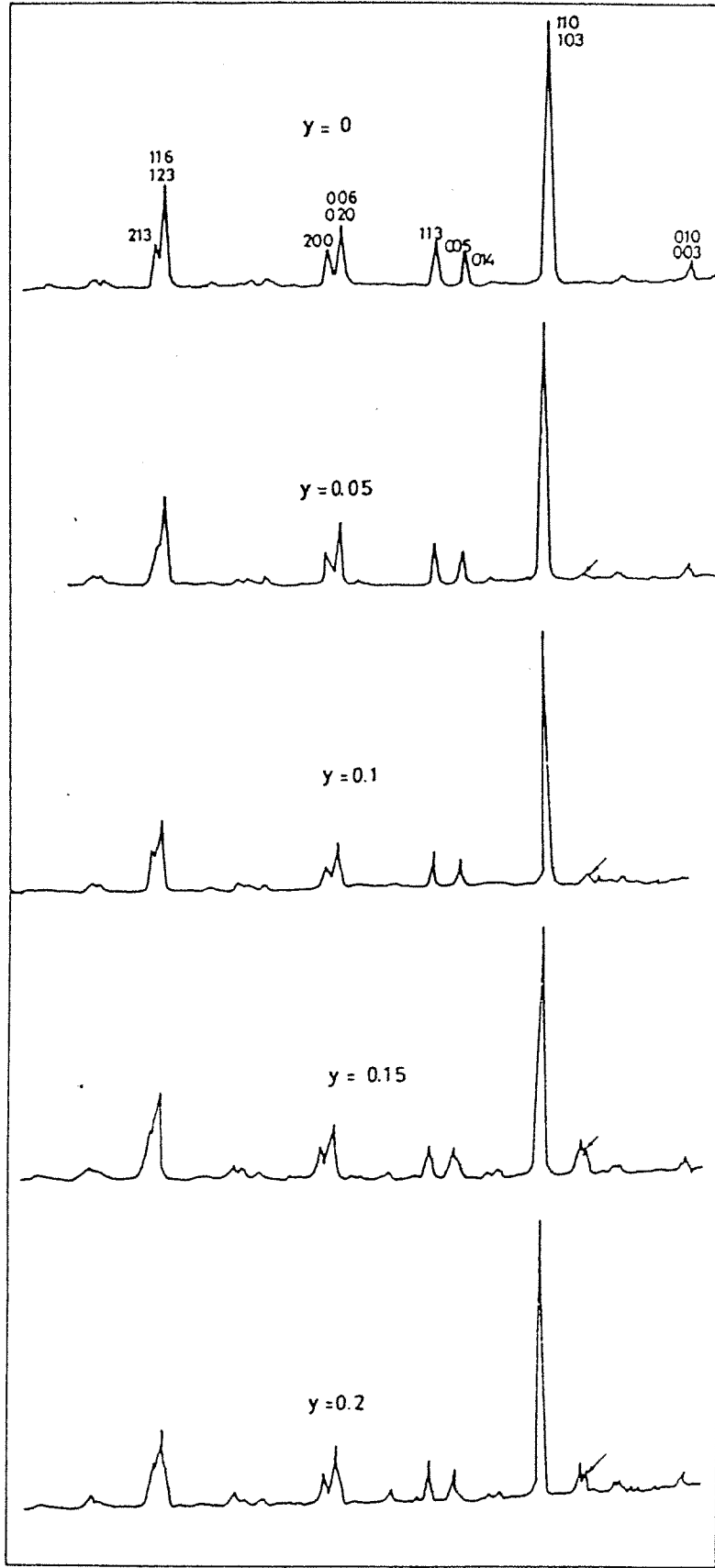
Her iki element ilavesinde de YBa₂(Cu_{3-y}M_y)O_{7-x} olarak bir seri kompozisyon hazırlanmıştır. Bu işlemlerde formülde M olarak verilen Ni ve Ti, 0.05 -0.20 değerleri arasında 0.05 artışlarla sisteme katılmışlardır. Her iki element için de %99.9 saflıkta TiO₂ ve NiO tozları kullanılmıştır.

Şekil 3.6'da verilen akış şemasına uygun olarak hazırlanan peletler yapıları yönünden x-ışınları difraksiyonu (XRD), Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) ve Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ile incelenmişlerdir. Üstüniletken özellikleri ise elektriksel özdirenç yöntemiyle tesbit edilmiştir.

3.6.1. Titanyum Katkısının Etkileri

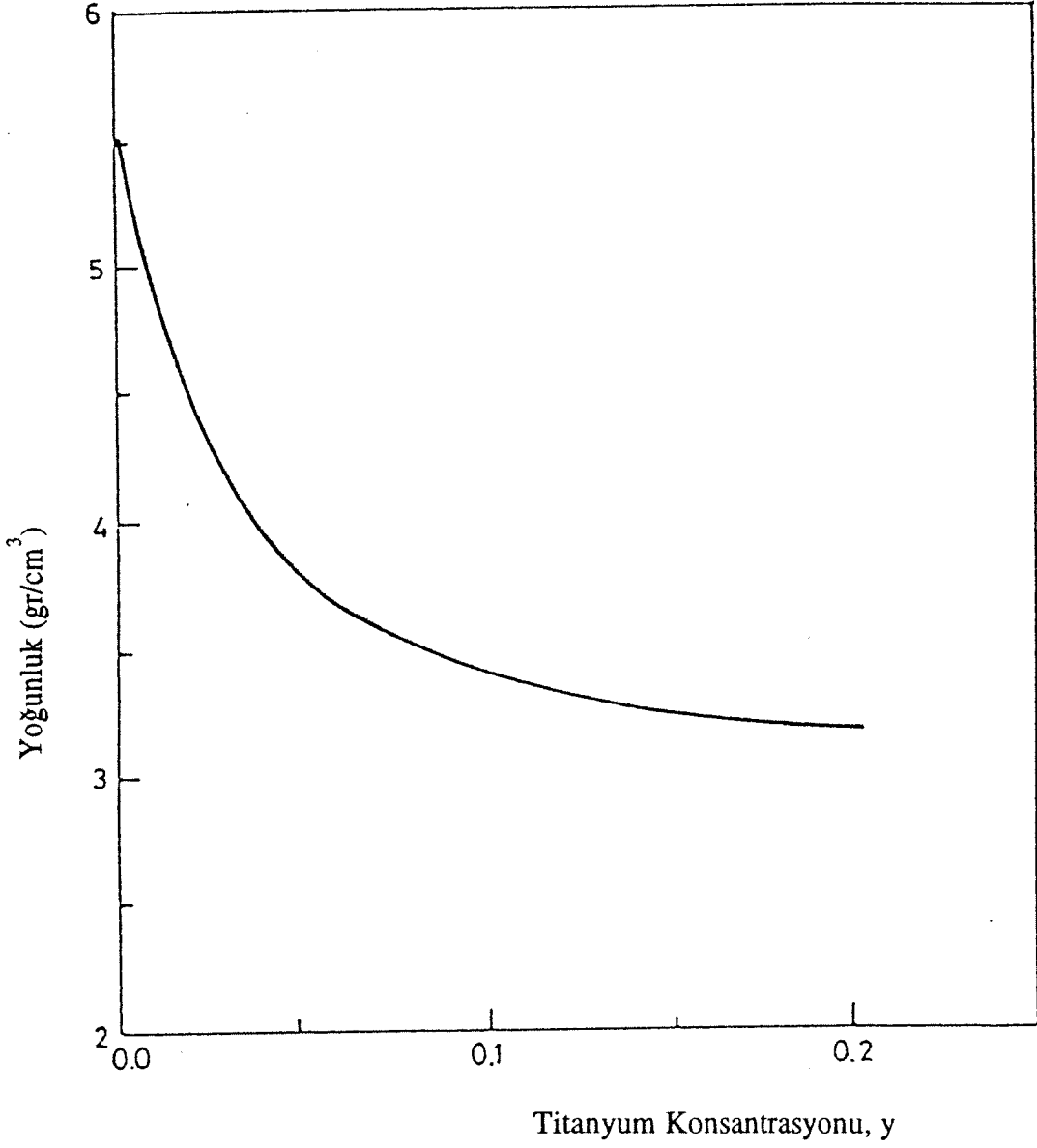
Titanyum YBa₂Cu₃O_{7-x} sisteminde çok düşük oranlarda çözünmektedir. Şekil 3.10'da verilen XRD neticeleri yapının ortorombik olduğunu göstermektedir. Küçük bir okla işaret edilen bölge BaTi₄O₉ fazına aittir. Bu durumda Ti katkısının üstüniletkenlik üzerine fazla bir etkisi olmadığı görülmektedir.

Şekil 3.11 ise aynı nünunelerin sinterleme işlemi sonrasındaki yoğunluklarını göstermektedir. Artan Ti katkısıyla azalan yoğunluk SEM mikroyapıları ile de uyum içerisindedir (Şekil 3.12). Sistemde oluşan BaTi₄O₉ fazı sinterleme işleminin ana mekanizması olan yayınıma engel olarak yoğunluğun azalmasına neden olmaktadır.

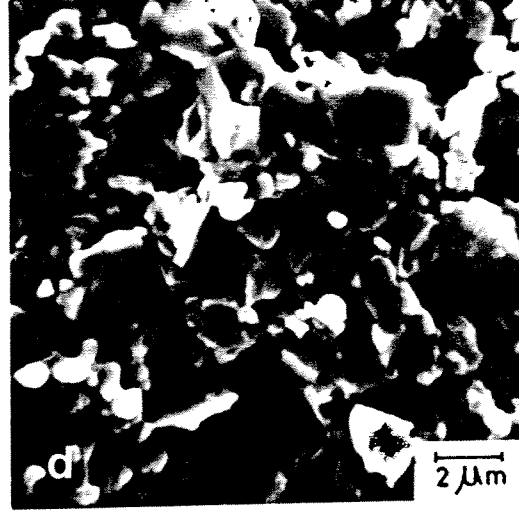
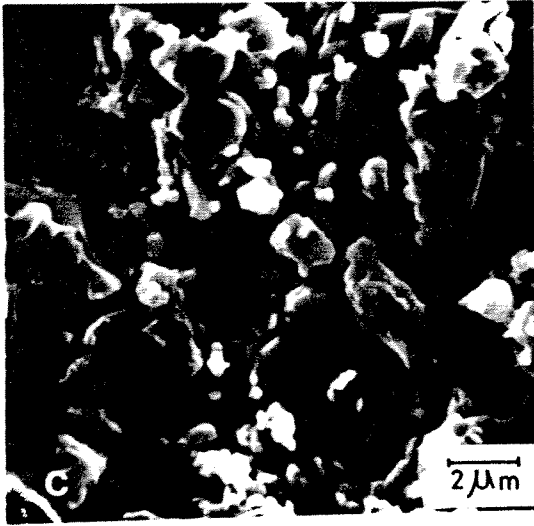
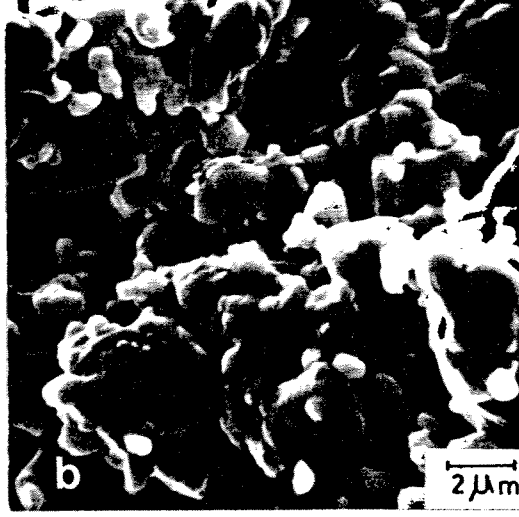
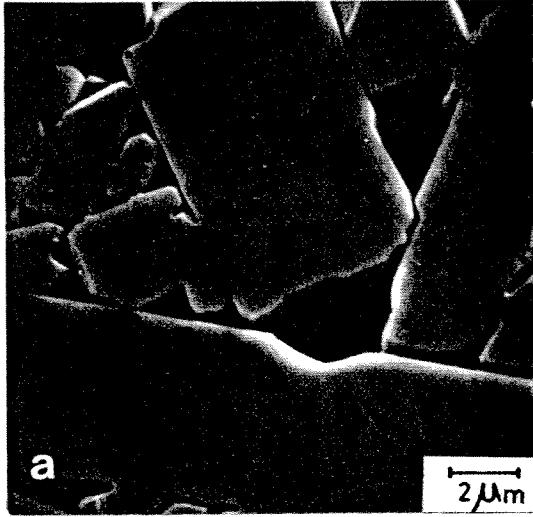


2θ (Cu $K\alpha$)

Şekil 3.10. Ti katkılı nünunelerin $[YBa_2(Cu_{3-y}Ti_y)O_{7-x}]$ XRD neticeleri. Okla işaret edilen bölge $BaTi_4O_9$ fazına aittir.



Şekil 3.11. Ti katkıli nünunelerin sinterleme işlemleri sonrasındaki yoğunlukları.



Şekil 3.12. Ti katkılı nümunelerin SEM mikroyapıları (x5000)

- a) $y = 0.00$
- b) $y = 0.05$
- c) $y = 0.10$
- d) $y = 0.15$

3.6.2. Nikel Katkısının Etkileri

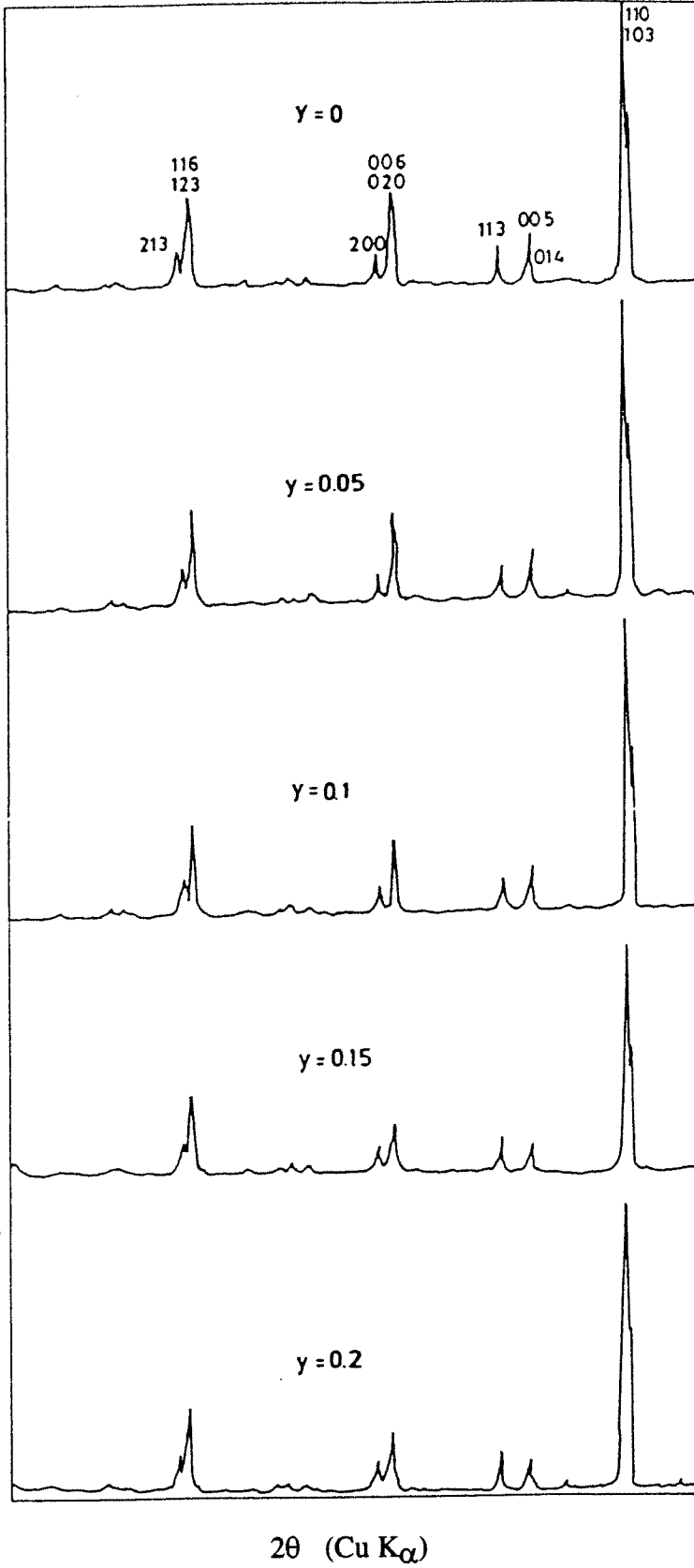
Şekil 3.13'de Ni katkılı nünunelerin XRD neticeleri verilmektedir. Ni $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sisteminde çözünür bir element olduğundan tek fazlı ortorombik bir yapı görülmektedir. Şekilde görülen 110 ve 103 çifti ortorombik yapının karakteristik özelliğidir. Üstüniletken olmayan tetragonal yapıda ise bu çift birbiriyle birleşmektedir. Ni katkı miktarı 0.20 olan nünunede görülen bu durum ortorombik yapının tetragonal yapıya dönüşmeye başladığını, yani kafes parametreleri olan a ile b arasındaki farkın azaldığını göstermektedir.

Şekil 3.14'de ise Ni katkılı nünunelerin sinterleme sonrası yoğunlukları görülmektedir. 0.1'e kadar olan Ni konsantrasyonlarında yoğunlukta herhangi bir değişiklik görülmemekte ve yaklaşık %90 teorik yoğunluğa karşılık gelen 5.75 gr/cm³ değeri elde edilmektedir. Daha sonra ise yoğunlukta ani bir azalma gözlenmektedir (Şekil 3.15). Bunun nedeni bazal düzlemlerden Ni miktarındaki artışla birlikte ortaya çıkan oksijen kaybı olarak gösterilebilir. Aynı zamanda bu oksijen kaybı yapının tetragonal sisteme dönüşmesine de sebep olmaktadır.

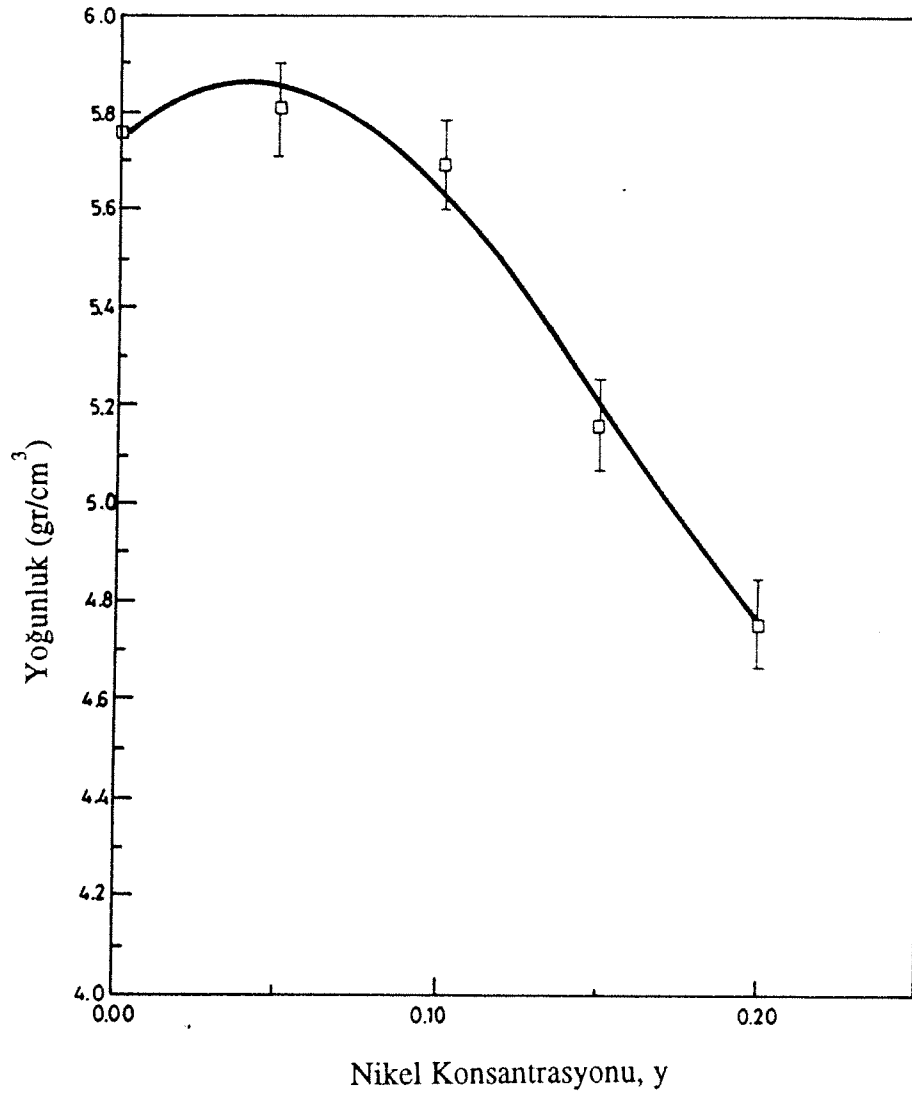
Şekil 3.16'da Ni katkılı nünunelerin Tarama Elektron Mikroskopuna bağlı EDS analiz cihazı ile elde edilen alan ve nokta analiz neticeleri verilmektedir. Bu sonuçlar Ti katkılı nünunelerden farklı olarak, Ni sistemde çözünür olduğundan, kimyasal kompozisyonda bir homojenlik göstermektedir.

3.6.3. Titanyum Katkısının Fiziksel Özellikler Üzerine Olan Etkisi

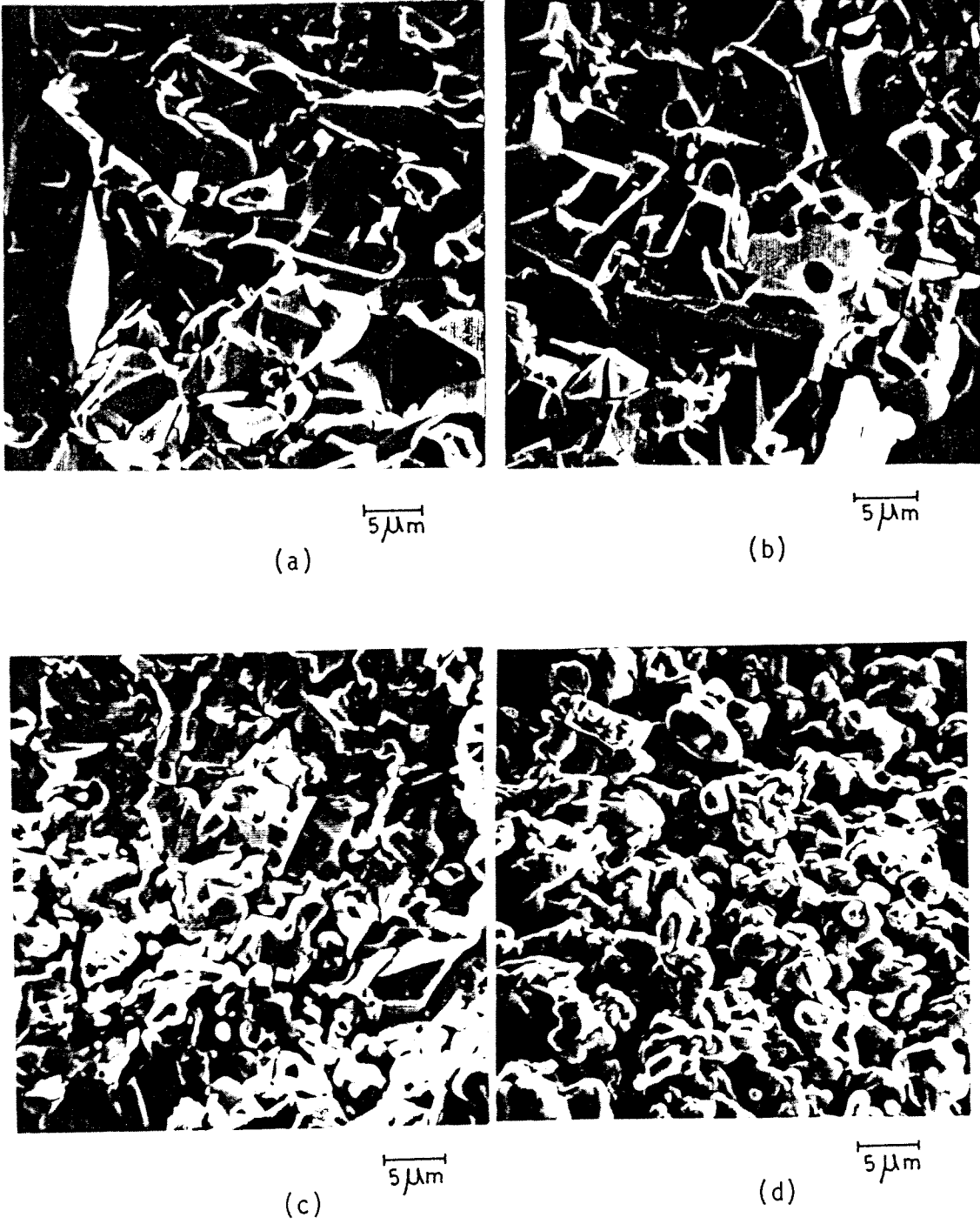
Ti katkılı nünunelerde yapılan özdirenç ölçümlerinin neticesi Şekil 3.17'de görülmektedir. "123" olarak bilinen katkısız nünunenin ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) üstüniletken geçişim sıcaklığı 93K iken, Ti katkılı nünunelerde bu sıcaklık 83K'e kadar inmektedir (Şekil 3.18). Fakat bu geçişim titanyumun $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinde yarattığı bir elektronik yapı değişikliğinden kaynaklanmamaktadır. Titanyum bu sistemde çözünür olmadığından, oluşan ikinci fazın ($BaTi_4O_9$) ve artan gözenek miktarının neden olduğu bir özdirenç artışı söz konusudur. $y=0.15$ ve 0.20 değerlerinde daha düşük konsantrasyonlarda gözlenen tipik metalik davranışın yer yer bozulduğu gözlenmektedir. Bu duruma neden olarak, oluşan $BaTi_4O_9$ fazının mikroyapının her tarafına dağılmayıp, özellikle tane sınırlarında yerleşmesi gösterilebilir.



Şekil 3.13. Ni katkılı nünunelerin $[YBa_2(Cu_{3-y}Ni_y)O_{7-x}]$ XRD neticeleri.

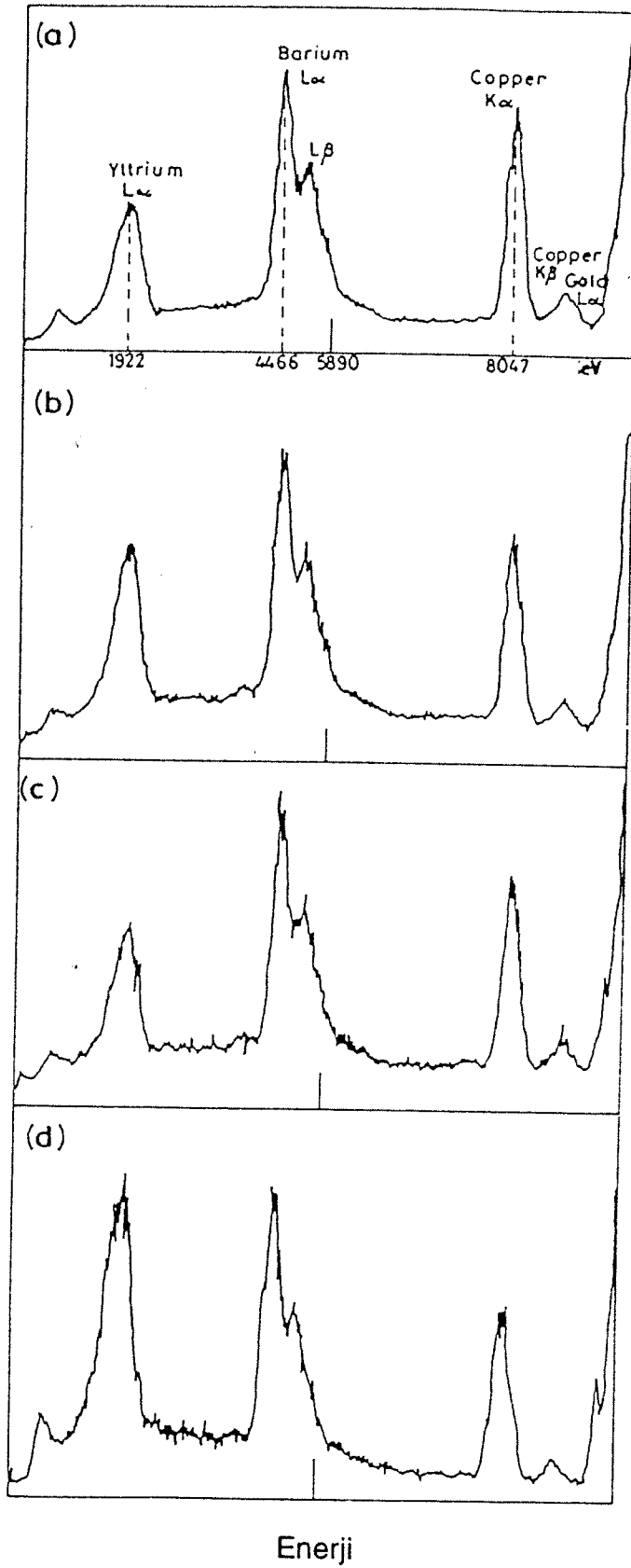


Şekil 3.14. Ni katkıli nümunelerin sinterleme işlemi sonrasındaki yoğunlukları.



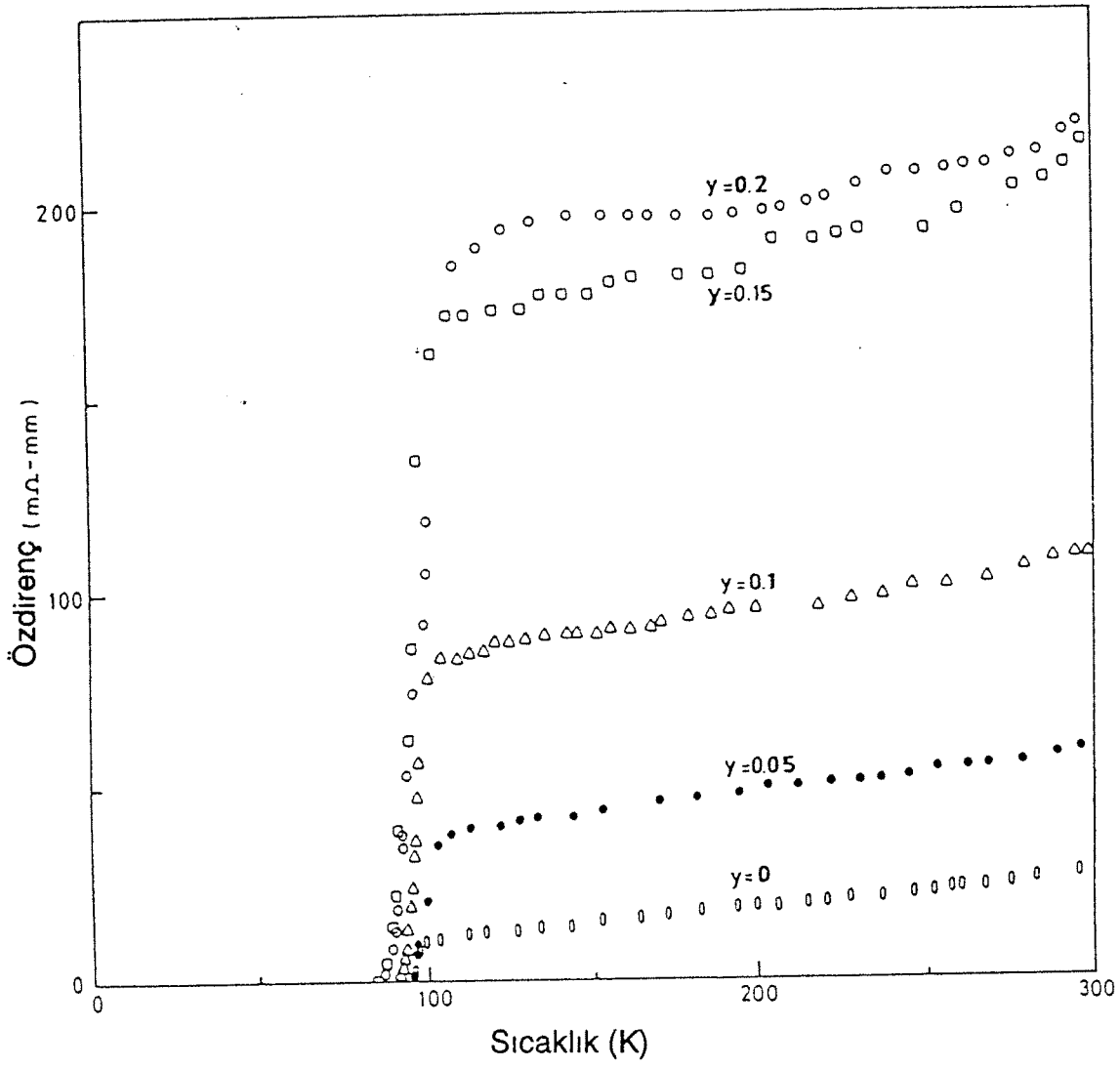
Şekil 3.15. Ni katkılı nümunelerin SEM mikroyapıları (x2000).

- a) $y = 0.05$
- b) $y = 0.10$
- c) $y = 0.15$
- d) $y = 0.20$

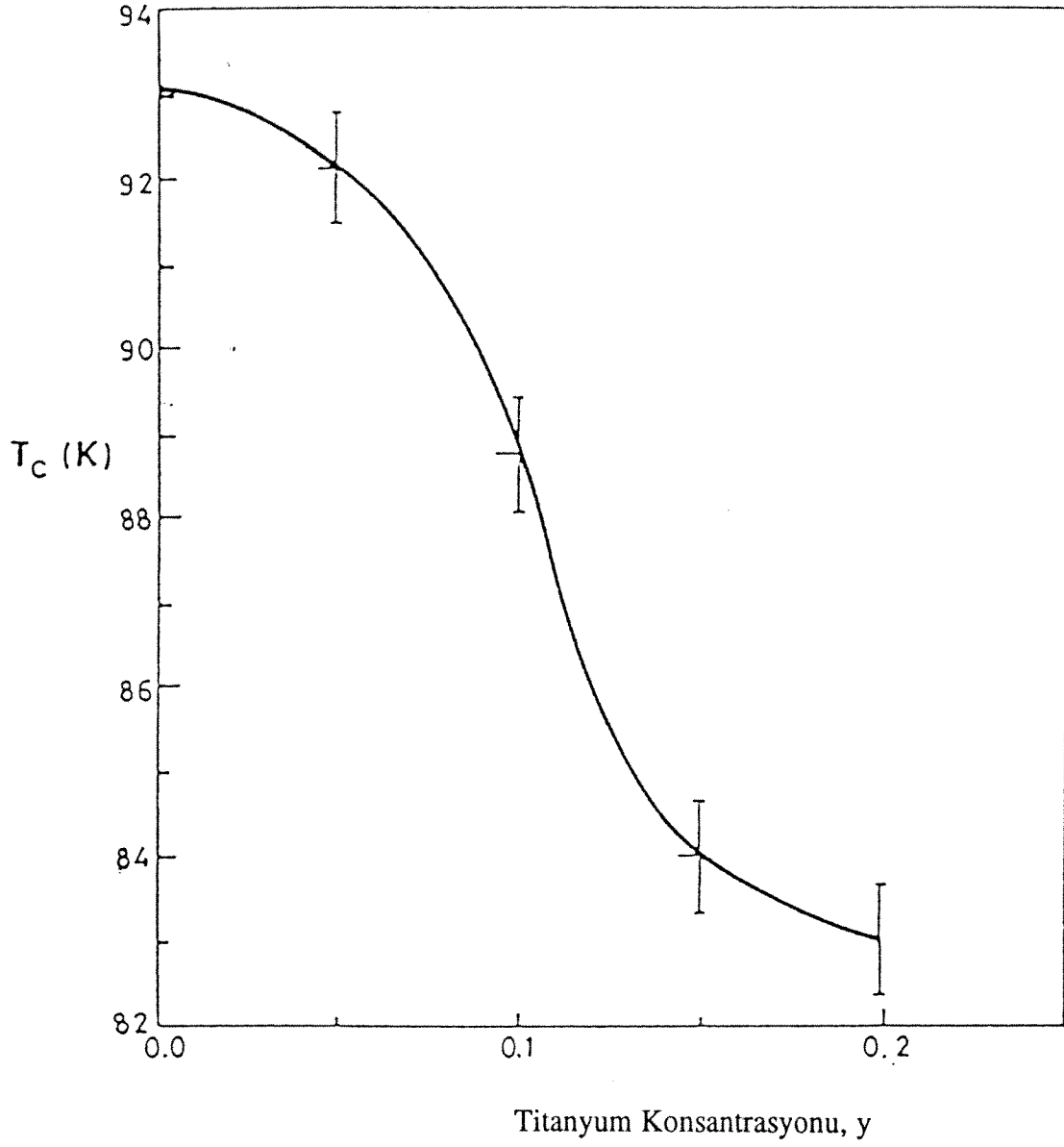


Şekil 3.16. Ni katlı nünunelerde EDS sonuçları

- a) $y = 0.05$ Ni, alan analizi, b) $y = 0.05$ Ni, nokta analizi,
c) $y = 0.10$ Ni, alan analizi, d) $y = 0.10$ Ni, nokta analizi.



Şekil 3.17. $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{3-y}\text{Ti}_y)\text{O}_{7-x}$ sisteminde özdirençin sıcaklığa göre değişimi.



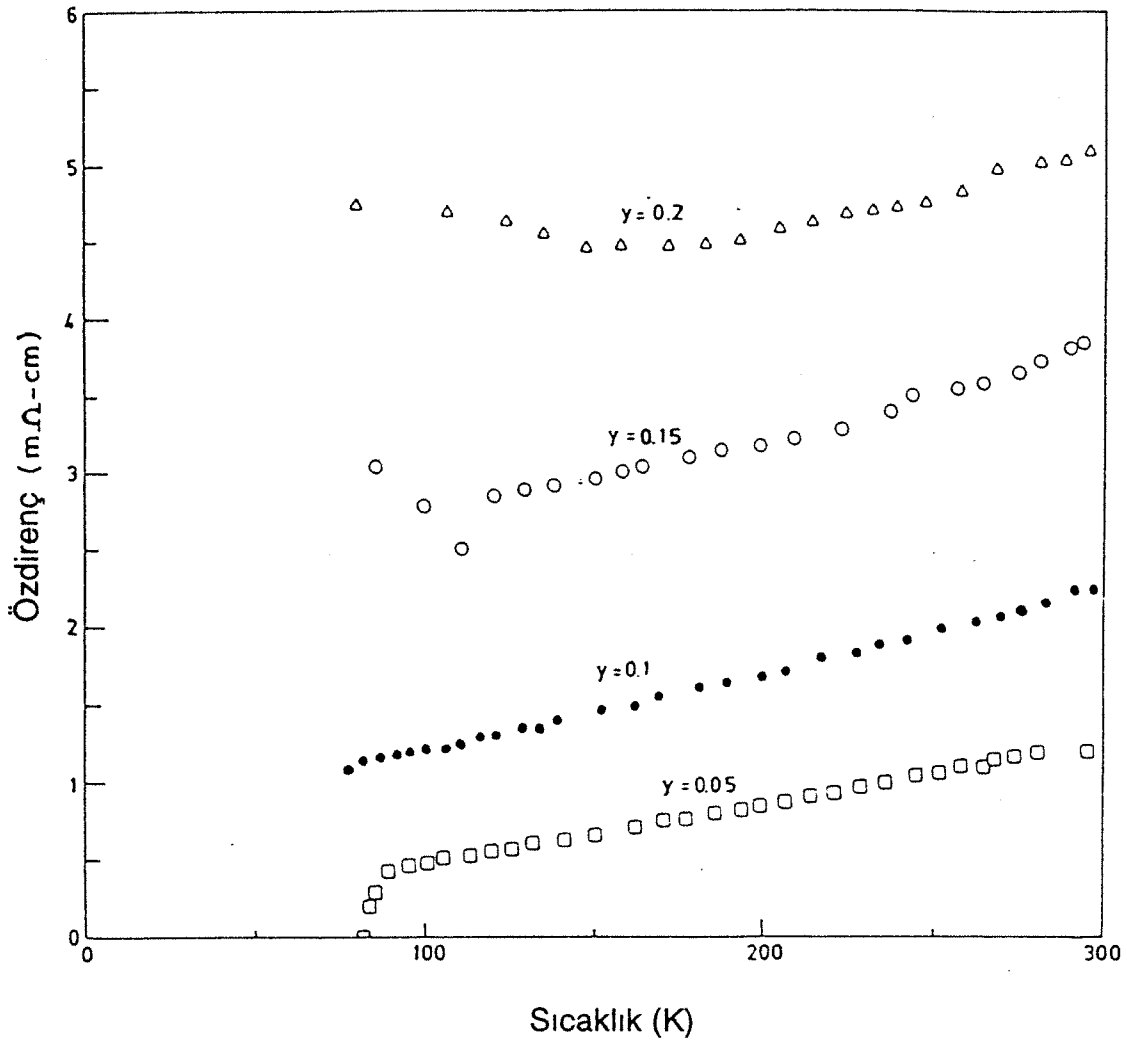
Şekil 3.18. Üstüniletken geçişim sıcaklığı olan T_c 'nin Ti miktarı ile değişimi.

3.6.4. Nikel Katkısının Fiziksel Özellikler Üzerine Olan Etkisi

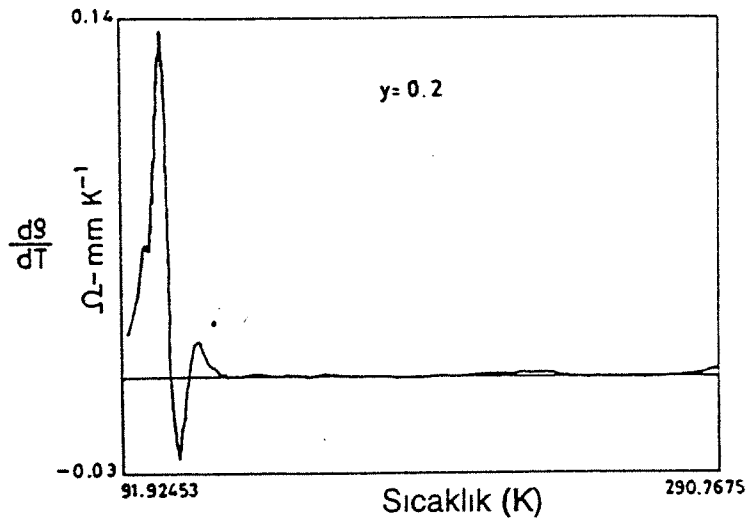
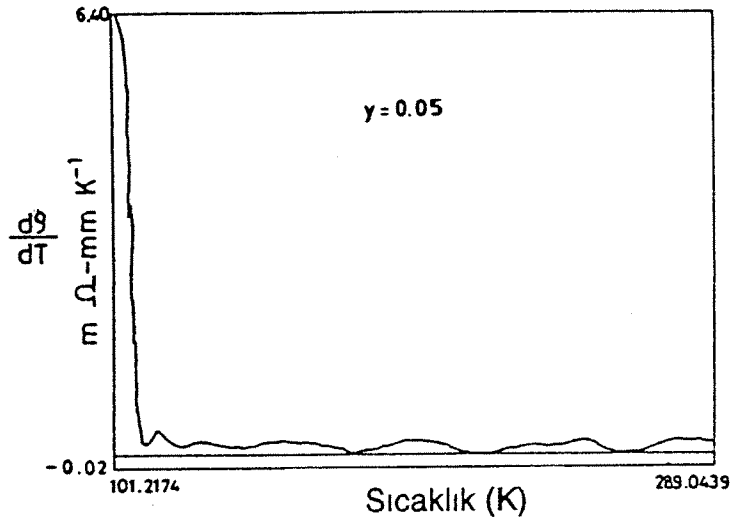
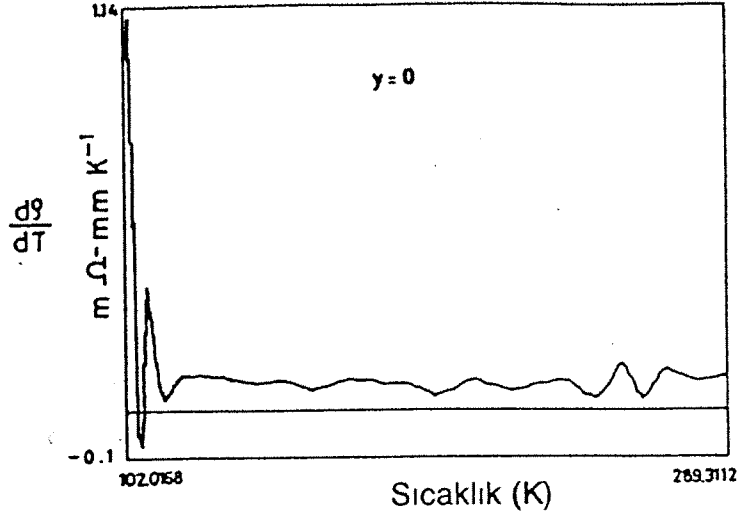
Şekil 3.19'da Ni katkılı nünunelerde yapılan özdirenç ölçümleri verilmektedir. Ölçümlerin yapıldığı 300-77 K aralığında sadece $y=0.05$ olan nünunede üstüniletkenlik tespit edilmiştir ($T_c=83$ K). Diğer nünunelerin üstüniletken sıcaklıklarını ancak sıvı helyum ile soğutularak 4 K'e inebilen sistemlerde ölçmek mümkündür. Yine de bu ölçümler üzerinde değerlendirmeler yapmak olasıdır. $y=0.05$ ve $y=0.10$ nünunelerinde metalik özdirenç davranışı gözlenmektedir. Bu davranış artan Ni değerleriyle ($y=0.15$ ve 0.20) bozulmakta olup, $y=0.15$ nünunesinde negatif özdirenç sıcaklık katsayısı (TCR) bölgesinde çok belirgin bir minimum görülmektedir. Muhtemelen bu bölgeden sonra üstüniletken geçişim literatürdeki örneklerde görüldüğü gibi gerçekleşecektir. $y=0.2$ nünunesinde ise 200K'e kadar metalik davranış gözlenirken, daha düşük sıcaklıklarda önce bir plato ve sonra da azalan sıcaklıkla birlikte özdirençte artış (150K - 77K arası) görülmektedir. Bu nedenle bu nünunede 300-77K aralığında bir metalik-yarıiletken (M/S) geçişi tespit edilmiştir.

Nikel katkılı nünunelerde üstüniletken geçişim sıcaklığının nikelde olan bu aşırı hassasiyeti manyetik etkilerle açıklanabilir. Bazı geçişim metallere katkılanıldığı sistemlerde de aynı durum gözlenebilmektedir. Nikel katkısında da lokalize edilmiş manyetik momentlerin BCS kuramına göre üstüniletkenliğin nedeni olan elektron çiftlerini bozduğu düşünülmektedir.

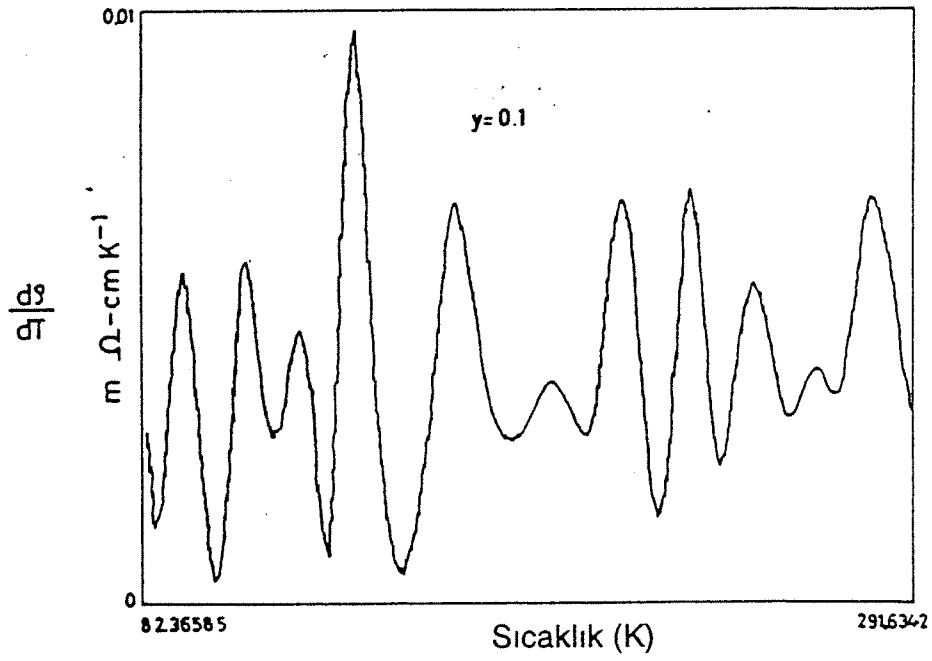
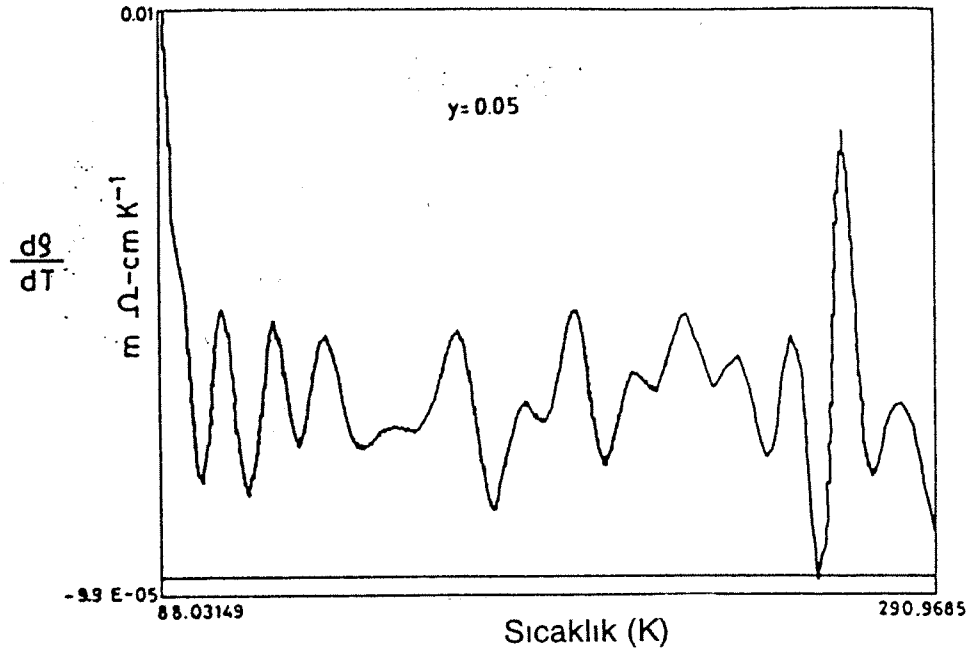
Şekil 3.20 ve 3.21'de Ti ve Ni katkılı nünunelerdeki $d\rho/dT$ vs. T eğrileri verilmektedir. Titanyumun çözünürlüğü sığırına yakın olduğundan bu eğrilerde bir farklılık görülmemekte, fakat Ni katkılı nünunelerde ilginç değerlendirmeler yapılabilmektedir. Ni katkısı $y=0.05$ ve 0.10 olan nünunelerde görülen düzensiz sapmalar, $y=0.15$ ve 0.20 nünunelerinde kaybolmakta ve negatif TCR bölgesi görülmektedir. Düşük Ni konsantrasyonlarında görülen iletkenlik mekanizması taşıyıcıların bazal düzlemdeki Cu-O zincirleri boyunca yayınıdır. Bu nünunelerde gözlenen düzensiz sapmalar (Şekil 3.21) kırılmamış Cu-O zincirleri arasında kalan Ni atomlarının gerinim alanlarının nedeni olduğu taşıyıcı saçılımından (carrier scattering) kaynaklanmaktadır. Fakat daha yüksek miktarlardaki Ni konsantrasyonlarında, taşıyıcıların kırılmış Cu-O zincirleri arasında lokalize olduğu düşünülmektedir. Bu nünunelerde iletkenlik mekanizması lokalize alanlar arasındaki sıçrama (hopping) olduğundan, Cu-O zincirleri içerisindeki yayılım iletkenliği (diffuse conduction) önemini kaybetmekte ve düzensiz sapmalar kaybolarak yerini negatif TCR bölgesine bırakmaktadır.



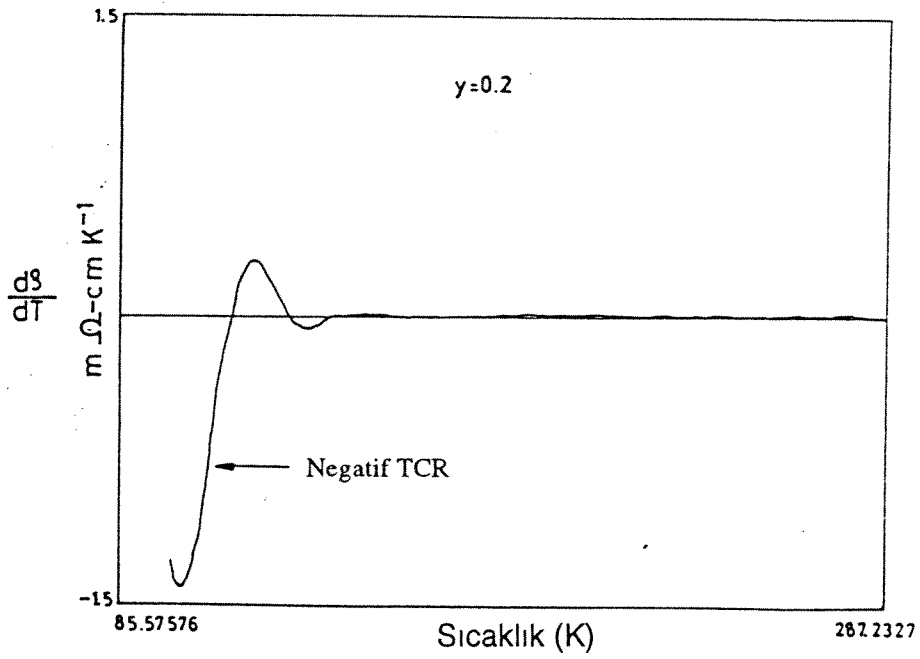
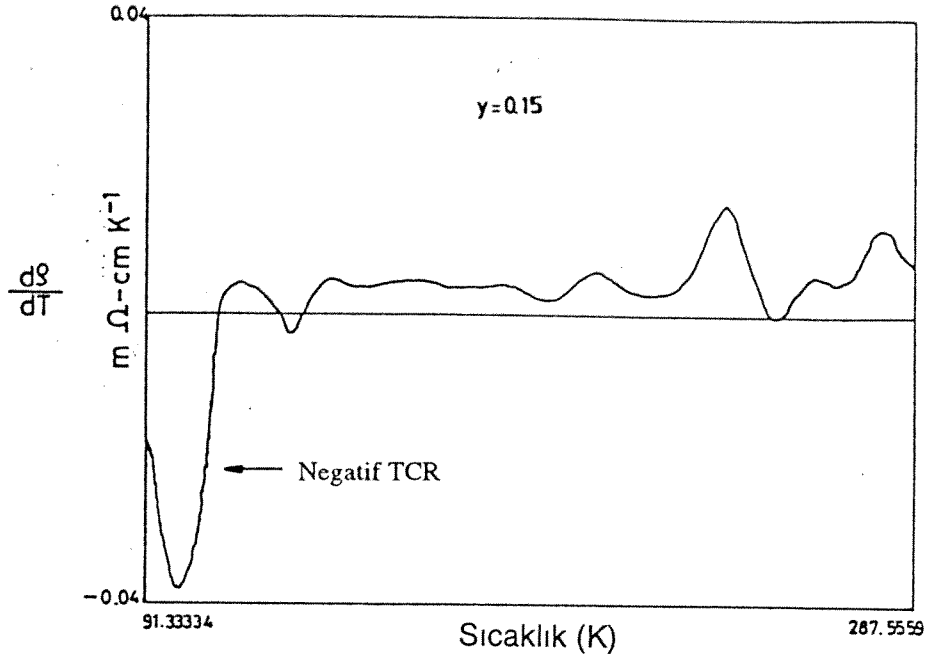
Şekil 3.19. $YBa_2(Cu_{3-y}Ni_y)O_{7-x}$ sisteminde özdirençin sıcaklığa göre değişimi.



Şekil 3.20. Ti katkılı nünunelerde dp/dT değerinin sıcaklığa bağımlılığı.



Şekil 3.21. Ni katkılı nünunelerde dp/dT değerinin sıcaklığa bağımlılığı.



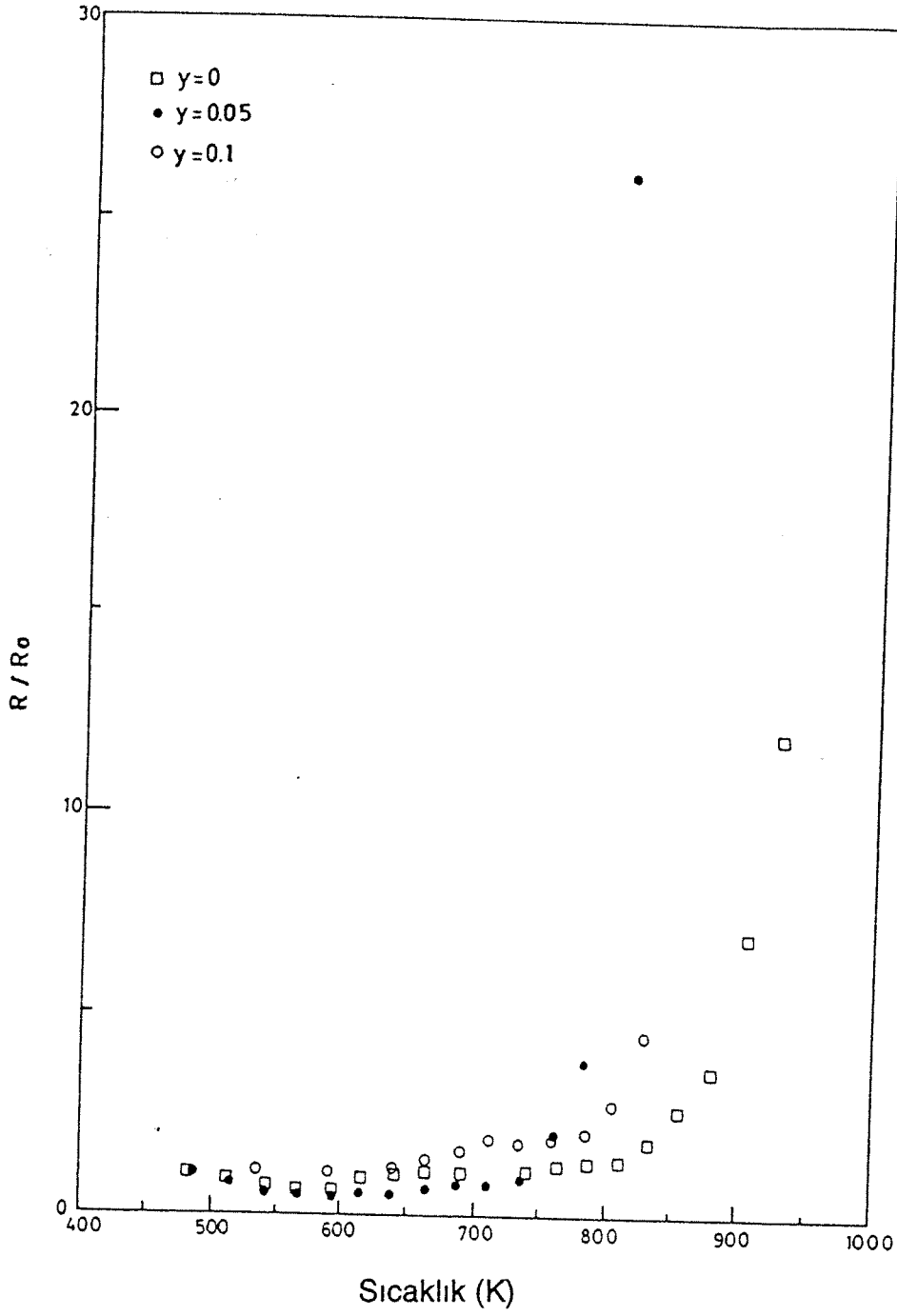
Şekil 3.21. (devamı). Ni katkılı nünunelerde $d\rho/dT$ değerinin sıcaklığa bağımlılığı.

3.7. Yüksek Sıcaklık Özdirenç Ölçümleri

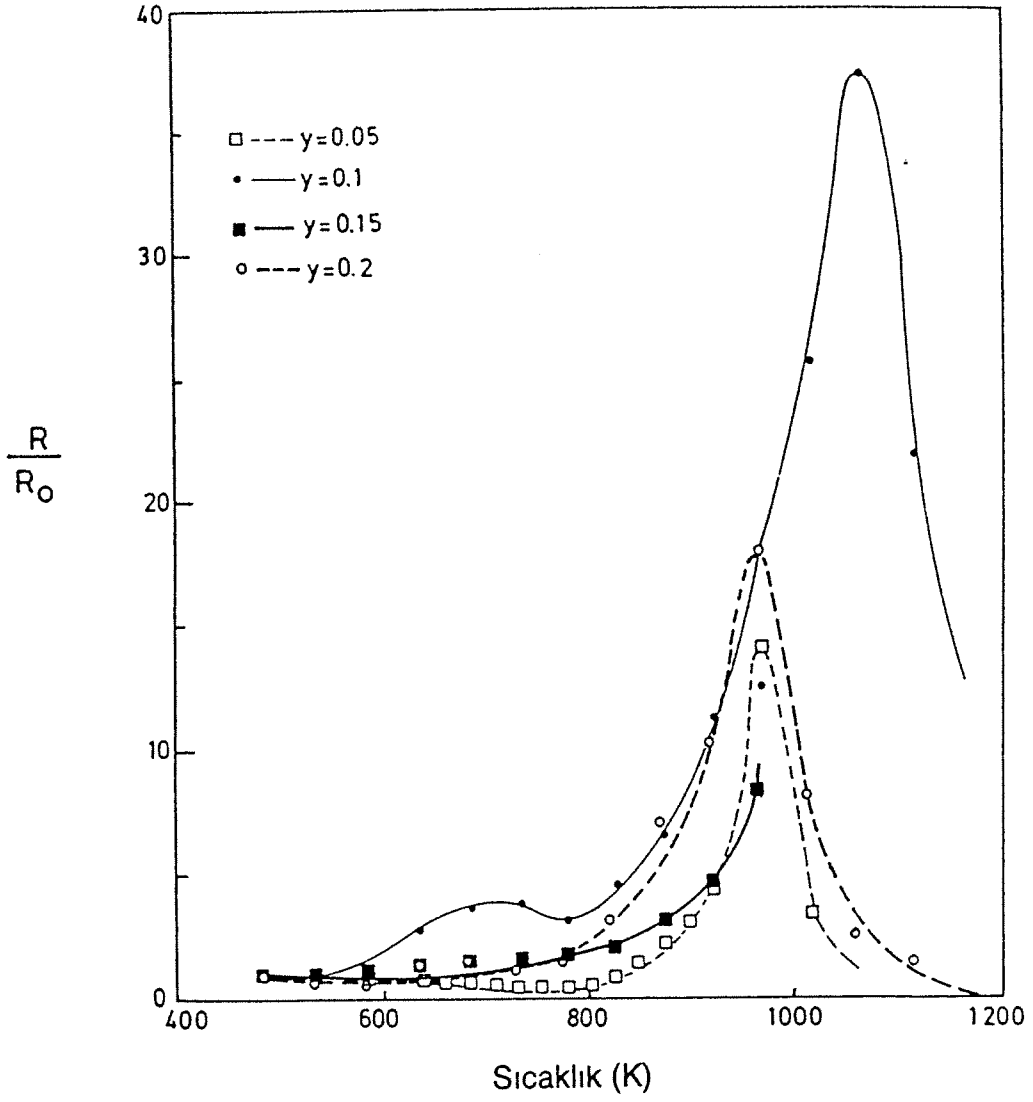
Şekil 3.22 ve 3.23'de Ti ve Ni katkılı nünunelerin yüksek sıcaklıklarda yapılan özdirenç ölçümlerinin neticeleri verilmektedir. Bu ölçümlerle ilgili deney düzeneği Bölüm 3.5.2'de tanıtılmıştı. Bu eğrilerde ortak olan davranış, kompozisyon ve oksijen kısmi basıncına bağlı olan belli bir sıcaklıkta (~800K) özdirencin birdenbire artmasıdır. Bu artışın bazal Cu-O zincirlerinden olan oksijen kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu varsayım ayrıca literatürde mevcut pozitron yokoluşu (positron annihilation) deneyleri ile de desteklenmektedir. Bunların neticesinde de Cu-O lineer zincirlerinin üstüniletken davranışı ortaya çıkaran iletkenlik mekanizmasında önemli bir rol oynadığı söylenebilir.

Bazal düzlemdeki Cu-O zincirlerinden olan oksijen kaybını ve iletkenlik mekanizmasını daha iyi irdeleyebilmek amacıyla yüksek sıcaklıkta TEM çalışmaları (Şekil 3.24 ve 3.25) yapılmış ve ortorombik-tetragonal faz değişimi incelenmiştir. Ayrıca Şekil 3.26 ve 3.27'de bu faz değişimini kanıtlayan $(1/R_0) dR/dT$ vs T eğrileri verilmektedir. Oksijen order-disorder değişimine eğrilerde bir ok ile işaret edilmiştir.

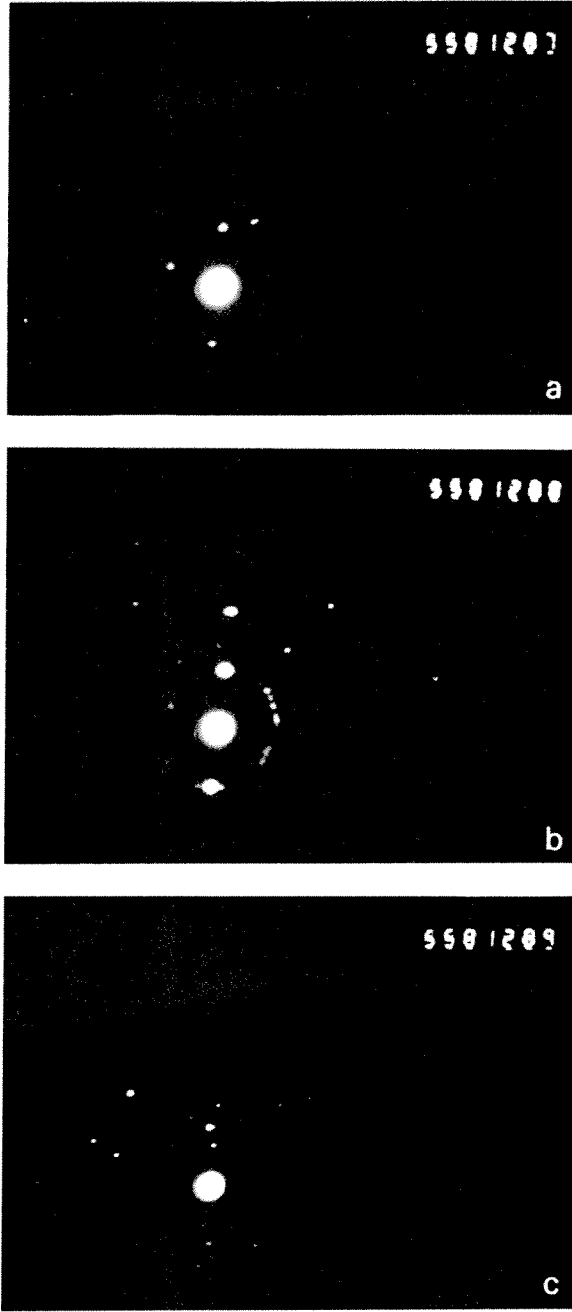
Bütün bu çalışmalar $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sisteminin üstüniletken olmasının yanında, uygun bir katyon katkısıyla oksijen sensörü olarak da uygulama alanı bulabileceğine işaret etmektedir.



Şekil 3.22. Ti katkılı nünunelerde 500 - 1000 K aralığında özdirencin sıcaklıkla değişimi.

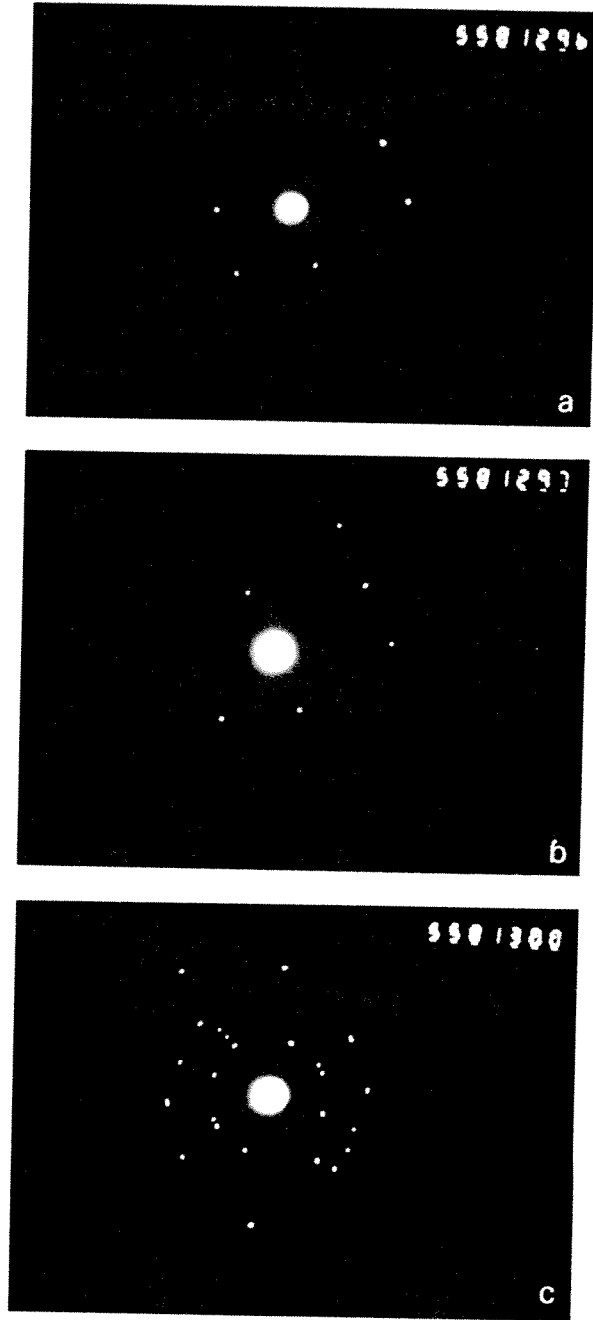


Şekil 3.23. Ni katkılı nünunelerde 500 - 1200 K aralığında öz direncin sıcaklıkla değışimi.

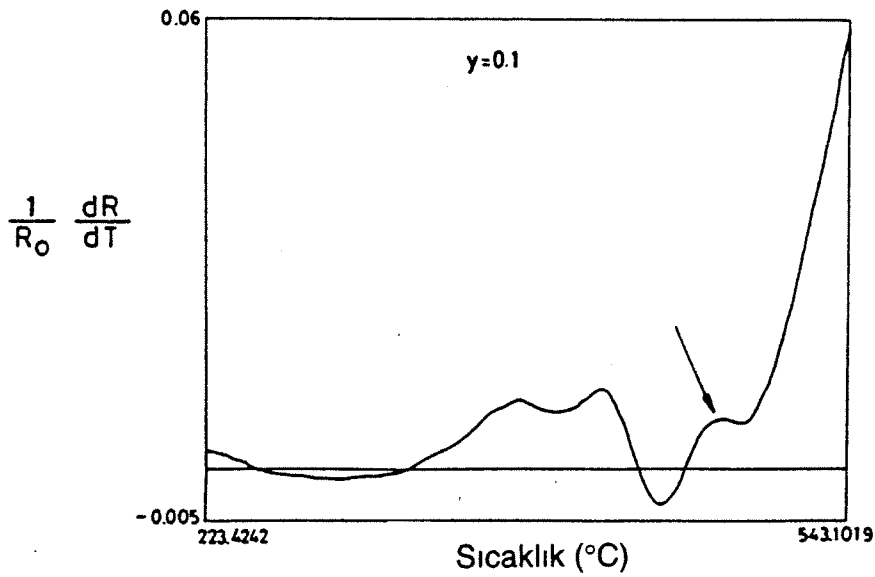
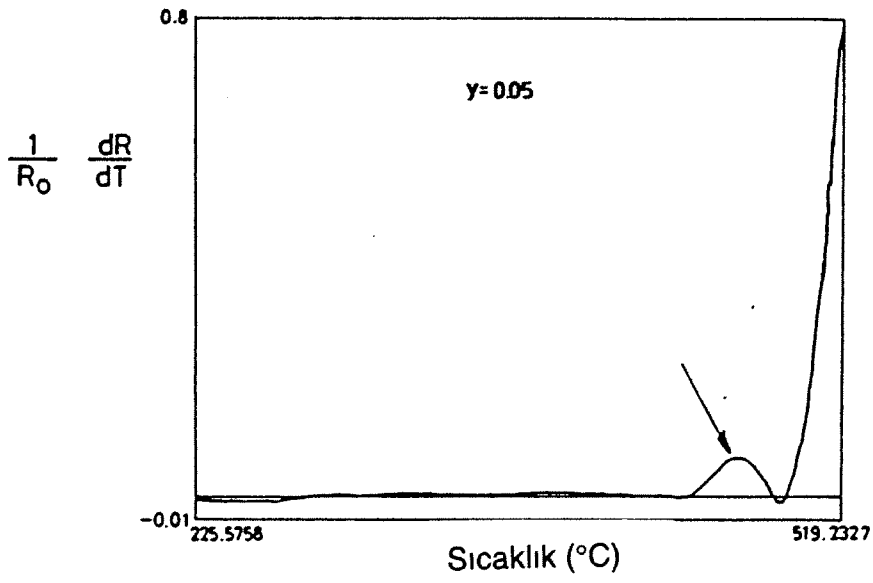
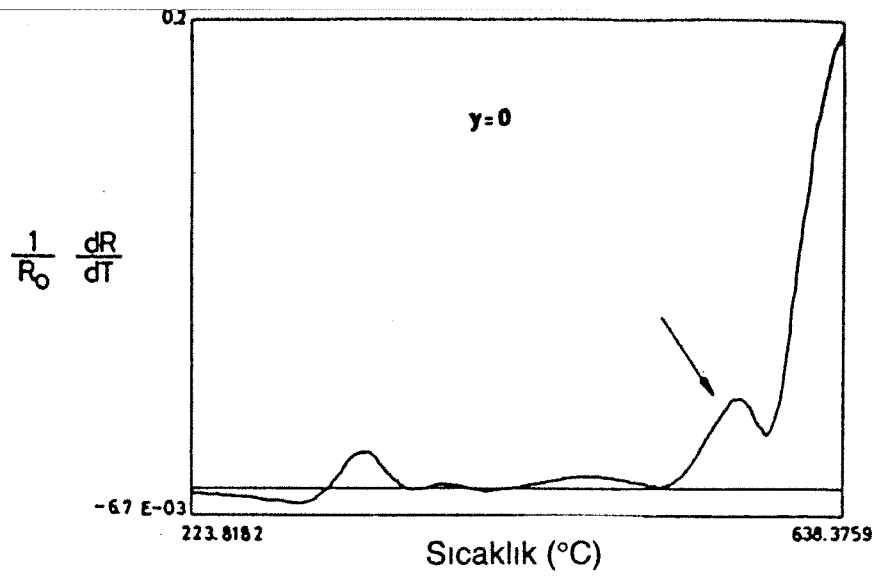


Şekil 3.24. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bileşiğinde elektron kırınımı çalışmaları.

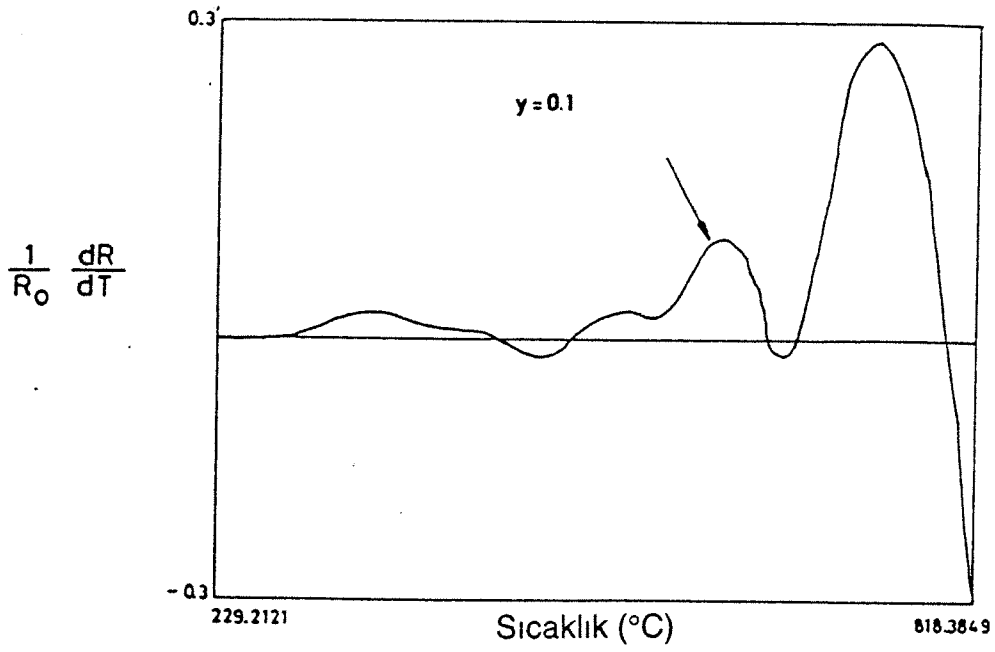
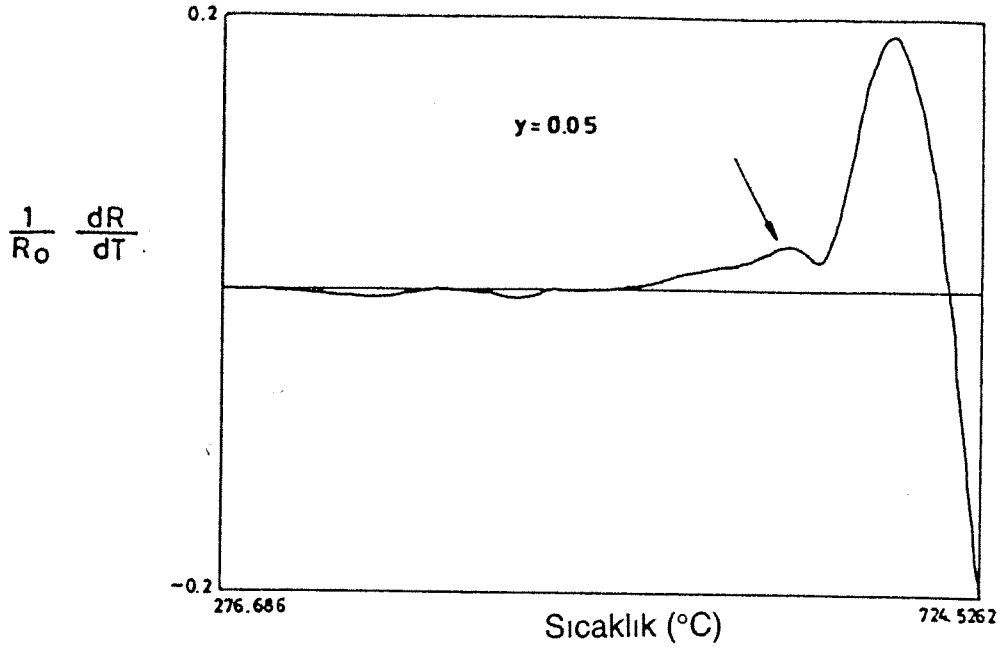
a) 600°C , ortorombik, b) 675°C , ortorombik, c) 710°C , tetragonal.



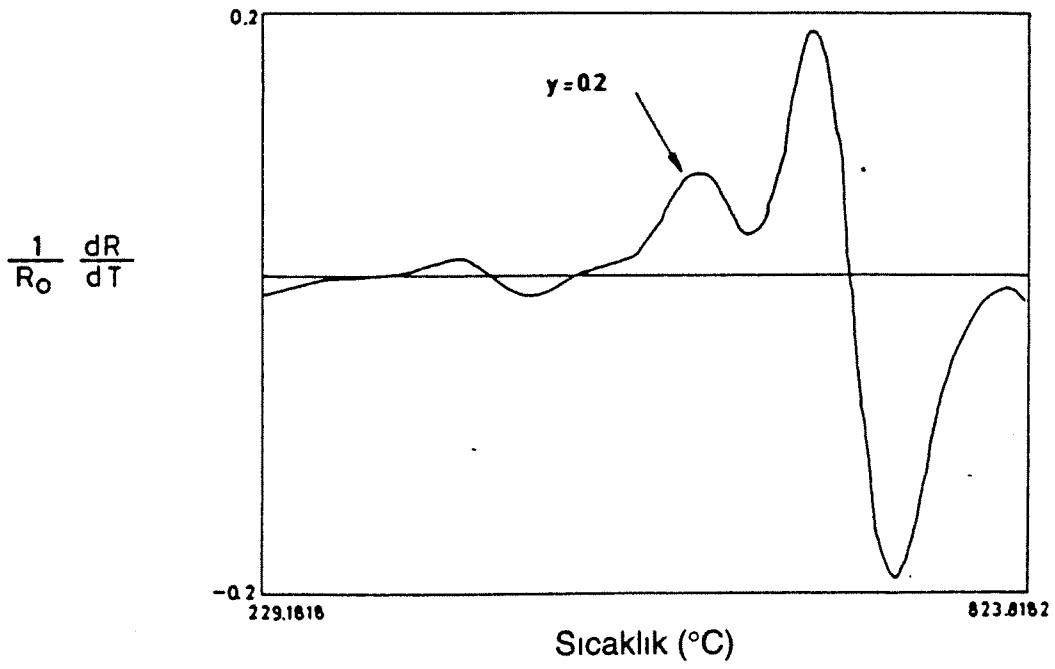
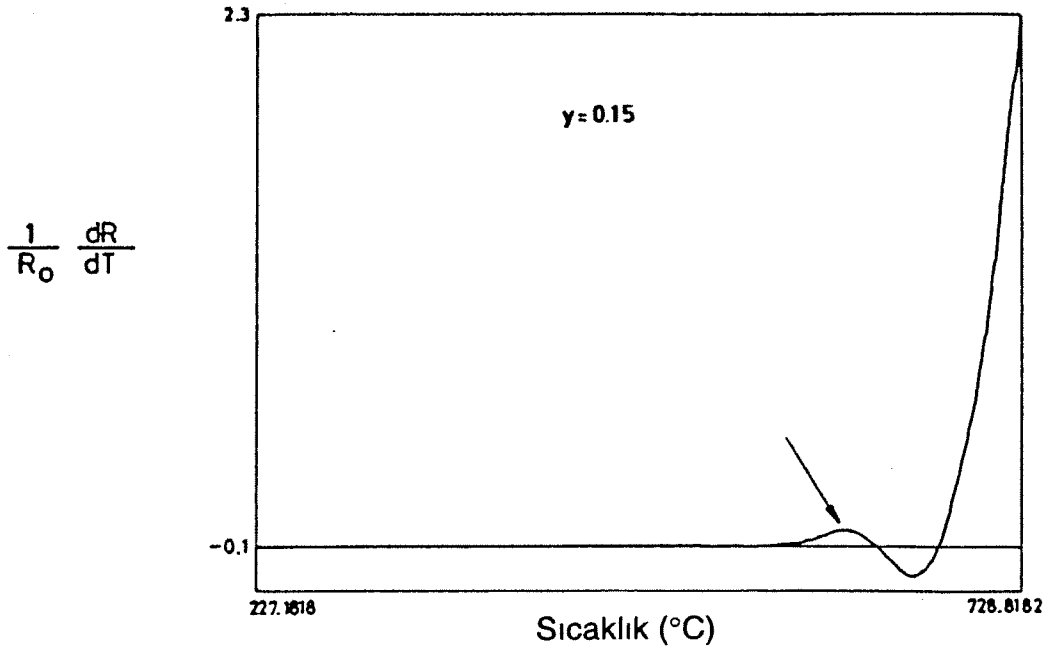
Şekil 3.25. $YBa_2(Cu_{3-y}Ti_y)O_{7-x}$ bileşiğinde elektron kırınımı çalışmaları ($y = 0.15$).
a) 455°C, ortorombik, b) 605°C, ortorombik, c) 660°C, tetragonal.



Şekil 3.26. Ti katkılı nünunelerde $(1/R_0) dR/dT$ değęerinin sıcaklıkla değışimi. Ok oksijen order - disorder değışimini işaret etmektedir.



Şekil 3.27. Ni katkılı nünunelerde $(1/R_0) dR/dT$ değęerinin sıcaklıkla değęişimi. Ok oksijen order - disorder değęişimini işaret etmektedir.



Şekil 3.27. (devamı). Ni katkılı nünunelerde $(1/R_0) dR/dT$ değęerinin sıcaklıkla değışimini. Ok oksijen order - disorder değışimini işaret etmektedir.

BÖLÜM IV

ÜSTÜNİLETKEN KALIN FİLM ÇALIŞMALARI

4.1. Y-Esaslı (YBa₂Cu₃O_{7-x}) Kalın Filmler

Üstüniletkenlerin çeşitli kalınlıklardaki filmler halinde elde edilmesindeki amaç, çok değişik uygulamalarda kullanılabilen şerit ve teyp elde edilmesinde ortaya çıkan bazı problemleri çalmaktır. Bu problemlerin başlıcaları şunlardır.

- Altlık seçimi
- Altlık-üstüniletken faz arayüzey reaksiyonları
- Film üretimi için seçilen başlangıç malzemeleri

Proje çerçevesinde yapılan çalışmalarda seçilen altlıklar şunlardır:

- α -Al₂O₃ (polikristal)
- Quartz (tek kristal)
- Silisyum (tek kristal)
- Ca₃(PO₄)₂ (polikristal)

Bu altlıklar üzerinde üstüniletken film elde etmek amacıyla kullanılan başlangıç malzemeleri de aşağıda verilmektedir.

- Y₂O₃, BaCO₃, CuCO₃·Cu(OH)₂
- Y₂O₃, BaO, CuO (BaO, BaCO₃ kalsine edilerek elde edilmiştir).
- 860°C'de 16 saat süreyle kalsine edilmiş Y₂O₃, BaCO₃, CuCO₃·Cu(OH)₂
- Üstüniletken peletlerin öğütülmesiyle elde edilen tozlar

Tüm filmler 99.999 % Y₂O₃, 99 % BaCO₃ ve 99.9 % CuCO₃·Cu(OH)₂ kullanılarak elde edilmişlerdir. Tozlar yüksek saflıktaki aseton içerisinde agat havan kullanılarak 1 saat süreyle karıştırılmışlardır. Daha sonra bu tozlar 60 % sitrik asit, 40 % etilen glikol, damıtık su ve bileşenlerin çökmesini kontrol etmek amacıyla bir kaç damla etilendiamin içeren organik bir sıvı çözeltisine eklenmişlerdir. Bu organik çözeltinin bileşimi çeşitli denemelerden sonra elde edilmiştir. Bu çözelti 80 - 120°C'de 5-6 saat

müddetle sürekli karıştırılarak kısıkaçlama (chelation) işleminin hızlanması sağlanmıştır. Kullanılan üretim yöntemi (modifiye edilmiş Pechini yöntemi) Şekil 4.1.'de verilmektedir.

Kaplama işleminden önce tüm altlıklar 120°C civarında ısıtılmışlar ve kalınlıkları 5-30 µm arasında değişen filmler fırça ile altlıklar üzerine sürülerek elde edilmişlerdir. Her bir kaplama işleminden sonra filmler 120°C'de kurutulmuşlar ve istenen kalınlık elde edildikten sonra organik maddelerin dışarı atılabilmesi amacıyla 500°C'de ısıtılmışlardır. Daha sonra yapılan işlemler ise üstüniletken fazı oluşturan ortorombik yapının elde edilebilmesini amaçlayan aşağıdaki işlemlerdir.

- 830°C, 20 saat ilk işlem,
- 910°C, 26 saat sinterleme işlemi,
- 435°C, 20 saat süreyle oksijen ısıtma işlemi.

Tüm filmler oda sıcaklığına kadar fırında soğutulmuşlardır.

Elde edilen bütün filmlerde XRD, SEM ve öz direnç çalışmaları yapılmıştır.

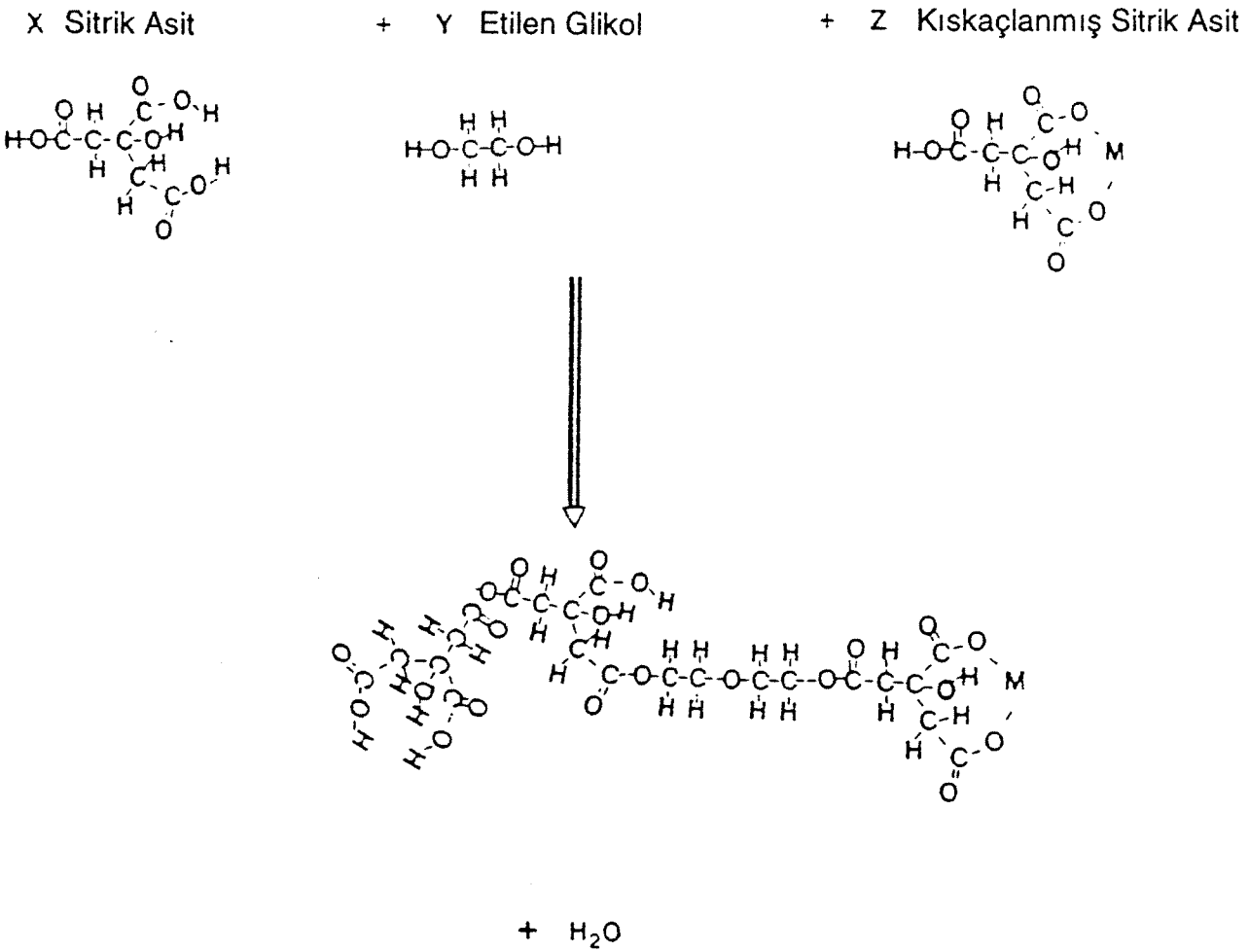
Tablo 4.1'de literatürden alınan Y-esaslı kalın film çalışmalarının neticeleri verilmektedir.

4.1.1. Y₂O₃, BaCO₃ ve CuCO₃-Cu(OH)₂ Kullanılarak α-Al₂O₃ Üzerinde Elde Edilen Kalın Filmler

Y₂O₃, BaCO₃ ve CuCO₃-Cu(OH)₂ başlangıç malzemeleri ile α-Al₂O₃ üzerinde üretilen filmlerin 4-nokta yöntemi ile tesbit edilen öz direnç eğrisi Şekil 4.2.'de verilmektedir. Bu filmde üstüniletkenlik geçişi 95 K'de başlamakta ve 77.5 K'de filmin öz direnci tamamen kaybolmaktadır. Elde edilen yüksek geçişim sıcaklığı ve dar geçişim karakteristiği film elemanları ile altlık arasındaki tepkimenin az olduğunu ortaya koymaktadır.

SEM çalışmaları α-Al₂O₃ üzerindeki Y-Ba-Cu-O filmlerin yüzeylerinin oldukça düzgün olduğunu ve çatlaklar içermediğini göstermektedir (Şekil 4.3). Siyah renkte olan bu filmler altlıkla çok iyi yapışkanlık göstermektedirler. Şekil 4.3'te görülen filmlerin EDX yöntemi ile elde edilen element dağılımı spektrumları Şekil 4.4'te verilmektedir. Bu spektrumlarında gösterdiği gibi filmlerde arayüzey tepkimeleri neticesinde bazı ikincil fazlar ortaya çıkmakta ve element dağılımı homojenlikten uzaklaşmaktadır. Şekil 4.3.c'de görüldüğü üzere altlıktan gelen Al tepesi öne

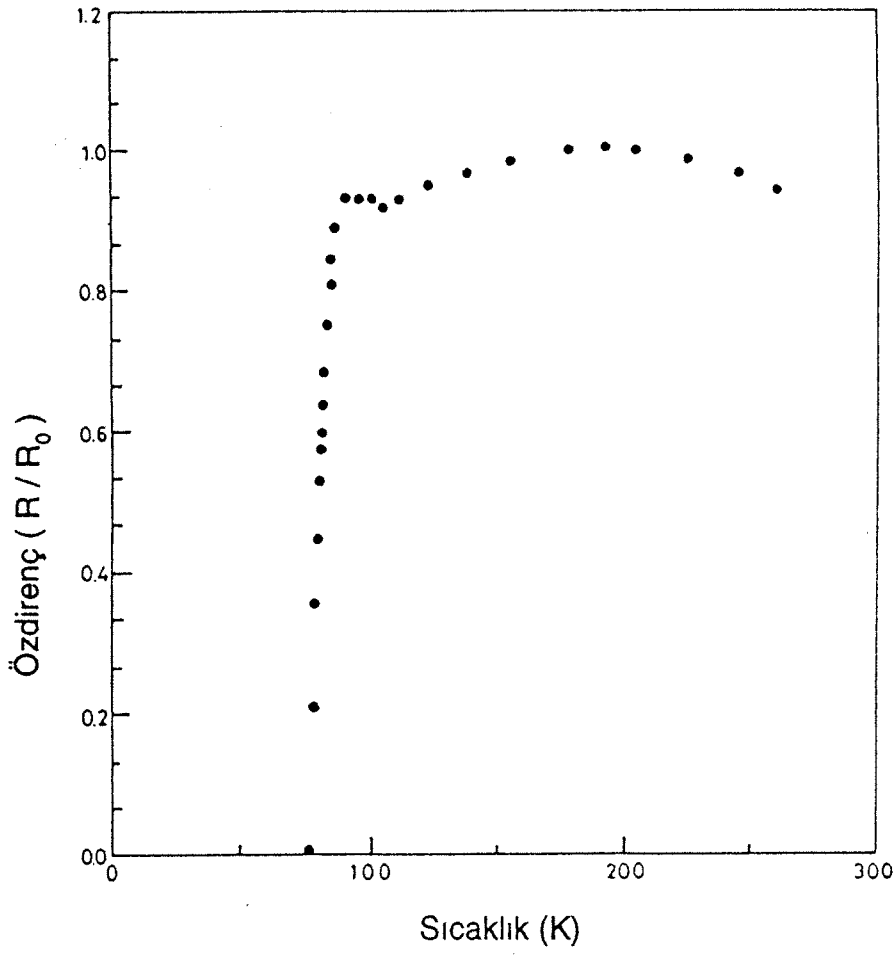
çıkarmakta ve yitriyumun altlığı olan yayınımindan dolayı Y tepesi önemli ölçüde azalmaktadır.



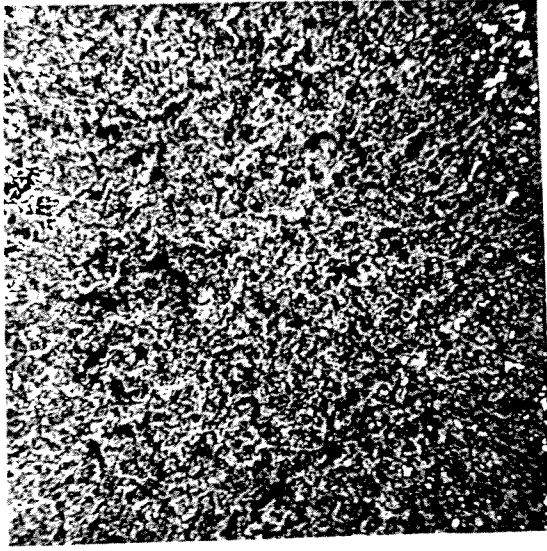
Şekil 4.1. Pechini yöntemi.

Tablo 4.1. Literatürden alınan Y- esaslı kalın film çalışmalarının sonuçları.

Aldık	Kaplama Yöntemi	Tc (Onset) (K)	Tc (Offset) (K)	Yapışkanlık	Kaynak
Al ₂ O ₃	Screen Printing	Yalıtkan	-	-	Koinuma, 1990
Al ₂ O ₃	Screen Printing	96	66	Mükemmel	Bansal, 1988
Al ₂ O ₃	Boyama	92	88	Çok iyi	Dabrowski, 1989
Al ₂ O ₃	Spray Kaplama	Yaniletken	-	-	Kula, 1988
Safir	Screen Printing	-	43-57	-	Tabuchi, 1988
Safir	Spin Kaplama	90	79	-	May, 1992
SrTiO ₃	Daldırma	90	75	Mükemmel	Hirano, 1990
SrTiO ₃	Spin Kaplama	90	77	-	Dwir, 1989
MgO	Boyama	92	40	İyi	Dabrowski, 1989
MgO	Screen Printing	-	43	-	Tabuchi, 1988
MgO	Spray Pirolizi	-	67	-	Golden, 1990
MgO	Spray Kaplama	85	78	-	Kula, 1988
YSZ	Screen Printing	92	77	-	Bailey, 1991
YSZ	Screen Printing	90	85	-	Bailey, 1991
YSZ	Spray Kaplama	93	91	İyi	Kula, 1988
YSZ	Screen Printing	-	63	-	Tabuchi, 1988
YSZ	Screen Printing	95	72	Orta	Koinuma, 1990
GSZ	Spray Kaplama	73	63	-	Kula, 1988
Silikon	Spin Kaplama	Yalıtkan	-	-	May, 1992
Silikon (ZrO ₂)	Aerosol Spray Kaplama	95	75	-	Kitagawa, 1991
Silikon (ZrO ₂)	Screen Printing	-	85	-	Migliuolo, 1994
Kuartz	Screen Printing	Yalıtkan	-	-	Koinuma, 1990
BeO	Boyama	92	88	Mükemmel	Koinuma, 1990
Spinel	Screen Printing	94	81	Mükemmel	Dabrowski, 1989
Ni-Al-Ti	Screen Printing	95	77	Mükemmel	Bansal, 1988
Ba-Ti	Screen Printing	Yalıtkan	-	-	Bansal, 1988
LiNbO ₃	Spray Pirolizi	94	75	-	Bansal, 1988

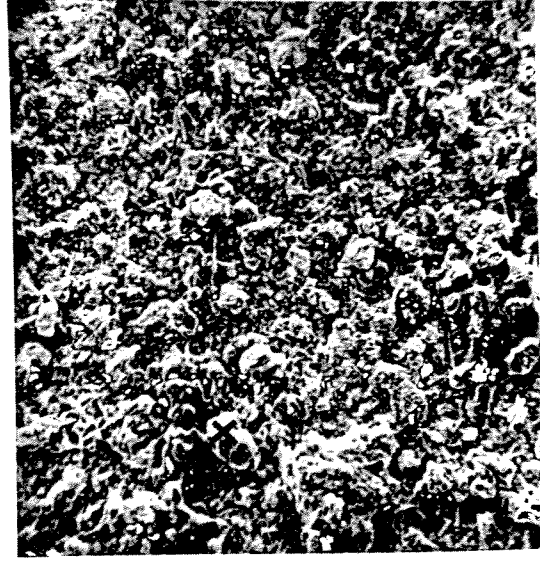


Şekil 4.2. Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin özdirenç karakteristiği.



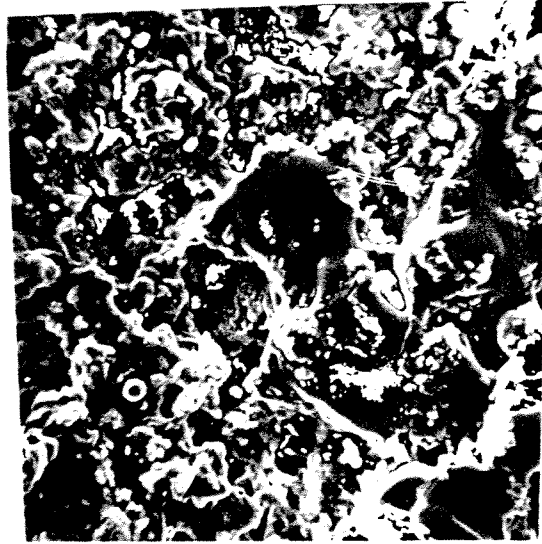
(a)

50 μm



(b)

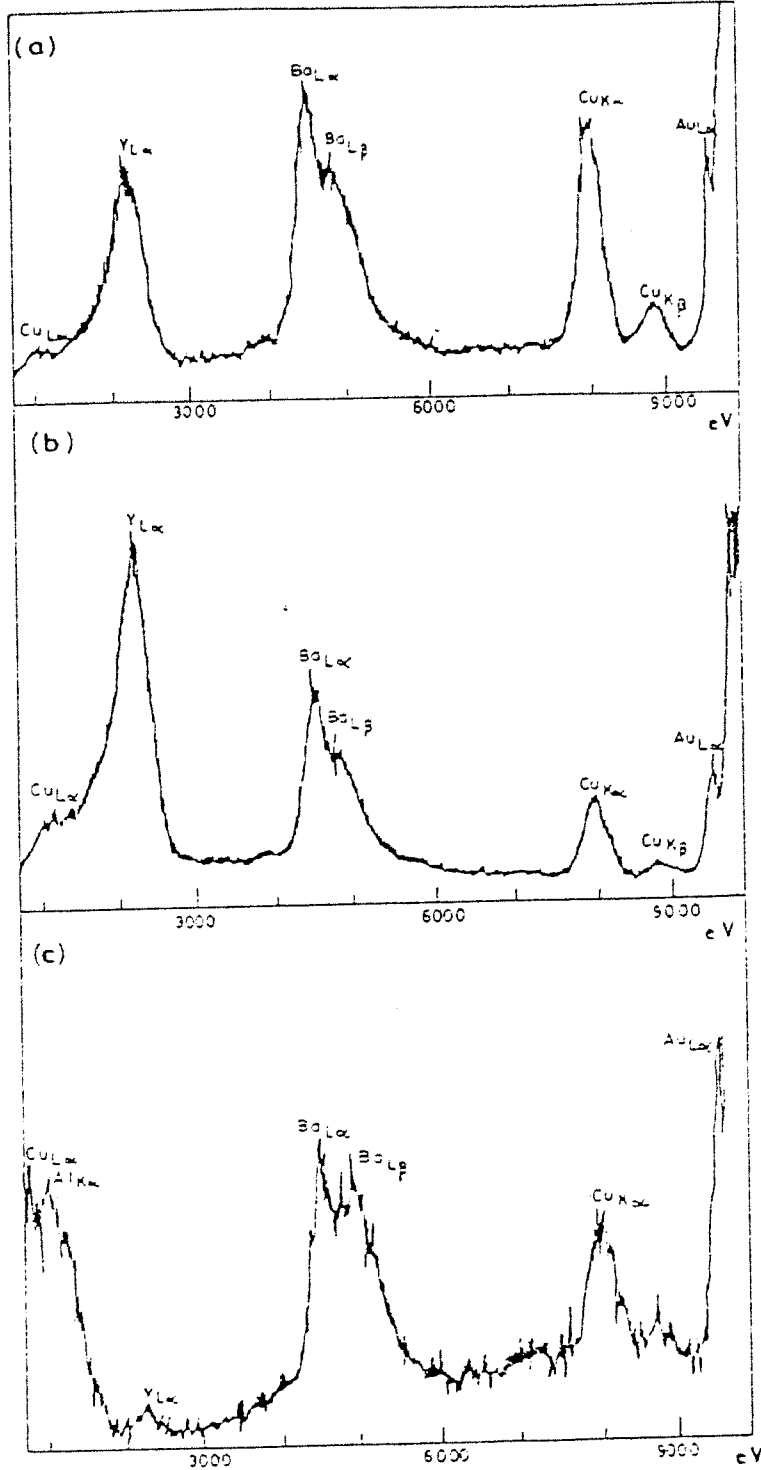
25 μm



(c)

5 μm

Şekil 4.3. Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin SEM görüntüleri.



Enerji

Şekil 4.4. Şekil 4.3'te görülen nünunenin EDX analiz sonuçları.

- a) Alan analizi spektrumu,
- b) Şekil 4.3.b'de işaretli (x) noktadan alınan nokta analizi neticesi,
- c) Filmin alt bölgelerinden alınan analiz neticesi.

Şekil 4.5'te verilen XRD spektrumu üstüniletken faz olan ortorombik fazın yanında $BaCO_4$, $\alpha-Al_2O_3$ ve bazı belirsiz fazları da içermektedir. $BaCO_4$ fazının muhtemelen başlangıç malzemesi olan baryum karbonattan kaynaklandığı düşünülmektedir. Baryum karbonat kalın film eldesinde kullanılan sinterleme sıcaklıklarında dahi - az miktarda da olsa - bulunabilmektedir. Daha yüksek sinterleme sıcaklıkları ise film elemanları ile altlık arasındaki tepkimelerin artmasına neden olmaktadır. $900^\circ C$ 'nin üzerindeki sinterleme sıcaklıklarında oluşan büyük tane boyutu nedeniyle üstüniletken geçişiminin geniş bir sıcaklık aralığında olduğu, $900^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda ise sistemde $BaCO_3$ ve $BaCO_4$ gibi fazların bulunduğu görülmektedir (Dabrowski, 1989).

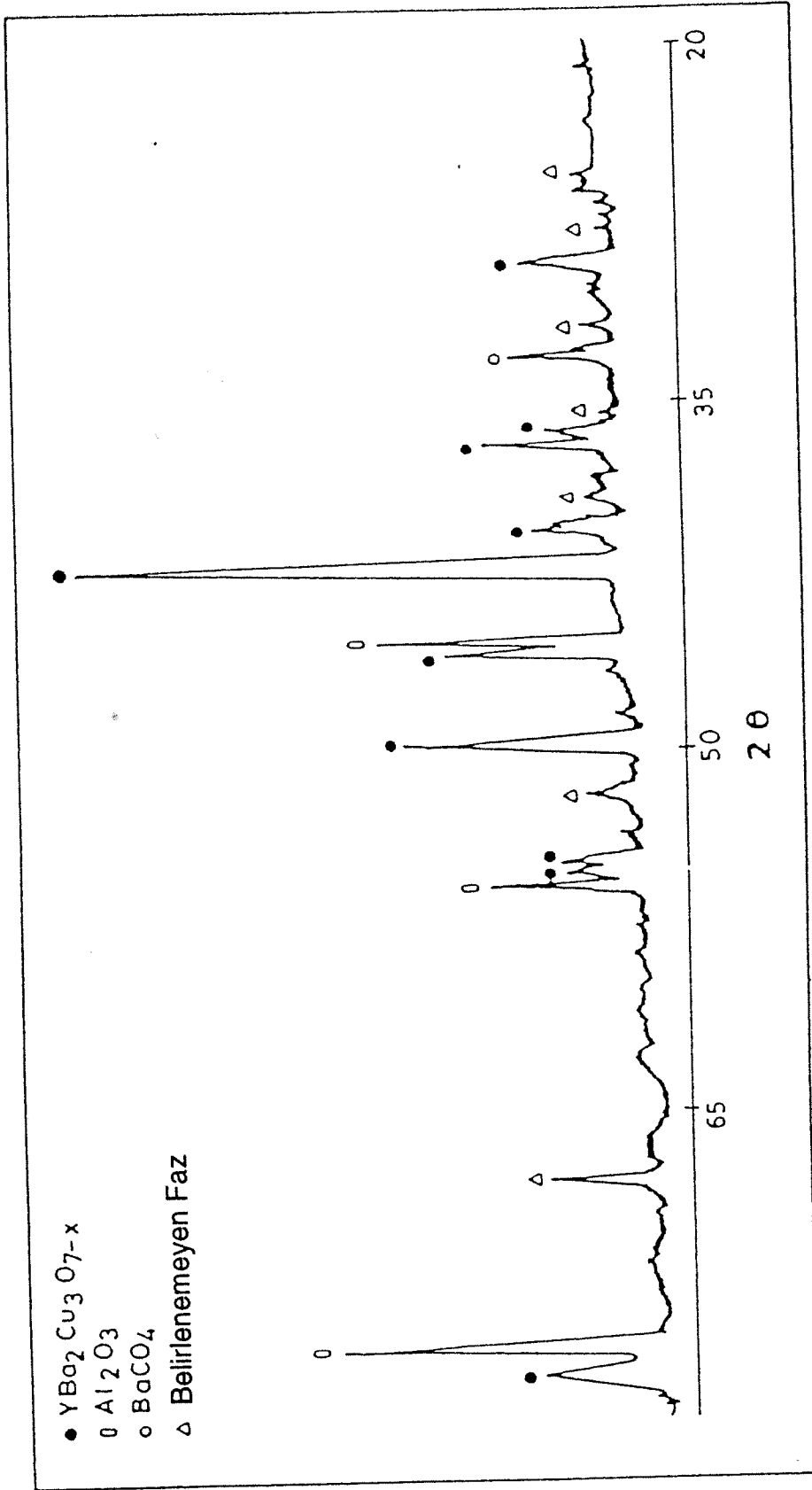
4.1.2. Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ Kullanılarak Quartz Üzerinde Elde Edilen Kalın Filmler

Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak quartz üzerinde elde edilen filmler oda sıcaklığı ile üstüniletken geçişimin başladığı sıcaklık olan 91 K arasında yarıiletken davranış göstermektedirler (Şekil 4.6). 91 K'de başlayan geçişim yaklaşık olarak 77 K'de sona ermektedir. Filmde görülen yarıiletken davranış altlık-film arayüzeyindeki tepkimelerin neticesinde oluşan ikincil fazların tane sınırlarında çökmesine bağlanmaktadır. Bu tür çalışmaların bazılarında ise filmlerde yalıtkan davranış dahi gözlemlenmiştir (Koinuma, 1990).

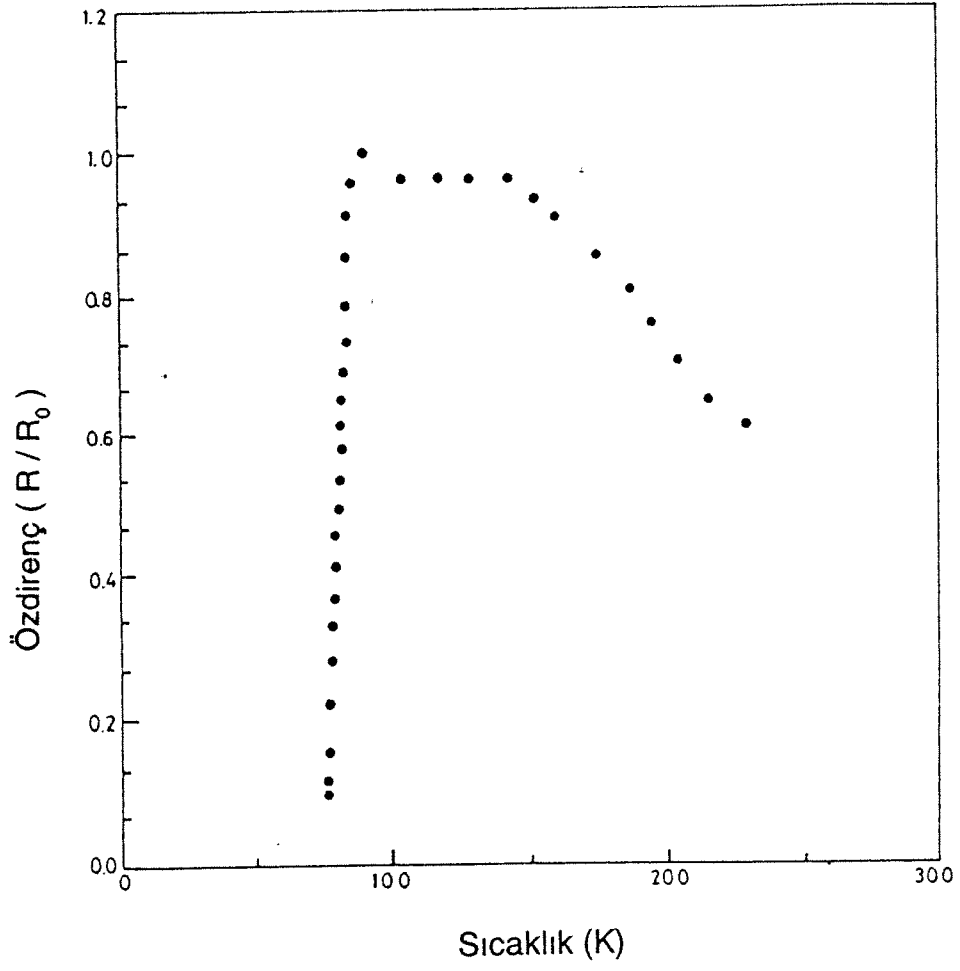
Şekil 4.7'de görülen film yüzeyleri değişik morfolojiler içermekte ve uniform olmayan bir tane boyutu göstermektedir. Filmlerde çatlaklar görülmemesine rağmen, gözenekli oldukları anlaşılmaktadır.

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi Ba ve Cu altlık ile yüksek oranda tepkimeye girmektedir. Baryum ve bakır altlığa doğru yayılmakta, fakat silisyum atomlarının aynı oranda filme doğru yayılmadığı anlaşılmaktadır.

Şekil 4.9'da verilen XRD spektrumu ise üstüniletken faz olan ortorombik fazın yanında SiO_2 ve bazı belirsiz fazları da içermektedir. Filmler genelde siyah renkte olmakla birlikte, kenarlarda ince filmlerde görülen yeşil renkteki tetragonal fazdan kaynaklanan yeşilimsi renkler de görülmektedir (Dabrowski, 1989).



Şekil 4.5. Y_2O_3 , BaCO_3 ve $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ kullanılarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerinde elde edilen filmin XRD spektrumu.



Şekil 4.6. Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak quartz üzerinde elde edilen filmin özdirenç - sıcaklık karakteristiği.



(a)

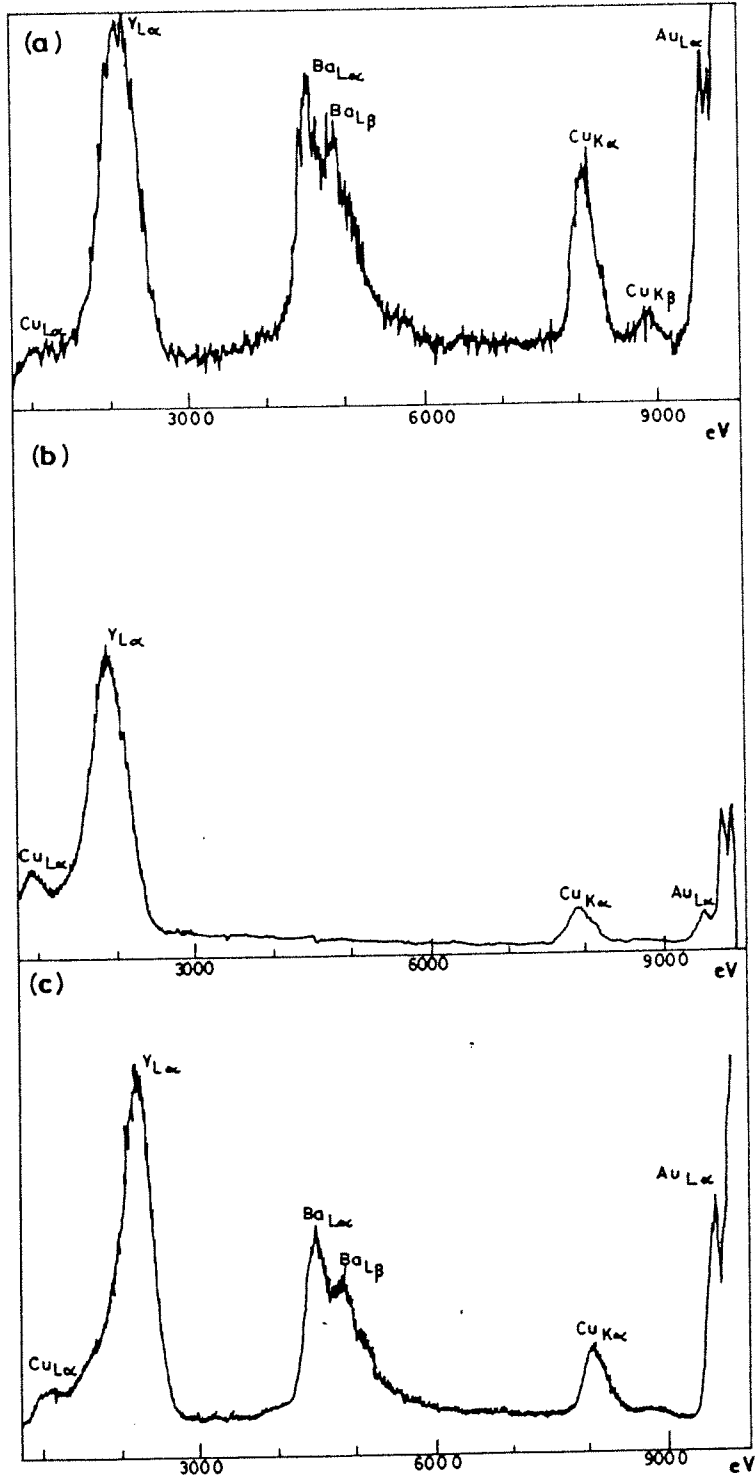
25 μm



(b)

5 μm

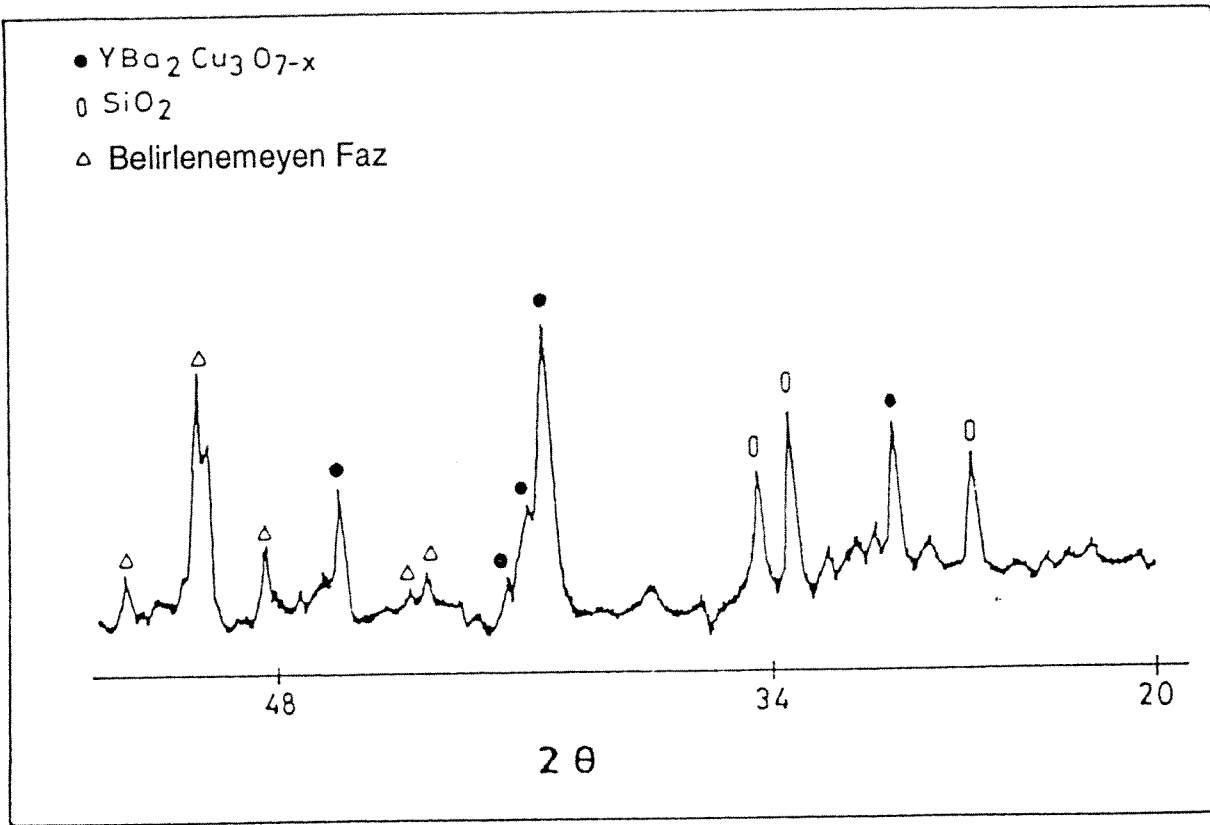
Şekil 4.7. Y_2O_3 , BaCO_3 ve $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ kullanılarak quartz üzerinde elde edilen filmin SEM görüntüleri.



Enerji

Şekil 4.8. Şekil 4.7'de görülen nümunenin EDX analiz sonuçları.

- Alan analizi spektrumu,
- Şekil 4.7.b'de işaretli (x) taneden alınan nokta analizi neticesi,
- Şekil 4.7.b'de işaretli (y) bölgeden alınan analiz neticesi.



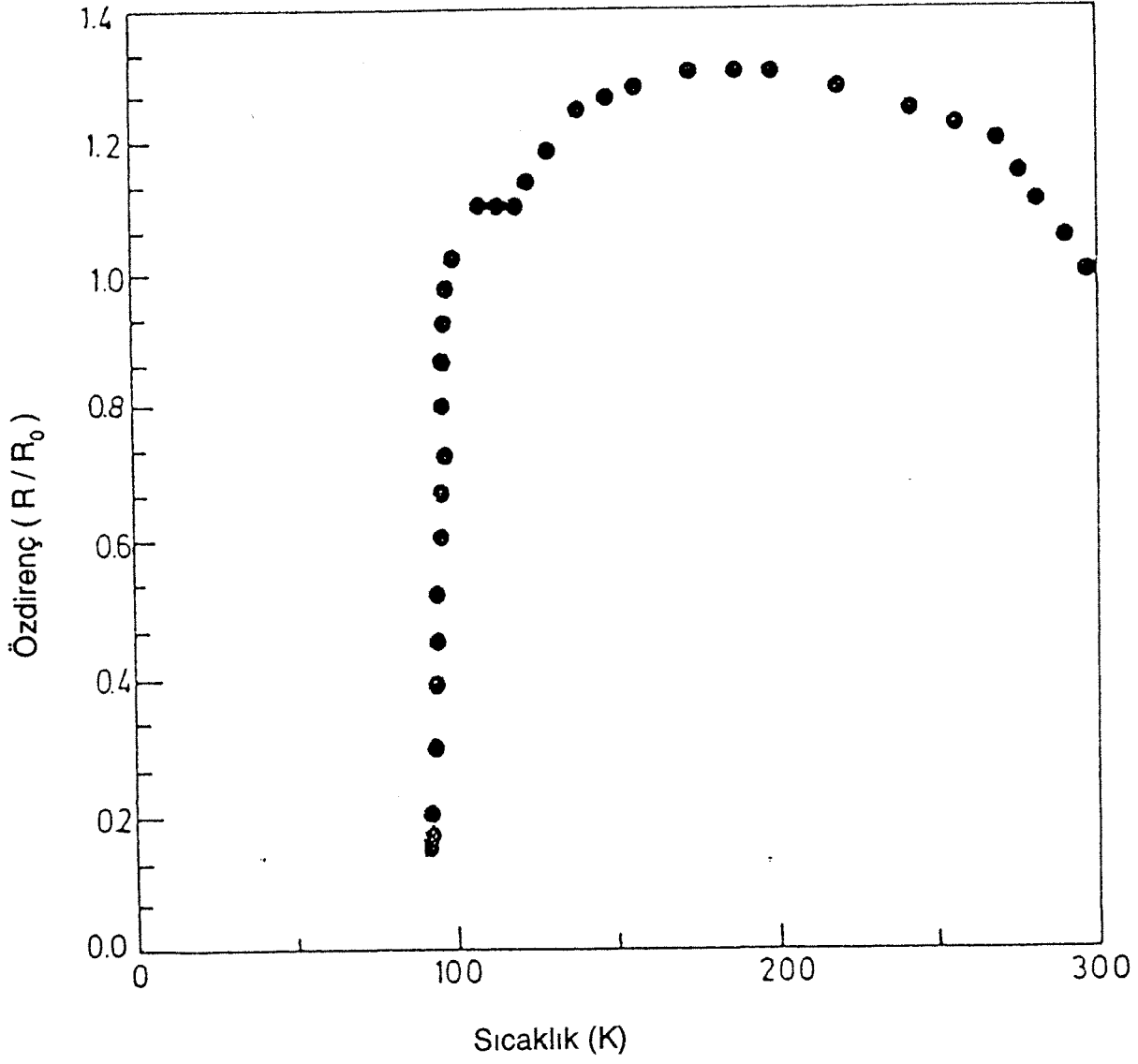
Şekil 4.9. Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak quartz üzerinde elde edilen filmin XRD spektrumu.

4.1.3. Y_2O_3 , BaO ve CuO Kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ Üzerinde Elde Edilen Kalın Filmler

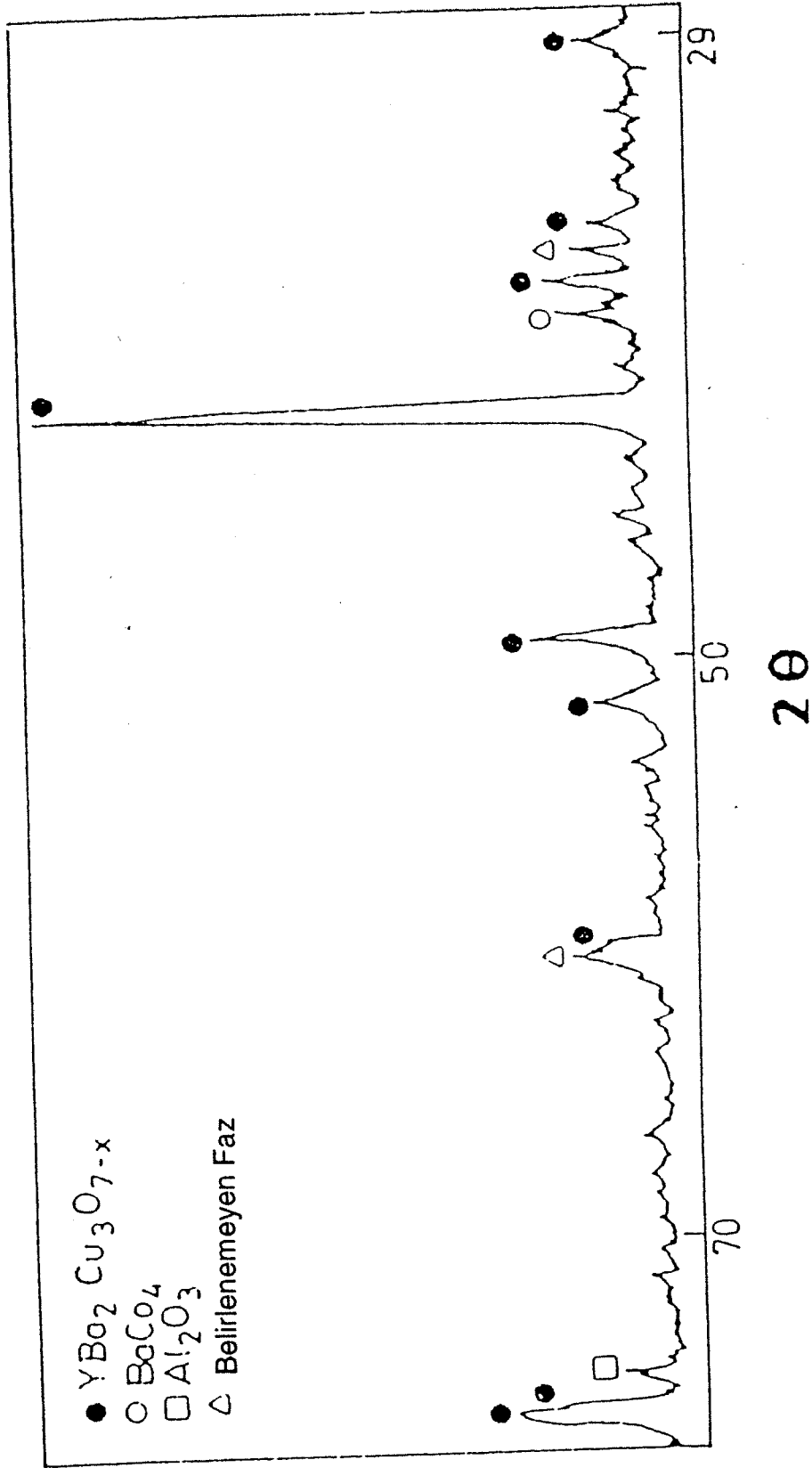
Y_2O_3 , BaO ve CuO kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmler oda sıcaklığı ile öz dirençte potansiyel bir düşüşün görüldüğü 120 K arasında kavisli bir plato göstermektedir (Şekil 4.10). Üstüniletken geçişim 77 K'de %90 oranında tamamlanmaktadır. Şekil 4.11'de görüldüğü gibi filmin XRD spektrumu üstüniletken olan ortorombik fazın yanında $BaCO_4$, $\alpha-Al_2O_3$ ve bazı belirsiz fazları da içermektedir. SEM görüntüleri (Şekil 4.12) filmlerde bazı büyük tanelerin varlığını ortaya koymaktadır. Filmlerin sinterlendiği sıcaklık olan 910°C muhtemelen baryum karbonatın tam olarak dönüşmemesine neden olmakta ise de, daha yüksek sıcaklıklar arayüzey tepkimelerinin artmasına sebep olmakta ve üstüniletken geçişim sıcaklığında görülen düşüşün nedeni olarak izah edilmektedir. Bu arayüzey tepkimeleri filmler üzerinde yapılan EDX analizleri neticesinde de görülmekte (Şekil 4.13) ve bakırın altlığa olan yayılımının üstüniletken geçişim sıcaklığının azalmasında birinci derecede rol oynadığı düşünülmektedir.

4.1.4. Kalsine Edilmiş Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ Kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ Üzerinde Elde Edilen Kalın Filmler

Kalsine edilmiş Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmlerde üstüniletken geçişimi 85 K civarında başlamış, fakat sıvı azot sıcaklığı olan 77 K değerinde geçişim tamamlanmamıştır (Şekil 4.14). Daha önceki filmlerde olduğu gibi bu durum 830°C olan kalsinasyon ve 910°C olan sinterleme sıcaklığına bağlanabilir. Bu sıcaklıklarda baryum karbonatın tam olarak dönüşmediği XRD spektrumunda yer alan $BaCO_3$ ve $BaCO_4$ fazlarından anlaşılmaktadır (Şekil 4.15). SEM görüntüleri ise (Şekil 4.16) filmdeki tane büyüklüğünün homojen olmadığını göstermektedir. XRD spektrumunda belirlenemeyen fazlar olarak verilen tepelerin üstüniletken olmayan Y_2BaCuO_5 fazına çok yakın değerlerde olması, sinterleme sıcaklığının artırılması gerektiğini ortaya koymaktadır. Bu durum ise bu sıcaklıklarda film elemanları ile tepkimeye girmeyen farklı altlıklar seçilmesini, belki de bu tür altlıklar üretilmesini gerektirmektedir.



Şekil 4.10. Y_2O_3 , BaO ve CuO kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin özdirenç - sıcaklık karakteristiği.



Şekil 4.11. Y_2O_3 , BaO ve CuO kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin XRD spektrumu.



(a)

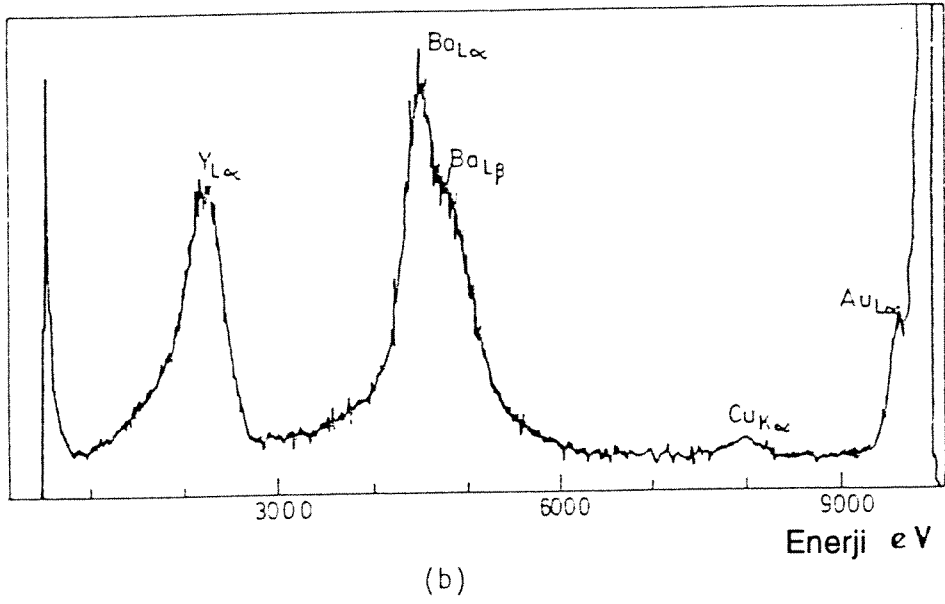
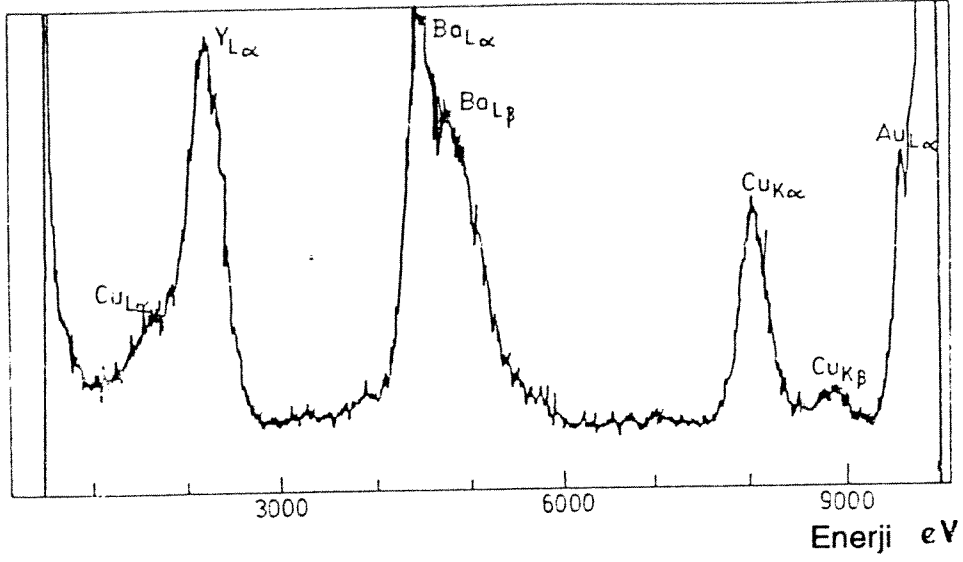
25 μm



(b)

25 μm

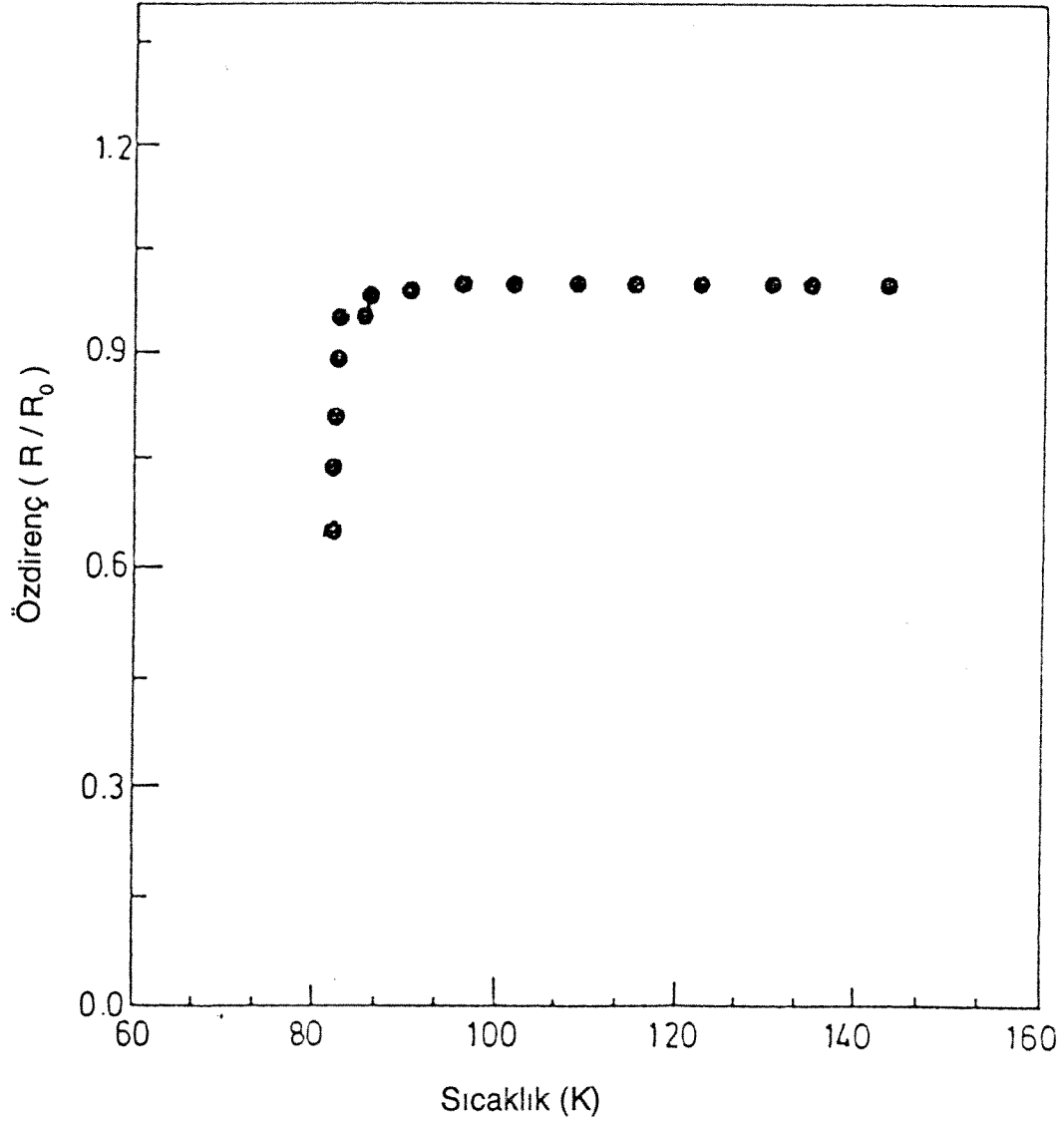
Şekil 4.12. Y_2O_3 , BaO ve CuO kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin SEM görüntüleri.



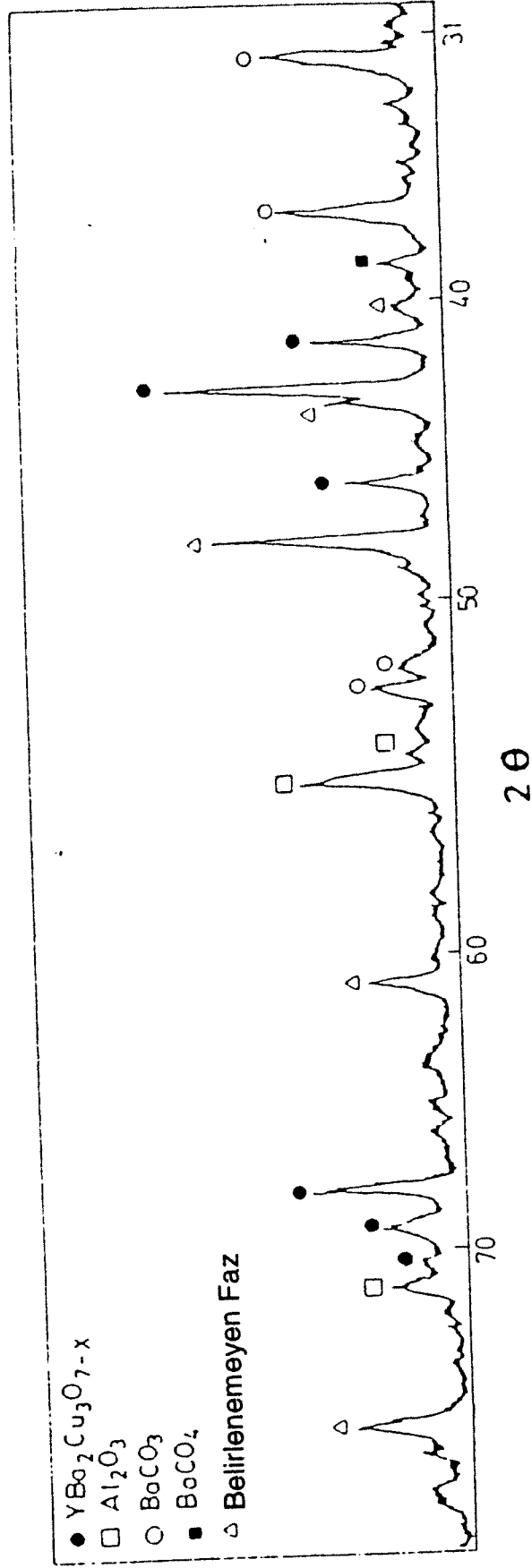
Şekil 4.13. Şekil 4.12'de görülen nümunenin EDX analiz sonuçları.

a) Alan analizi spektrumu,

b) Şekil 4.12.b'de işaretli (x) taneden alınan nokta analizi neticesi,



Şekil 4.14. Kalsine edilmiş Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin özdirenç - sıcaklık karakteristiği.

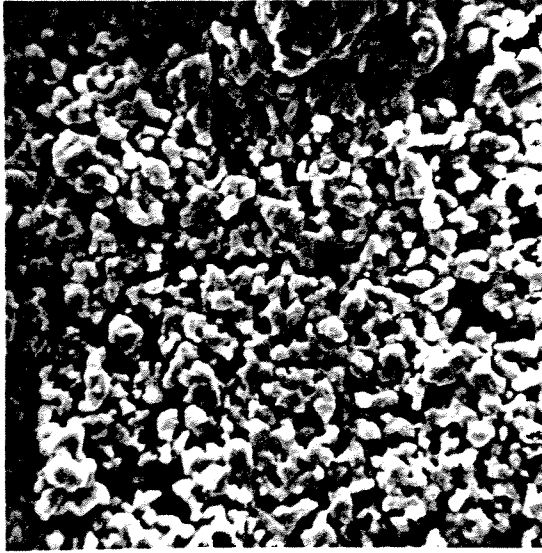


Şekil 4.15. Kalsine edilmiş Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ üzerinde elde edilen filmin XRD spektrumu.



50 μm

(a)



5 μm

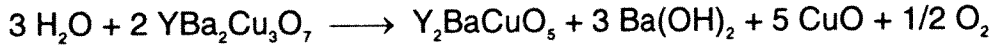
(b)

Şekil 4.16. Kalsine edilmiş Y_2O_3 , BaCO_3 ve $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ kullanılarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerinde elde edilen filmin SEM görüntüleri.

4.1.5. Üstüniletken Tozlar Kullanılarak α -Al₂O₃ Üzerinde Elde Edilen Kalın Filmler

Üstüniletken tozlar kullanılarak α -Al₂O₃ üzerinde elde edilen kalın filmlerde üstüniletken geçiş 134 K'de başlayan ve 85 K'de sona eren geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu durum üstüniletken YBa₂Cu₃O_{7-x} kompozisyonundaki tozların organik çözeltiler içerisinde üstüniletken olmayan Y₂BaCuO₅ fazı ile Ba-karbonatlar ve Ba-hidratlara dönüşmesine bağlanmaktadır. Üstüniletken olmayan Y₂BaCuO₅ fazına ait karakteristik prizmalar Şekil 4.17'de görülmektedir. Aynı filme ait EDX analizi neticeleri de homojen olmayan bu faz dağılımını yansıtmaktadır (Şekil 4.18).

Üstüniletken fazın su ve su buharı içeren organik çözeltiler içindeki bozunumu aşağıdaki şekilde açıklanabilir :

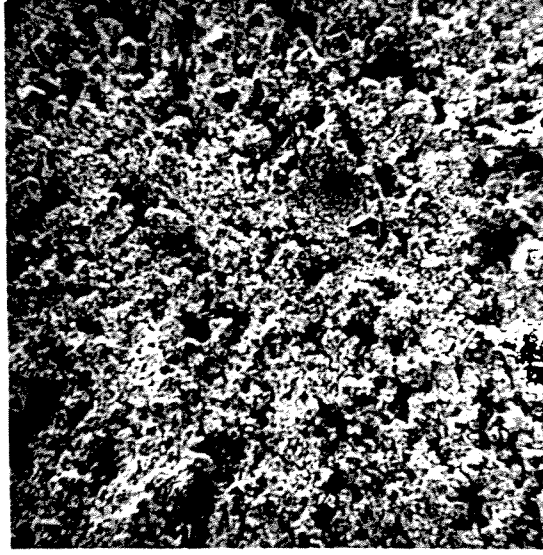


Tepkime neticesinde oluşan fazlar üstüniletken özellikler göstermediğinden, geçişim sıcaklıklarında görülen düşmeler bu fazların varlığı ile açıklanmaktadır.

Filmler üzerinde yapılan çalışmaların neticeleri aşağıda bir tablo halinde verilmektedir (Tablo 4.2). Tablo 4.2'de görüldüğü gibi üstüniletken özellikleri en iyi olan filmler α -Al₂O₃ altlıklar üzerinde elde edilmişlerdir. Bu filmlere en yakın özelliklerin elde edildiği diğer bir altlık ise quartz'dır. Ca₃(PO₄)₂ ve tek kristal Si üzerinde yapılan çalışmalar Al₂O₃ ve quartz altlıklara oranla daha zayıf yapışkanlık değerleri vermiştir.

Tüm bu çalışmalar altlık-film arayüzeylerinde oluşan bazı reaksiyonların varlığını ve bu reaksiyonlardan doğan çeşitli fazları ortaya çıkarmaktadır. Sinterleme sıcaklığı olarak seçilen 910°C, homojen bir yapının elde edilmesini sağlamak için düşük bir sıcaklık olarak görülmekte ve filmde yer yer homojenlikten uzaklaşan yapı, kritik geçişim sıcaklığınının 77 K civarına kadar düşmesine neden olmaktadır. Fakat sinterleme sıcaklığının artırılması da arayüzey reaksiyonlarını ve bunların neticesi olan fazları arttırdığından üstüniletken sıcaklığının daha da düşmesine yol

açmaktadır. 910°C'den daha yukarı olan sıcaklıklar bakırın yayılımını bütün altlıklarda arttırmakta ve özellikle silisyumda arayüzey reaksiyonlarının fazlalığı yapışkanlığın hemen hemen olmadığını göstermektedir.



(a)

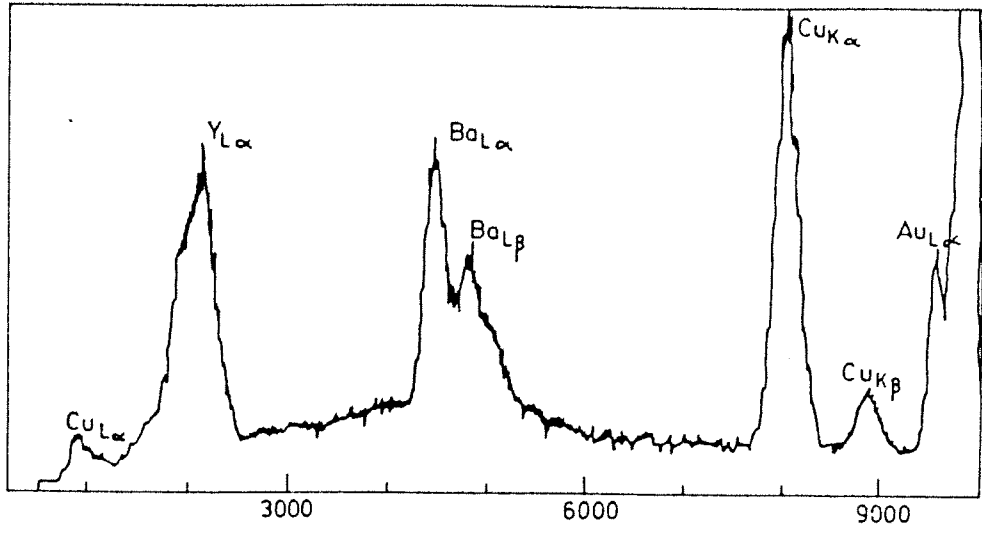
125 μm



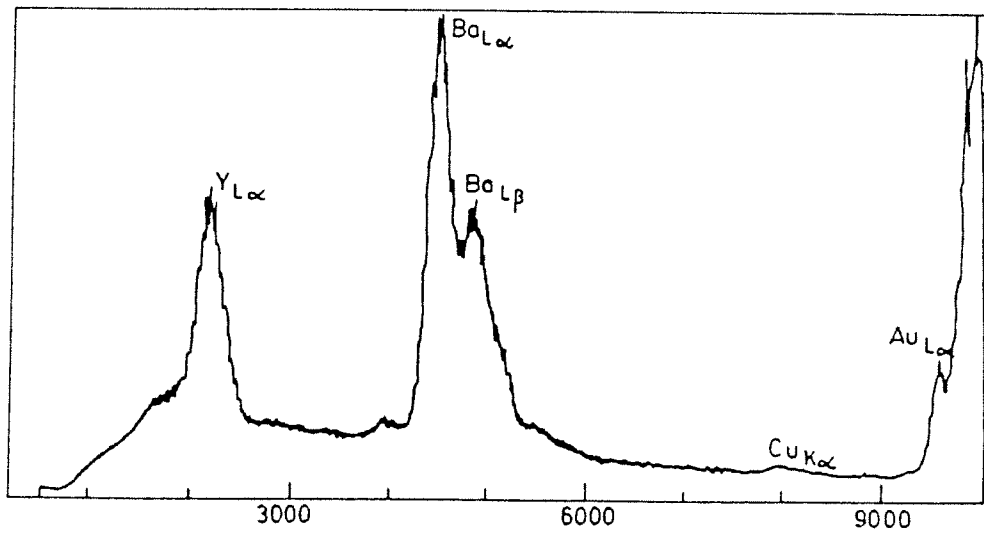
(b)

25 μm

Şekil 4.17. Üstüniletken tozlar kullanılarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerinde elde edilen filmin SEM görüntüleri.



(a)



(b)

Şekil 4.18. Şekil 4.17'de görülen nümunenin EDX analiz sonuçları.

a) Alan analizi spektrumu,

b) Prizmalar üzerinden alınan nokta analizi neticesi.

Tablo 4.2. Y-Ba-Cu-O Kalın Filmlerin Özellikleri

Aıklık	Başlangıç Malzemeleri	T_{c,onset} (K)	T_{c,offset} (K)	Yapışkanlık	Renk	Kalınlık (µm)
α-Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ , CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	95	77.5	Mükemmel	Siyah	10-20
Quartz	Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ , CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	91	<77	Mükemmel	Siyah (kenarlar yeşil)	10-30
Si	Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ , CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	-	-	Zayıf	Siyah	10
α-Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ , BaO, CuO	120	<77	Mükemmel	Siyah	25
α-Al ₂ O ₃	Kalsine edilmiş Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ , CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	85	<77	Mükemmel	Siyah (kenarlar yeşil)	30-50
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Kalsine edilmiş Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ , CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	92	<77	Orta	Siyah	10
α-Al ₂ O ₃	Üstüniletken tozlar	134	85	Mükemmel	Siyah	30

4.2. Bi-Esaslı (Bi:Sr:Ca:Cu:O=1:1:1:2) Kalın Filmler

Bu çalışmanın amacı yüksek geçişim sıcaklığına sahip üstüniletken BSCCO kalın filmlerinin sol-gel işlemiyle elde edilmesidir.

Deneysel işlem basamakları:

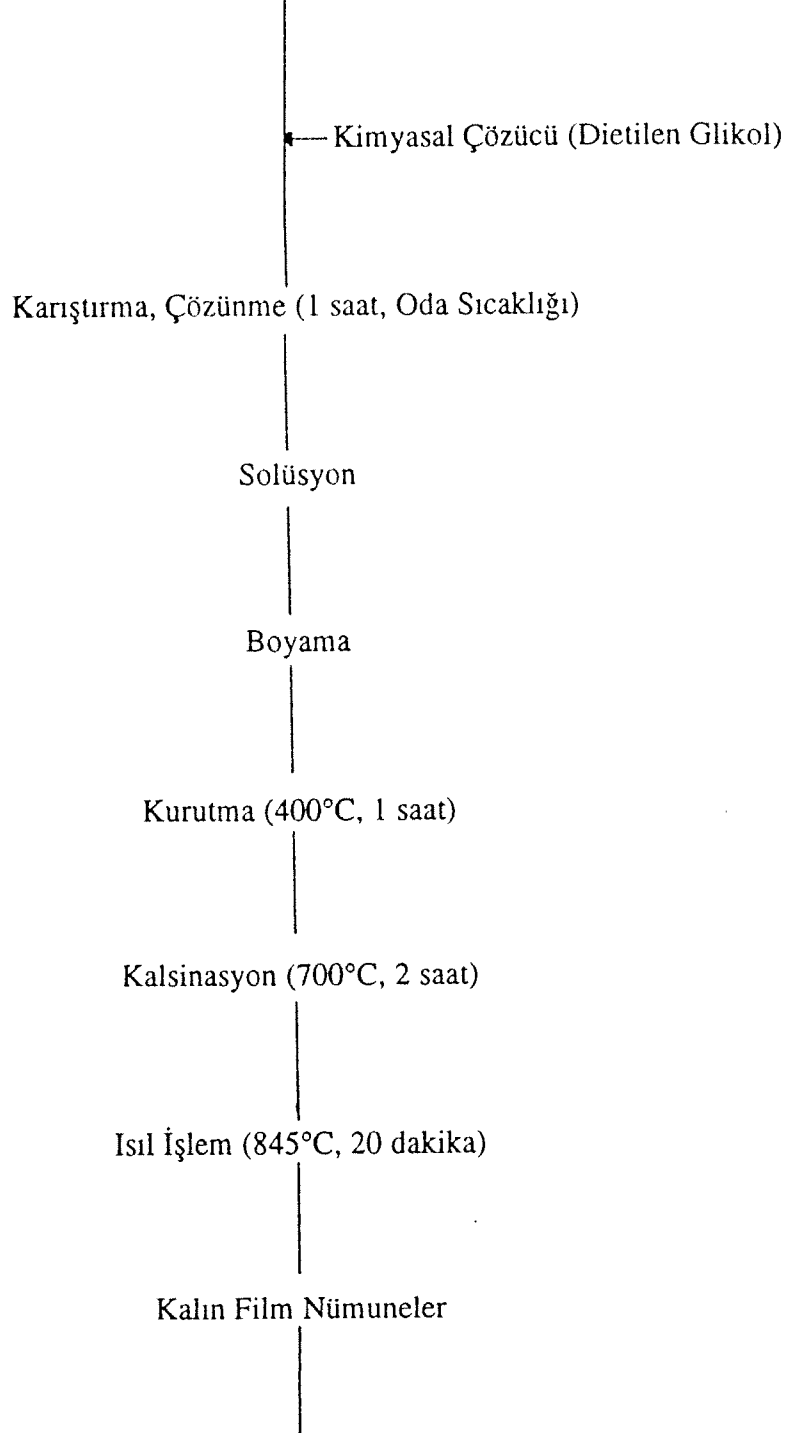
- Saf Bi-nitrat, Sr- ve Ca-karbonat ve Cu(II)hidroksit karbonat tozları başlangıç malzemeleri olarak seçilmiştir. Her bir malzeme molar oranları Bi:Sr:Ca:Cu:O=1:1:1:2 olacak şekilde tartılmaktadır.
- Dietilenglikol, sitrik asit ve amonyak kullanılarak Bi:Sr:Ca:Cu=0.01:0.01:0.01:0.02 molalitetlerini sağlayacak miktarda bir çözelti hazırlanmaktadır.
- Altlık olarak polikristal alümina (α -Al₂O₃) kullanılmıştır.
- Hazırlanan çözelti (pH = 5.5) altlıklara birkaç kat sürülmekte ve kuruma işlemi kül fırınında 400°C'de 1 saat boyunca yapılmaktadır. Bu boyama ve kurutma işlemi bir kaç kez tekrarlanarak istenen kalınlıkta bir filmin geniş bir yüzeyde oluşması sağlanmaktadır.
- Ardından 700°C'de 2 saat kalsine edilen nünuneler film üzerinde çatlakların oluşmaması amacıyla fırında soğutulmaktadır.
- Son olarak nünuneler tüp fırında 845°C'de 20 dakikalık bir ısıtma işlemi 250 ml/dak oksijen geçişi altında tabii tutulmaktadır. Bu işlemin amacı nünune içerisindeki oksijen stokiyometrisinin değiştirilerek üstüniletken fazın oluşturulmasıdır.

Şekil 4.19'da Bi:Sr:Ca:Cu:O=1:1:1:2 sisteminin akış şeması verilmektedir. Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde oluşan üstüniletken fazın özellikleri öz direnç ölçümleri ile tespit edilmekte ve yapısı ise XRD, SEM ve TEM kullanılarak çalışılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan sol-gel yöntemi, klasik yöntemlere oranla daha ince tane boyutundan başlayarak daha homojen ve yoğunluğu daha fazla olan nünuneler vermektedir (Springer ve Yan, 1984). Çalışmada çözeltinin pH değeri 5.5 civarında muhafaza edilmiştir. Bu kritik değerden daha fazla veya daha az pH değerleri çökelmeye neden olmaktadır.

Elde edilen filmlere örnek olarak Al₂O₃ üzerinde büyütülen Bi-esaslı filmin mikroyapısı Şekil 4.20'de, öz direnç karakteristiği ise Şekil 4.21'de verilmektedir. Y-esaslı kalın filmlerde olduğu gibi çok homojen olmayan bir yapı elde edildiğinden, üstüniletken fazın öz direnç ölçümlerinde farklılıklar görülebilmektedir.

Bizmut Nitrat, Kalsiyum Karbonat, Stronsiyum Karbonat ve Bakır Karbonat



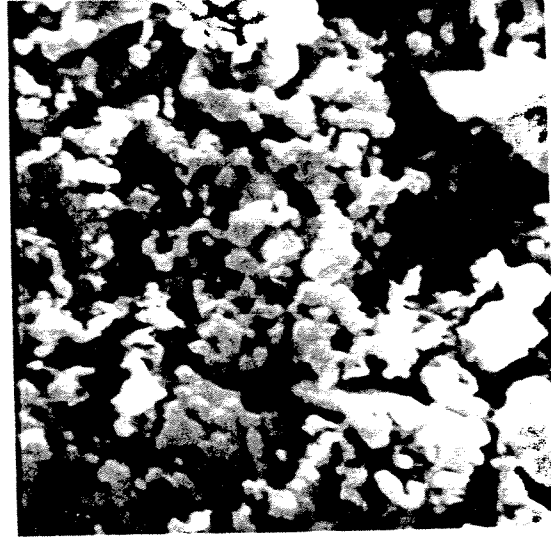
Özdirenç Ölçümü, X-ışını Difraksiyonu ve Tarama Elektron Mikroskobu Çalışmaları

Şekil 4.19. Bi:Sr:Ca:Cu:O=1:1:1:2 sisteminin deneysel akış şeması.



(a)

50 μm



(b)

30 μm



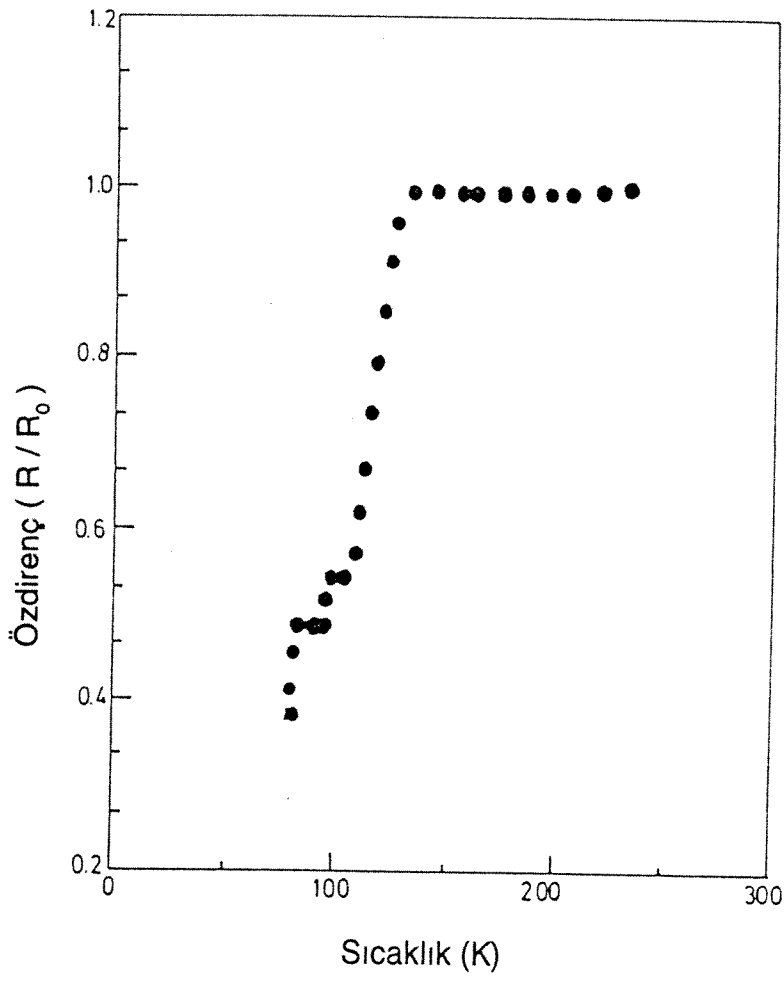
(c)

2 μm

Şekil 4.20. Al₂O₃ üzerinde büyütülen Bi-esaslı filmin mikroyapısı.

a) ve b) Film yüzeyinden alınan görüntüler.

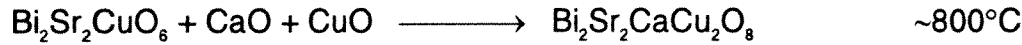
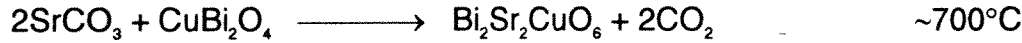
c) Altlık yapısı.

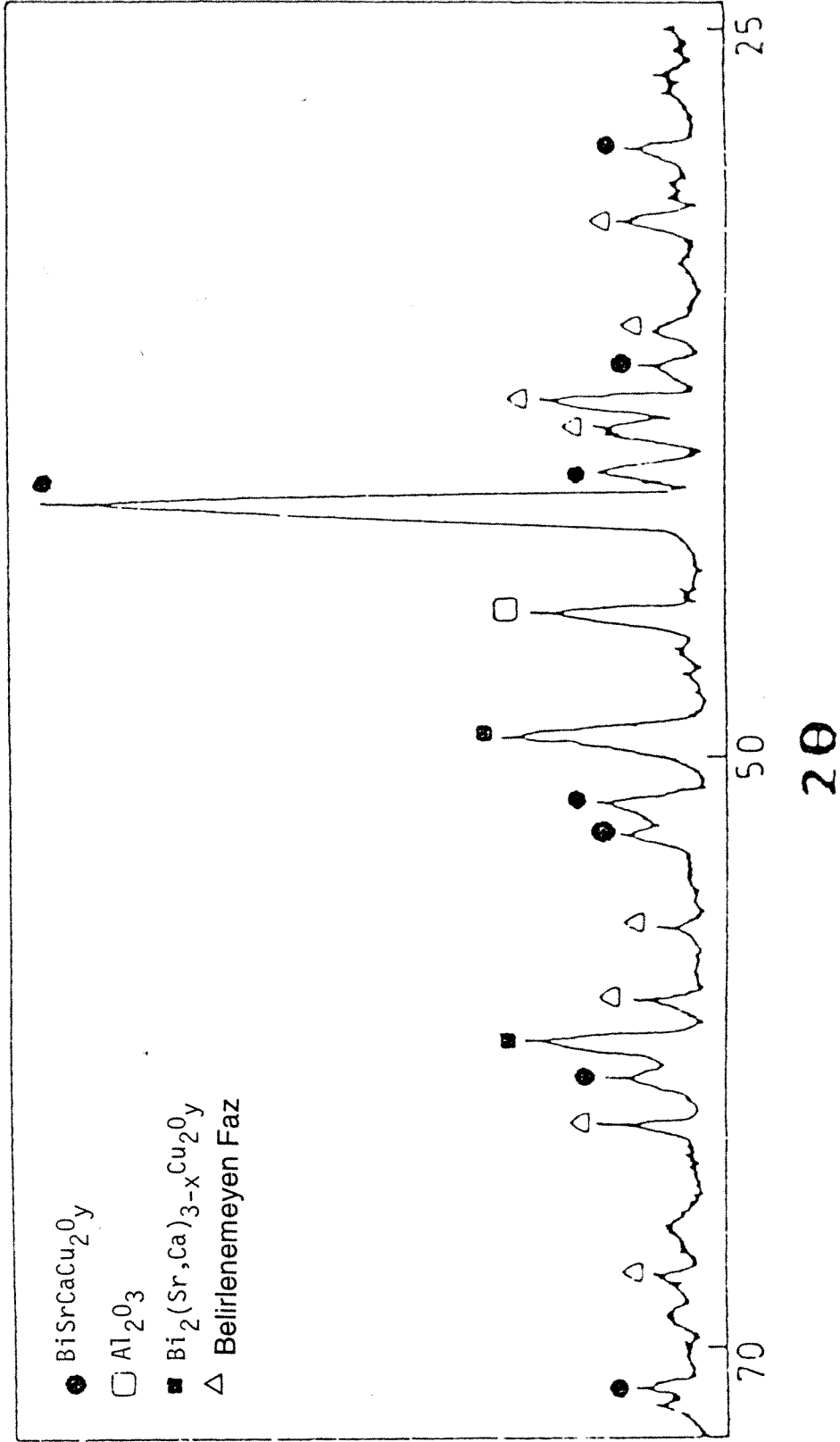


Şekil 4.21. Al_2O_3 üzerinde büyütülen Bi-esaslı filmin özdirenç karakteristiği.

Özdirenç eğrisinde de görüldüğü gibi, nümunedeki Bi-esaslı üstüniletken sistemlerde yer alan düşük-Tc ve yüksek-Tc fazlarına ait iki değişik geçişim sıcaklığı görülmektedir. Yüksek-Tc fazının ($\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_y$) hem XRD spektrumunda (Şekil 4.22), hem de TEM çalışmaları (Şekil 4.23) sonucunda tetragonal yapıda olduğu ve kafes parametrelerinin $a = 5.4 \text{ \AA}$ ve $c = 31 \text{ \AA}$ olduğu tesbit edilmiştir. Nümunedeki yer alan diğer faza (düşük-Tc fazı) XRD spektrumunda da rastlanmakta ve $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ olarak indekslenmektedir. Bu fazın Bi-O tabakaları arasında bir çift Cu-O tabakasının yer aldığı bir yapısı olduğu belirlenmiştir (Wada, 1990).

Çalışmamızda elde edilen filmin ısıtılma sıcaklığı 800°C 'nin üzerinde seçildiğinden yüksek-Tc fazı ana faz olarak ortaya çıkmaktadır. 800°C 'nin altındaki sıcaklıklarda ise Bi_2O_3 , CaCO_3 ve CuO birbirleriyle tepkimeye girerek düşük-Tc fazını vermektedirler (Tanaka, 1990). Düşük-Tc fazının yüksek-Tc fazına büyük oranda dönüştüğü nümunelerde, arayüzey tepkimeleri neticesinde oluşan fazlar ve organik çözeltide bulunan karbonat iyonları ile tepkimeye giren baryum oksitinin verdiği baryum karbonat tepeleri de XRD spektrumunda yer almaktadır (Şekil 4.22). Çalışmamızda kullanılan yöntem sonucunda yüksek-Tc fazını oluşturan dönüşüm mekanizmaları aşağıda verilmektedir :

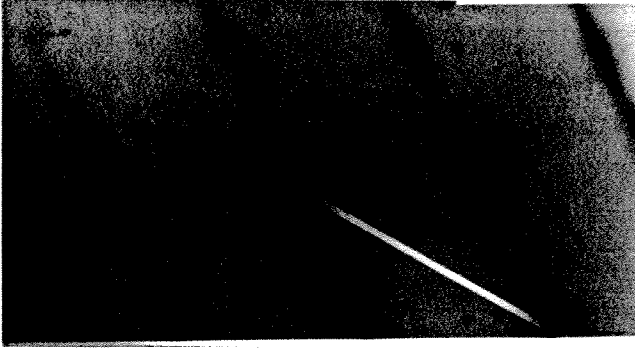




Şekil 4.22. Al₂O₃ üzerinde büyütülen Bi-esaslı filmin XRD spektrumu.



a



b

Şekil 4.23. Al_2O_3 üzerinde büyütülen Bi-esaslı filmin TEM ile elde edilen elektron difraksiyonu. Her iki difraksiyon da yüksek-Tc fazına ait olup tetragonal yapıyı vermektedir.

BÖLÜM V

ÜSTÜNİLETKEN İNCE FİLM ÇALIŞMALARI

Y-Ba-Cu-O ince filmlerinin YF_3 , BaF_2 ve Cu tozlarının dirençli buharlaştırma yöntemi ile kaplanması sırasında iki değişik yaklaşım kullanıldı: bir pulverize toz karışımından buharlaştırma (karışık toz yöntemi) yada her bir çeşit tozun tabaka tabaka buharlaştırılması (ardışık tabakasal kaplama yöntemi). Kaplanan filmler doğaları itibarıyla amorf yapıya sahiptiler ve Y-Ba-Cu-O sisteminin üstüniletken fazını üretmek için bunların oksijen atmosferinde tavlama işlemine tabi tutulmaları gerekmekteydi.

Bu filmlerin yapılarının incelenmesi amacıyla x-ışınları kırınımı (XRD) çalışmaları yapıldı. Filmlerin mikroyapılarını ve yüzey morfolojilerini incelemek için ise SEM ve EDX çalışmaları kullanıldı. Elektriksel özdirenç ölçümleri yardımıyla üstüniletken filmlerin en önemli özelliği olan kritik geçişim sıcaklığı (T_c) tayin edildi. Bu ölçümler sırasında bu çalışmada hazırlanan ve bilgisayar kontrollü tam-otomatik programlanabilir bir elektriksel karakterizasyon ünitesinden faydalanılmıştır.

5.1. Filmlerin Üretimi

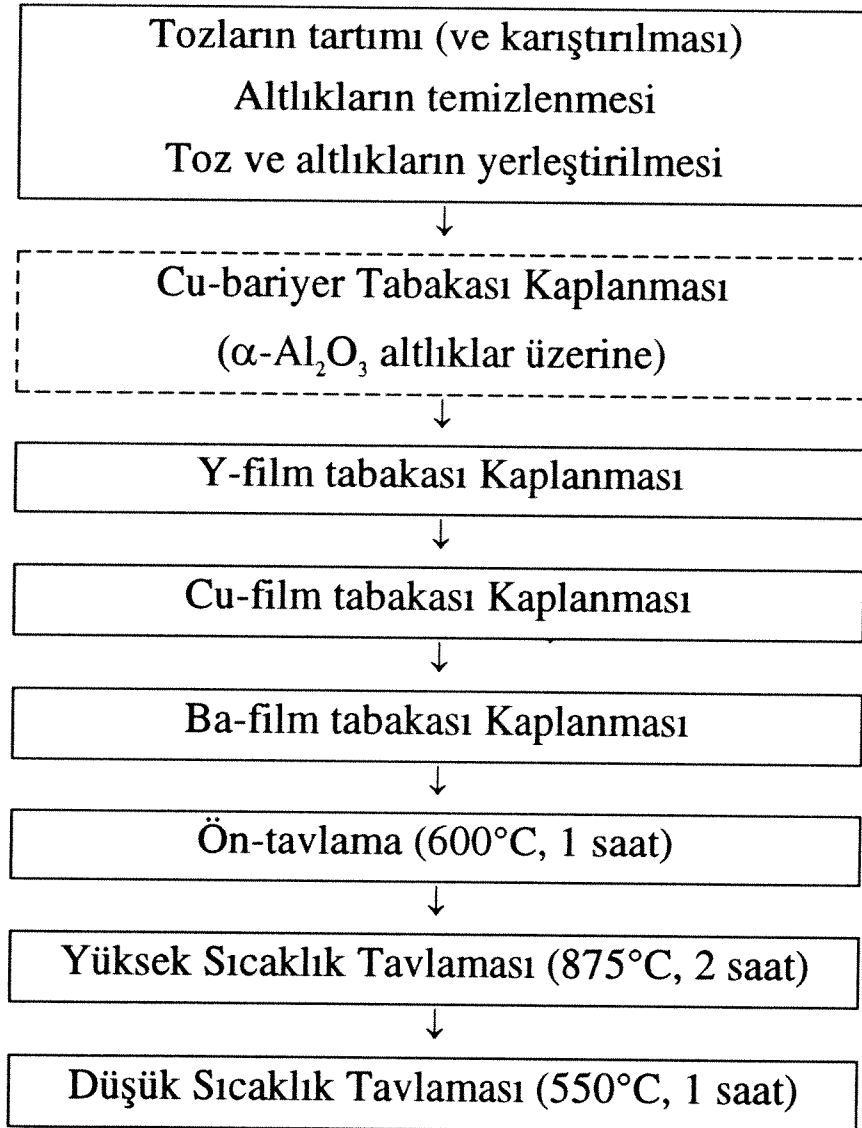
Filmler polikristal $\alpha-Al_2O_3$ ve tek kristal MgO (100), $LaAlO_3$ (100), ve $SrTiO_3$ (100) altlıklar üzerine büyütülmüştür. Temiz bir yüzey elde etmek için, $\alpha-Al_2O_3$ altlıklar ultrasonik temizleyici yardımıyla yüksek saflıkta aseton içerisinde temizlenip hemen ardından sıcak hava ile kurutulmuşlardır. Başlangıçta tek kristal altlıklar da aynı şekilde temizlenmekteydi, fakat bir kaç $LaAlO_3$ (100) ve $SrTiO_3$ (100) tek kristali ultrasonik temizleme sırasında kırılıp küçük parçalara ayrıldı. Bunun üzerine daha sonraki çalışmalarda, tek kristal altlıklar yüksek saflıkta aseton dolu beherlerde elle çalkalanarak temizlendiler ve ardından sıcak hava yardımıyla kurutuldular. Altlıklar altlık tutucuya sabitlendikten sonra, sistem vakuma alınmadan hemen önce altlıkların çıplak yüzleri gene aseton ile son bir kere daha yıkanıp, sıcak hava ile kurutulup altlık üzerinde konmuş olabilecek toz zerrecikleri de bir üfleç yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Kaplama işlemi vakum basıncı 1×10^{-6} Torr'a ulaşıldıktan sonra başlatılarak hem oldukça iyi bir kaplama hızı elde edilmiş hem de altlıkların çıplak yüzeylerindeki uçuculardan kaplama öncesinde bir dereceye kadar arınması sağlanmıştır.

Kullanılan kaplama yöntemleri hakkındaki bilgiler aşağıda verilmektedir.

Kullanılan Kaplama Yöntemleri	
Karışık Toz Tekniği Pulverize bir toz karışımı buharlaştırılarak film kaplanır.	Ardışık Tabakasal Kaplama Tekniği Sırasıyla YF ₃ , Cu ve BaF ₂ tozları buharlaştırılarak film kaplanır.

Kullanılan Altlık Malzemeleri			
α -Al ₂ O ₃	MgO (100)	SrTiO ₃ (100)	LaAlO ₃ (100)

Ardışık Tabakasal Kaplama Tekniği - Üretim Akış Şeması



Çalışmada Y-Ba-Cu-O filmlerin hazırlanmasında kullanılan yöntem fiziksel buharlaştırma metodudur. Başlangıç tozları vakum ünitesinde (Nanotech, Microprep 300-S) dirençle ısıtılan küçük bir molibden kayıkçıktan buharlaştırılmıştır.

Buharlaştırma öncesinde 1×10^{-6} Torr değerinde bir basınca ulaşılmış ve kaplama boyunca bu basıncın 1×10^{-5} Torr değerinin altında kalması sağlanmıştır. Kullanılan vakum ünitesinin kalıntı taban basınç değeri yaklaşık olarak 1×10^{-7} Torr'dur.

YF_3 , BaF_2 , and Cu düşük olduğu kadar birbirine yakın ergime noktaları dolayısıyla başlangıç malzemeleri olarak seçilmişlerdir. YF_3 (Strem, 99.9%), BaF_2 (Merck, en az 99%) ve Cu (Merck, ekstra saf) tozlarından uygun miktarların pulverize bir karışımı tek bir kat olarak kaplanmış (karışık toz tekniği) veya bu başlangıç tozları YF_3 , Cu ve BaF_2 kaplama sırasıyla tabaka tabaka kaplanmıştır (ardışık tabakasal kaplama yöntemi). Kaplama sırası için yapılan bu seçim daha sonra tartışılacaktır.

Altıklar molibden kayıkçığın tam tepesine gelecek şekilde bakırdan yapılmış bir altlık tutucu düzenek üzerine monte edilmişlerdir. Kayıkçığın radyasyon yoluyla ısıtması dışında altıkların ısıtılması söz konusu değildir.

Bir kaç kalibrasyon denemesinden sonra altlık-kayıkçık mesafesi 2 ve 4 cm olarak seçilmiştir. Bu mesafelerde uygun miktarlarda toz istenen kalınlık ve yaklaşık film kompozisyonunu vermektedir. Kaplama süresi buharlaştırılacak toz miktarına bağlı olarak 5 ile 15 dakika arasında değişmektedir. Kayıkçık sıcaklığı basılan akım değeri (en fazla 100 Amper) ile ayarlanmıştır.

Buharlaştırılan toz karışımı başlangıç tozlarının dikkatlice tartılması, karıştırılması ve agat havanında yüksek saflıkta aseton içerisinde 1 saat öğütülmesi ile elde edilmiştir.

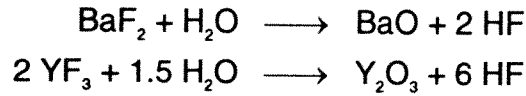
Kayıkçık sıcaklığı kayıkçıktaki tozların patlayarak saçılmasına sebep olmamak için özellikle ergime sıcaklıkları civarında yavaş ısıtılmıştır. Toz karışımından kaplama yapılırken aşırı yavaş bir ısıtma, bir çeşit tabakasal kaplama ile sonuçlanabilir. Bu durumda düşük ergime sıcaklıklarına sahip tozlar erken kaplanacak, bu ise arzu edilmeyen bir kaplama sırası ile sonuçlanacaktır, yani Cu ($T_m=1083^\circ C$), YF_3 ($T_m=1152^\circ C$) ve BaF_2 ($T_m=1290^\circ C$).

Filmlerin ısıtılması sırasında programlanabilir bir kontrol ünitesine (ABB Kent Taylor - Commander 3000) sahip olan bir yatay alumina tüp fırından faydalanılmıştır. Uygulanan çok aşamalı ısıtma işlemlerinde kullanılan profil nümuneden nümuneye

değişmekle birlikte, 850-900°C arasında bir yüksek sıcaklık tavlaması ve 475-550°C arasında bir düşük sıcaklık tavlamasını her zaman içermekteydi. Sonraki çalışmalarda 600°C'de bir ön-tavlama işlemi de kullanılmıştır. Isıtma ve soğutma hızları tüm numuneler için +20°C/dak ve -1.5°C/dak değerlerine programlanmışlardır.

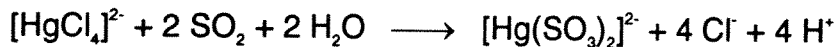
Tavlama işleminin değişik aşamalarında nümuneden nümuneye değişen gaz atmosferleri kullanılmıştır. Bu amaçla oksijen gaz akışı (kuru veya nemli), hava ve argon gaz akışı (nemli) kullanılmıştır. Gaz 3 cm çapındaki reaksiyon tüpünden (iç tüp) 250 ml/dak akış hızı ile geçirilmiştir. O₂ için 5 bar, Ar için 2 bar değerinde bir gaz basıncı kullanılmıştır. Şekil 5.1'de görüldüğü üzere gaz tüp girişinde damıtık su içinden geçirilerek nemlendirilebilmektedir. Şekilde görülenler gaz saflaştırma amaçlı bir kimyasal ayıraç çözeltisi seti ve bunu izleyen bir kurutma kolonu (nem alıcı malzeme olarak CaSO₄ kullanılmaktadır) veya sıcaklığı kontrol edilebilen bir nemlendirici su banyosudur. İstenilen reaksiyon atmosferini oluşturmak için gaz tüp fırın çıkışında da damıtık su içerisinden geçirilmekteydi ($\Delta P = 5 \text{ cm H}_2\text{O}$).

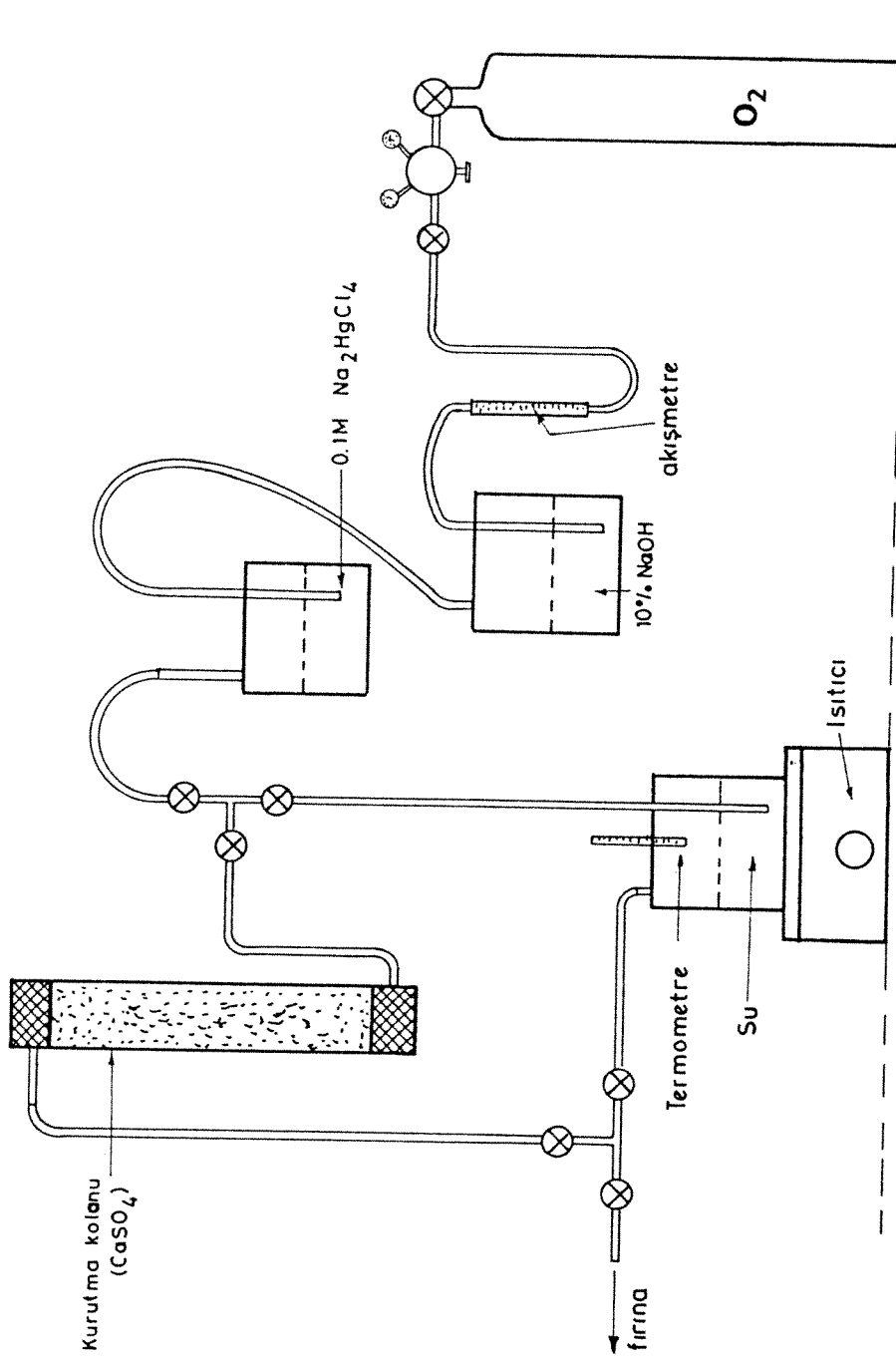
Tavlama sırasında florürlerin oksitlere dönüşümü için su buharının varlığı gereklidir:



Sonra bu oksitler yüksek sıcaklık tavlamasında kullanılan sıcaklıklarda daha kararlı bir faz olan tetragonal YBa₂Cu₃O_{6+x} fazına dönüşürler. Düşük sıcaklık tavlaması (oksijen tavlaması) sırasında bu faz ortorombik YBa₂Cu₃O_{7-x} fazına dönüşür. BaF₂'nin bozunumu daha önce çalışılmış ve yüksek sıcaklıklarda daha hızlı flor dönüşümü gözlenmiştir (Levi, 1988).

Kullanılan oksijen gazı içerisinde nitel analitik kimyasal metotlarla yapılan inceleme sonucunda sülfür tespit edilmiş ve dolayısıyla bir gaz temizleme düzeneği hazırlanmıştır. Kullanılan Na₂HgCl₄ çözeltisi özellikle oksitleyici gazlar içerisindeki SO₂ gazının ayrılması ve NaOH çözeltisi ise SO₂ yanında H₂S₂ gazının da ayrılması amacıyla seri olarak bağlanmışlardır. Na₂HgCl₄ çözeltisi bu işlemi aşağıdaki reaksiyon uyarınca yapmaktadır:





Şekil 5.1. Gaz temizleyici ve nemlendirici/kurutucu düzenek.

5.2. Filmlerin Karakterizasyonu

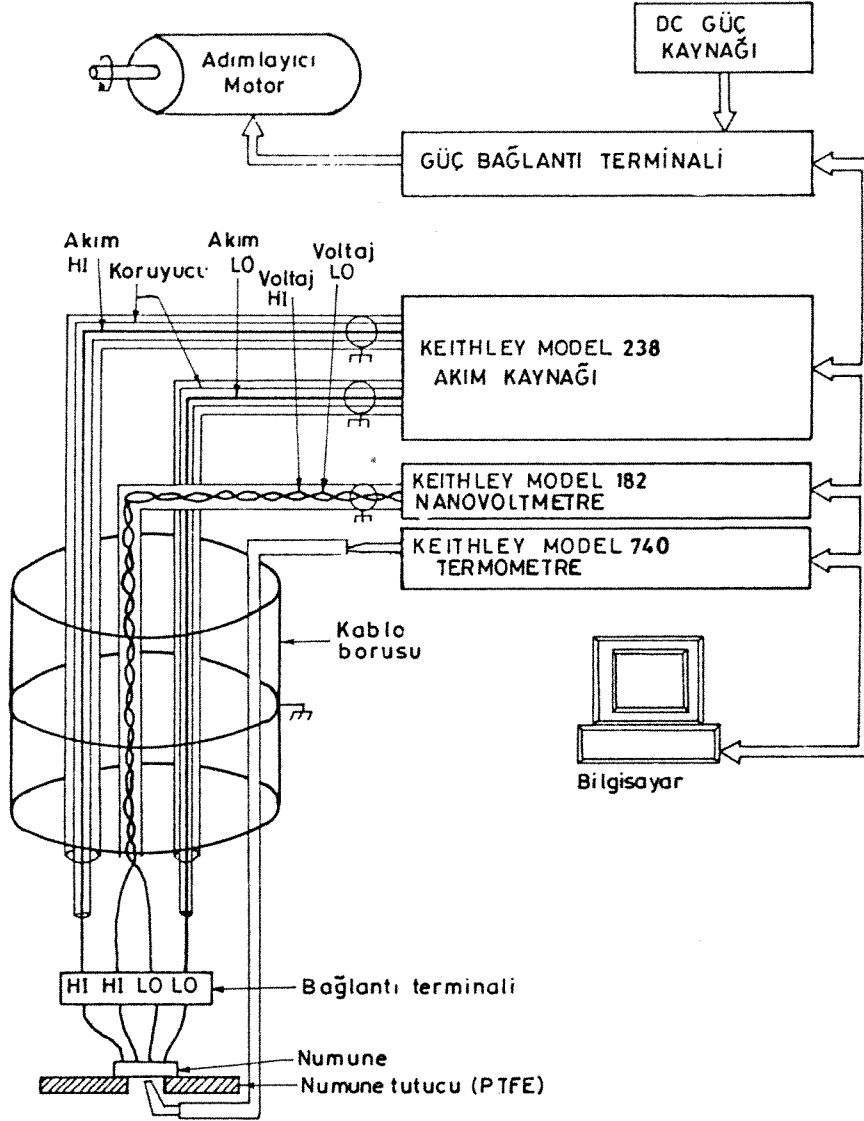
Bu çalışmada filmlerin kaplanması ve tavlanması sırasında kontrol edilen çeşitli parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Filmlerin üstüniletken özellikleri elektriksel özdirenç ölçümleri yapılarak incelenmiş, direnç-sıcaklık eğrileri çıkarılmış ve mümkün olduğu hallerde T_c değerleri tayin edilmiştir. Filmlerin yapısal özelliklerinin ortaya çıkarılması için x-ışınları kırınımı (XRD) cihazı, tarama elektron mikroskobu (SEM) ve mikroskoba bağlı bulunan bir x-ışını enerji analiz ünitesi (EDX) kullanılmıştır.

X-ışını kırınımı çalışmaları monokromatik Fe-K α radyasyonu kullanılarak genellikle 20° ve 80° arasında yapılmıştır. Filmlerden alınan XRD çıktılarında altlıklara ait kırınım tepelikleri daha önceden boş altlıklardan alınan XRD çıktıları ile karşılaştırılarak tespit edilmiştir. Kırınım tepeliklerinin tanımlanması çalışmalarında hem Hanawalt hem de Fink metotlarından faydalanılmış ve erişilebilen en yeni JCPDS kırınım verileri kullanılmıştır.

Nümuneler daha sonra SEM (Jeol JSM-6400) ve buna bağlı bulunan x-ışını enerji analiz ünitesinde incelemeye alınmışlardır. SEM/EDX çalışmaları süresince, hem film yüzeyleri, hem de film arakesitleri incelenmiştir. SEM nümuneleri inceleme öncesinde ince bir tabaka (25 nm) Au-Pd tabakası ile kaplanmışlardır. Nümunelerin x-ışını enerji analizleri hem çeşitli noktalarda, hem de çeşitli bölgelerde yapılmıştır.

Bütün elektriksel transport ölçümleri için IEEE 488.2 protokolü üzerinden Microsoft QuickBASIC ile programlanan tam-otomatik bir ölçüm ünitesi (Şekil.5.2) kullanılmıştır. Bu ölçümlerde bir quasi-dc 4-nokta özdirenç ölçüm metodundan faydalanılmıştır (Runyan, 1975).

Nümuneye tutucu gene bilgisayar ile kontrol edilen bir adımlayıcı motor (stepper motor) yardımıyla sıvı azot (Dewar) tübü boyunca hareket ettirilerek oda sıcaklığı ile sıvı azotun kaynama sıcaklığı olan 77K arasında ölçümler yapılabilmektedir. Ölçüm cihazları ve adımlayıcı motor aynı bilgisayar programı aracılığıyla kullanılabilir. Bu programın bir uyarlaması ekte verilmiştir (Ek A). Kullanılan ölçüm cihazları da - Keithley Model 238 Source Measure Unit (akım kaynağı), Keithley Model 182 Sensitive Digital Voltmeter (voltaj ölçümü) ve Keithley Model 740 System Scanning Thermometer (sıcaklık ölçümü) - aynı bilgisayar programı ile kontrol edilmektedir.



Şekil.5.2. Microsoft QuickBASIC ile programlanan bilgisayar kontrollü elektriksel özdirenç ölçüm düzeneği.

Çok düşük direnç değerleri ölçüldüğünden, hassas ve kesin ölçümler alabilmek amacıyla düşük-düzy ölçüm ve veri toplama prensiplerine özen gösterilmiştir (Bentley, 1990).

Bu çalışmada eşit aralıklı doğrusal 4-nokta geometrisi kullanılmış ve dıştaki iki noktadan akım basılarak içteki iki noktadan voltaj ölçülmüştür. Bu yöntem ile problemlerin dirençleri ölçümü etkilememektedir. Ölçüm sisteminde tüm tellerin aynı sıcaklıkta olmamasından dolayı oluşan bir termal offset voltajı, ölçüm akımının bir düz bir de ters yönde verilmesi ile elimine edilmiştir. Aşağıdaki formülde termal voltajlar akım yönünden bağımsız olduklarından birbirlerini götürmekte ve geriye sadece nümunenin gerilim değeri kalmaktadır (Keithley, 1992).

$$V(\text{hesap}) = \frac{V_1(\text{ölçüm}) - V_2(\text{ölçüm})}{2}$$

Fakat bu iki ölçüm sıcaklık değişimi olmadan çok kısa bir zaman içinde ardarda yapılmalıdır. Bu ancak otomatik bir ölçüm sistemi ile yapılabilir.

Bu hesaplanan gerilim değerinden öz direnç değerinin elde edilmesi için aşağıdaki formül kullanılabilir (Runyan, 1975).

$$\rho = \frac{2\pi(V/I)}{[1/s_1 + 1/s_3 - 1/(s_1 + s_2) - 1/(s_2 + s_3)]}$$

Burada s_i probe aralığıdır. Bu çalışmada problemler eşit aralıklı olduğundan, $s_1=s_2=s_3=s$, formül basitleşmekte ve

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I}$$

halini almaktadır. Fakat bu formülasyon nümunenin çok geniş ve kalın olduğu varsayımından yola çıkar. Bu sebeple bazı düzeltme faktörleri kullanılması gerekmektedir. Film kalınlığı δ olan bir nümune için bu formül şöyledir:

$$\rho = 4.53 \cdot \delta \cdot (V/I)$$

Ayrıca kenar etkilerinden dolayı da değeri kullanılan nümune geometrisi için yaklaşık olarak 0.78 olan bir faktör daha vardır. Sonuç olarak özdirenç formülü aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\rho = 3.53 \cdot \delta \cdot (V / I).$$

Bütün bu hesaplara rağmen, yukarıdaki tüm bağıntılar bir elektriksel modelleme sonucu elde edilen formülasyonlardır ve gerçek özdirenç değerini yaklaşık olarak vermektedirler. Bu yaklaşımların başarısı modellerin varsayımlarından kaynaklanan hataların boyutuna bağlıdır. Bu durumda en sağlıklı ham direnç değerinin oda sıcaklığındaki direnç değerine bölünmesi yoluyla elde edilen normalize edilmiş direnç değerlerinin kullanılmasıdır.

5.3. Sonuçlar ve Tartışma

Burada rapor edilen çalışma iki aşamada incelenebilir. Birinci aşamada, amaç üstüniletken Y-Ba-Cu-O ince filmlerin polikristal α -Al₂O₃ altlıklar üzerine hazırlanması ve karakterize edilmesiydi. Bu altlık tipi üstüniletken filmlerle tepkimeye meyilli olmasına rağmen elektronik sanayide geniş kullanım alanına sahiptir ve entegre devre baskısında en çok kullanılan seramik altlık tipidir. İkinci aşamada, MgO (100), LaAlO₃ (100) ve SrTiO₃ (100) tek kristal altlıklar üzerine filmler hazırlanmıştır.

Tablo 5.1, değişik altlıklar üzerindeki Y-Ba-Cu-O filmler üzerinde yapılan ve literatürde geçen araştırmaları özetlemektedir. Püskürtme (sputtering) ve laser ablation ile hazırlanan filmlerde tetragonal faz olarak büyüyen filmin hava veya oksijen altında soğurken ortorombik faza dönüştüğü görülmüştür. Püskürtme ve laser ablation ile stokiometrik bir hedeften hazırlanan filmlerin büyüme mekanizmaları üzerine yapılan son çalışmalar püskürtülen taneciklerin film büyümesinin ilk aşamalarında ince tanecikli bir tetragonal tabaka oluşturduğunu ifade etmektedir. Dolayısıyla, stokiometrik bir hedeften püskürtülen parçacıkların yüksek stokiometriye sahip olduklarına, dolayısıyla bu tekniklerde herhangi bir katı hal tepkimesinin olmayacağına inanılmaktadır (Azoulay, 1992). Bunların aksine, bu çalışmada kullanılan yöntemde hazırlanan üç ayrı film katmanı tetragonal fazı oluşturmak üzere 850°C'de oksijen atmosferi altında katı hal tepkimesine girmekte ve daha sonra tetragonal-ortorombik faz dönüşümü oluşmaktadır.

Tablo 5.1. Literatürden alınan Y-Ba-Cu-O ince film çalışmaları.

Altılık	Kaplama Yöntemi	T _c (onset) (K)	T _c (offset) (K)	Film Hakkında Bilgiler	Ref.
MgO	CVD	90	85	c-ekseninde yönelenmiş	Feng,1991
MgO	Dirençle Buharlaştırma	90	85	tabakasal kaplanmış film	Azoulay, 1992
MgO	Dirençle Buharlaştırma	85	83	Na-katkılı film	Verdyan, 1993
MgO	Ani Buharlaştırma	82	79	c-ekseninde yönelenmiş	Ece, 1989
MgO	Magnetron Püskürtmesi	85	60	iğnemsî morfoloji	Lee, 1987
MgO	Laser Kaplama	-	66	bitmemiş kristallenme	Brorsson, 1990
SrTiO ₃	CVD	-	81	dörtgen taneler	Yamaguchi, 1989
SrTiO ₃	e-demeti Kaplaması	-	82	c-ekseninde yönelenmiş	Levi, 1988
SrTiO ₃	Tabakasal Kaplama	75	40	ince taneler ve çubuksu parçacıklar	Azoulay, 1989
SrTiO ₃	Püskürtme	-	40	kuvvetli altık tepkimesi	Gurvitch, 1987
LaAlO ₃	e-demeti Kaplaması	92	90	uniform kompozisyon	Cooke, 1990
LaAlO ₃	Birlikte Buharlaştırma	87	77	c-ekseninde yönelenmiş	Mogro-Campero, 1992,1993

Tablo 5.1.(Devamı) Literatürden alınan Y-Ba-Cu-O ince film çalışmaları.

Altlık	Kaplama Yöntemi	T _c (onset) (K)	T _c (offset) (K)	Film Hakkında Bilgiler	Ref.
Al ₂ O ₃	Magnetron Püskürtmesi	95	85	uniform kompozisyon	Hang, 1987
Al ₂ O ₃	Püskürtme	92	26	negatif sıcaklık katsayısı	Stamper, 1988
Al ₂ O ₃ / Cu tampon	Birlikte Buharlaştırma	80	78	negatif sıcaklık katsayısı	Qui, 1988
Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ tampon	Püskürtme	91	40	negatif sıcaklık katsayısı	Stamper, 1988
Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ tampon	Birlikte Buharlaştırma	88	80-82	pozitif sıcaklık katsayısı	Mogro-Campero, 1988,1989
Si	Birlikte Buharlaştırma	-	-	Kötü yapışkanlık	Qui, 1988
Si	Püskürtme	95	40-66	uniform olmayan kompozisyon	Aslan, 1988
Si ₃ N ₄ /SiO ₂	Çok katlı Buharlaştırma	83	80	polikristal	Turner, 1988
Si/ZrO ₂ tampon	Birlikte Buharlaştırma	85	81	γ-ışını verildiğinde tamamen bozulma	Herschitz, 1991
YSZ	Püskürtme	-	85	iyi yönlendirilmiş film	Migliuolo, 1994

5.3.1. Polikristal α -Al₂O₃ Üzerinde Elde Edilen İnce Filmler

Çalışmanın ilk aşamasında, filmler polikristal α -Al₂O₃ altlıklar üzerine iki değişik yöntem kullanılarak yapılmıştır. Bu iki yöntem, karışık toz kaplama yöntemi ile ardışık tabakasal kaplama yöntemidir. Kaplama sonrası tavlama işlemi değişen ısı işlem profilleri ile oksijen atmosferi altında yapılmıştır.

5.3.1.1. Karışık Toz Yöntemiyle Hazırlanan İnce Filmler

Daha önceden belirtildiği üzere, YF₃, BaF₂ ve Cu, düşük ve birbirine yakın ergime sıcaklıkları dolayısıyla başlangıç malzemeleri olarak seçilmişlerdir. BaO, özellikle Y ve Y₂O₃ yüksek ergime sıcaklıklarından dolayı dirençle buharlaştırma yöntemiyle kolayca kaplanamazlar.

SEM ve XRD çalışmaları tüm filmlerin sürekli ve amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Tüm bileşenlerin kaplandığı Şekil 5.3'te verilen tipik bir filme ait EDX spektrumunda görülmektedir.

Yaklaşık 2 μ m kalınlığındaki yeni kaplanmış filmler 875°C'de 1 saat ve 475°C'de 1 saat kuru oksijen altında tavllanmışlardır. Tüm işlem boyunca tüp fırın içerisinde kuru oksijen gaz akışı sağlanmıştır. Tüm numunelerde olduğu gibi bu numunelerde de, ısı işlemi hemen öncesinde sistemden bolca gaz geçirilerek iç atmosferin çoklukla oksijen olması sağlanmıştır.

Bu numunenin X-ışınları difraksiyonu çıktısında (Şekil 5.4a) görüldüğü üzere, birincil faz α -BaAlF₅, ikincil faz ise ortorombik (YBa₂Cu₃O_{7-x}) fazdır. Y₂O₃ ve CuO tepecikleri ve belirlenmemiş tepecikler de vardır.

Filmin flor içeriği ile yüksek tavlama sıcaklıklarının film-altlık arayüzeyinde Ba-Al-F bileşikleri oluşumunu kolaylaştırdığı düşünülmektedir. X-ışını kırınımı yardımıyla, ısı işlem sıcaklıkları düştükçe, α -BaAlF₅ faz miktarında düşüş olduğu Tablo 5.2'de verilen tüm ince film deneylerine ait sonuçlardan anlaşılmaktadır.

Şekil 5.5'de görüldüğü gibi, SEM çalışmalarında, homojen morfolojiye sahip sürekli polikristal bir film gözlemlenmiştir. Film üzerinde bir kaç değişik noktada EDX analizi alındıktan sonra (Şekil 5.6b), film boyunca kimyasal kompozisyonun homojen olduğuna karar verilmiştir. EDX analizi sonuçlarına göre flor olmaması, α -BaAlF₅ faz

Tablo 5.2. İnce Film Deneilerine Ait Sonuçlar
Polikristal Al₂O₃ altlık üzerindeki filmler

Kaplama Metodu	Altlık	Tampon Tabaka	Film Kalınlığı	Tavlama İşlemi		X-ışınları Kırınımı		SEM/EDX (atomik oran)				Elektriksel Karakterizasyon	
				Ön-tavlama	Yüksek Sıcak/Düşük Sıcak	Birincil Faz	İkincil Faz	Gözlümler					
Karışık toz	α -Al ₂ O ₃	yok	2 μ m	-	1 hr @ 875	1 hr @ 475	α -BaAlF ₆	O	Genel	2.32	1.85	1.83	yarıiletken > 77K
					Kuru O ₂ geçişi								
Karışık toz	α -Al ₂ O ₃	yok	2 μ m	-	12 hrs @ 900	12 hrs @ 475	α -BaAlF ₆	O	Genel	2.06	1.38	2.56	yarıiletken > 77K
					Kuru O ₂ geçişi								
Karışık toz	α -Al ₂ O ₃	yok	1 μ m	-	2 hrs @ 850	0.5 hr @ 550	O/T	α -BaAlF ₆	Genel	1.28	1.59	3.12	yarıiletken > 77K
					Kuru O ₂ geçişi								
Karışık toz	α -Al ₂ O ₃	yok	6 μ m	-	12 hrs @ 900	12 hrs @ 475	O/T (güçlü)	α -BaAlF ₆	Genel	0.66	1.35	3.99	üstüniletken onset=88.0K, offset<77K
					Kuru O ₂ geçişi								
Ardışık tabakasal	α -Al ₂ O ₃	yok	1 μ m	1 hr @ 600	2 hrs @ 850	O/T	-	Genel	1.37	1.48	3.15	yarıiletken > 77K	
				Yaş O ₂ geçişi									Genel
Ardışık tabakasal	α -Al ₂ O ₃	0.15 μ m	1 μ m	1 hr @ 600	2 hrs @ 850	O	T	Genel	1.16	1.67	3.17	üstüniletken onset=82.2K, offset=80.6K	
				Yaş O ₂ geçişi									Genel

O=Ortorombik, T=Tetragonal

Tablo 5.2. (Devamı) İnce Film Deneylerine Ait Sonuçlar
MgO (100) tek kristal altlıklar üzerindeki filmler

Kaplama Metodu	Altık	Tampon Tabaka	Film Kalınlığı	Tavlama İşlemi			X-ışınları Kırınımı		SEM/EDX (atomik oran)			Elektriksel Karakterizasyon	
				Ön-tavlama	Yüksek Sıcak	Düşük Sıcak	Birincil Faz	İkincil Faz	Gözlemler	Y	Ba		Cu
Ardışık tabakasal	MgO	yok	0.25 µm	1 hr @ 600	2 hrs @ 850	0.5 hr @ 550	-		Genel	-	-	yalıtkan > 77K	
				Yaş O ₂ geçişi									
Ardışık tabakasal	MgO	yok	1 µm	1 hr @ 600	2 hrs @ 850	1 hr @ 550	CuO and BaO	Ba-zengin tabakası bir yapı ile Y-zengin filaman şeklinde oluşumların karışımı.	Genel	2.83	1.84	1.33	yarıiletken > 77K
				Yaş O ₂ geçişi					Tabakalar	3.82	1.44	0.74	
									Filamanlar	1.77	2.96	1.27	
Ardışık tabakasal	MgO	yok	1 µm	1 hr @ 600	2 hrs @ 850	1 hr @ 550	CuO (daha çok) and BaO		Genel	3.21	1.76	1.03	yarıiletken > 77K
				hava					Tabakalar	1.70	2.05	2.25	
									Yaş O ₂ geçişi			Filamanlar	

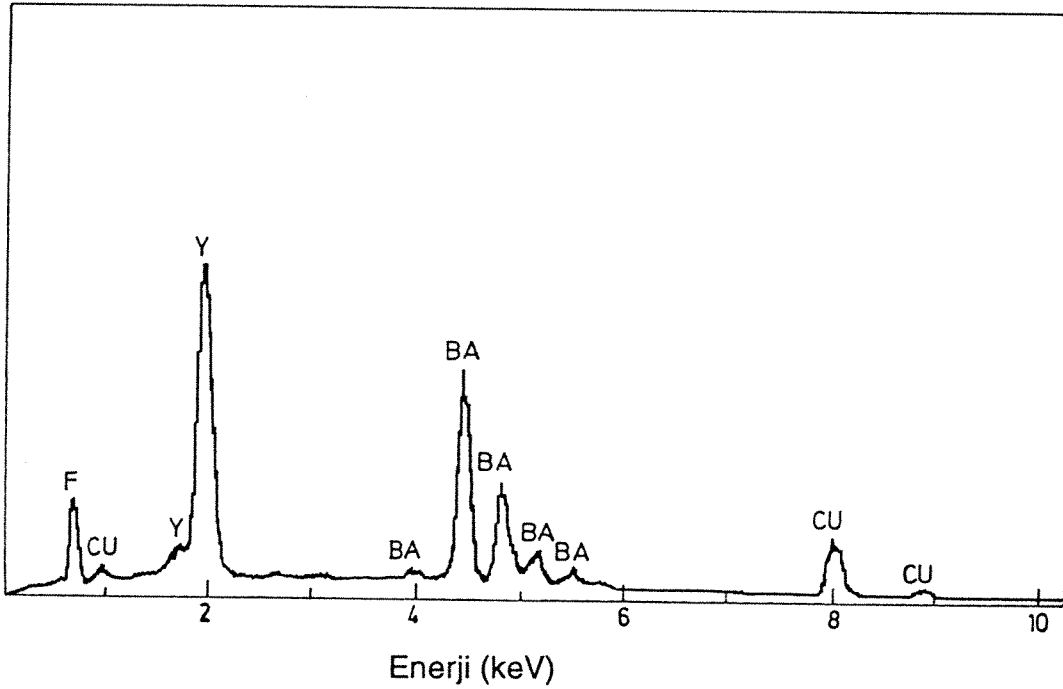
Tablo 5.2. (Devamı) İnce Film Deneylerine Ait Sonuçlar
SrTiO₃ (100) ve LaAlO₃ (100) tek kristal altlıklar üzerindeki filmler

Kaplama Metodu	Altlık	Tampon Tabaka	Film Kalınlığı	Tavlama İşlemi		X-ışınları Kırmımı		SEM/EDX (atomik oran)				Elektriksel Karakterizasyon
				Ön-tavlama	Yüksek Sıcak/Düşük Sıcak	Birincil Faz	İkincil Faz	Gözlemler				
								Y	Ba	Cu		
Ardışık tabakasal	SrTiO ₃	yok	1 µm	1 hr @ 600	2 hrs @ 850	1 hr @ 550	(006),(005),(004) ve bazı bilinmeyen tepeçikler	Genel	2.22	2.18	2.18	yarıiletken > 77K
				Yaş O ₂ geçişi		Bazı ikincil faz parçacıkları var.						
Ardışık tabakasal	SrTiO ₃	yok	1 µm	1 hr @ 600	2 hrs @ 850	1 hr @ 550	(006),(005),(004) ve bazı bilinmeyen tepeçikler	Genel	2.15	1.88	1.98	
				hava	Yaş O ₂ geçişi							
Ardışık tabakasal	LaAlO ₃	yok	1 µm	1 hr @ 600	2 hrs @ 850	1 hr @ 550	(006),(005),(103),(004),(003) ve bazı bilinmeyen tepeçikler	Genel	1.41	1.78	2.81	üstünlükten onset=89.3K, offset=88.1K
				Yaş O ₂ geçişi		Tercihli yönlendirilmiş. Homojen kompozisyon.						
Ardışık tabakasal	LaAlO ₃	yok	1 µm	1 hr @ 600	2 hrs @ 850	1 hr @ 550	(006),(005),(103),(003) ve bazı bilinmeyen tepeçikler	Genel	2.59	2.23	1.18	
				hava	Yaş O ₂ geçişi							
Karışık toz	SrTiO ₃	yok	0.5 µm	1 hr @ 600	2 hrs @ 850	1 hr @ 550	(006),(005),(004) ve bazı bilinmeyen tepeçikler	Genel	2.04	2.97	0.99	yarıiletken > 77K
				Yaş Ar geçişi	Yaş O ₂ geçişi	Homojen bir mikroyapı.						
Karışık toz	LaAlO ₃	yok	0.5 µm	1 hr @ 600	2 hrs @ 850	1 hr @ 550	(006),(005),(004) ve bazı bilinmeyen tepeçikler	Genel	3.11	2.18	0.71	
				Yaş Ar geçişi	Yaş O ₂ geçişi	Tercihli yönlendirilmiş çubuksu bir ağ-yapı var.						
Karışık toz	LaAlO ₃	yok	0.5 µm	1 hr @ 600	2 hrs @ 850	1 hr @ 550	(006),(005),(004) ve bazı bilinmeyen tepeçikler	Genel	1.83	1.69	2.48	yarıiletken > 77K
				Yaş Ar geçişi	Yaş O ₂ geçişi	İyi homojenize olmamış. Tercihli yönlendirme gösteriyor.						
												Baryum

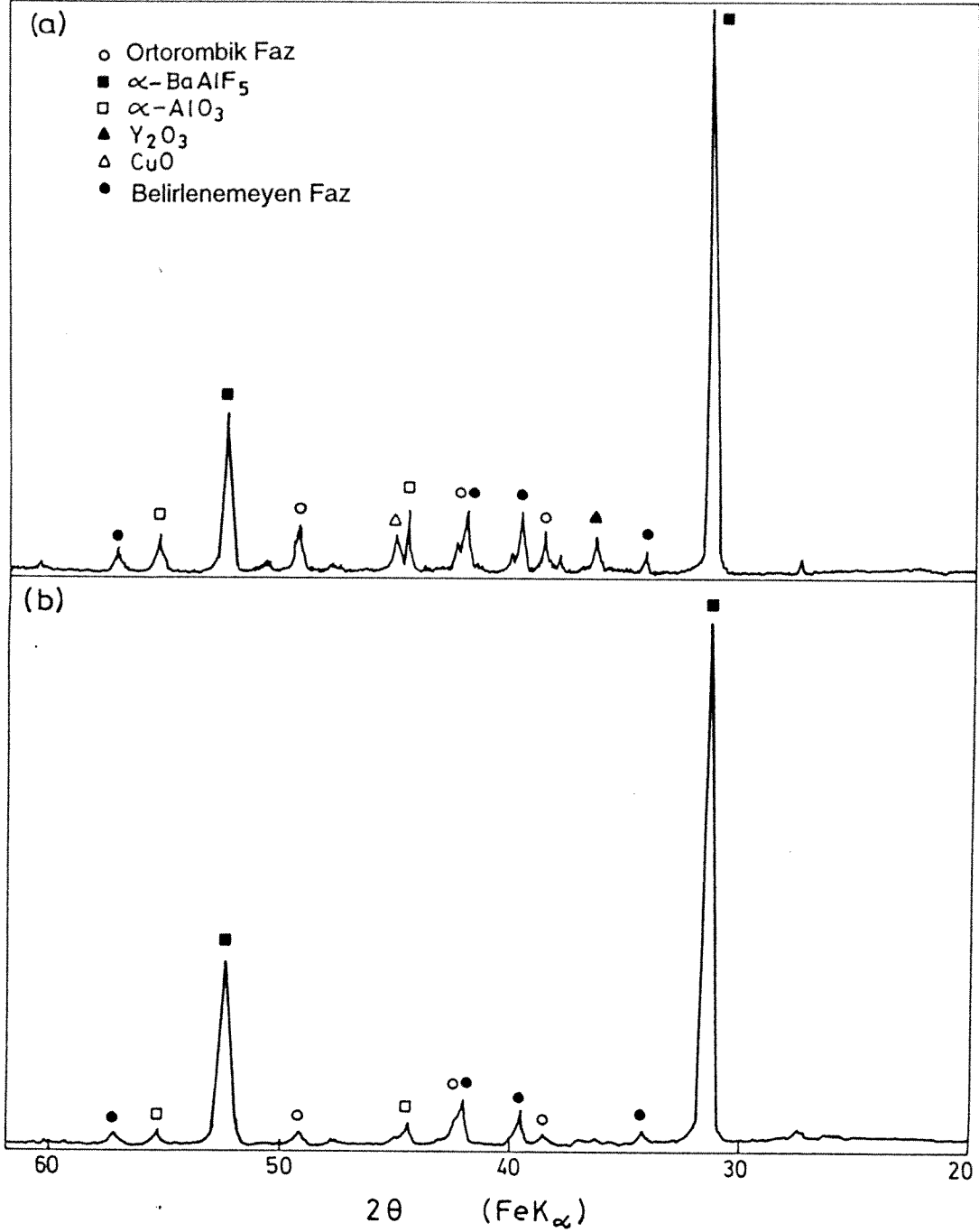
oluşumu tespit eden XRD sonuçları ile bir uyumsuzluk yaratmamaktadır. Çünkü EDX sonuçları sadece film üst yüzeyindeki kimyasal analizi yansıtmaktadır. α -BaAlF₅ ise fazı filmin altlığı bakan yüzünde oluşan bir arayüzey tepkimesi ürünüdür.

Şekil 5.7'de verilen x-ışını analiz haritasında, Y, Ba ve Cu elementleri için elde edilen görüntülerden film kompozisyonundaki homojenlik anlaşılmaktadır. Oksijen için elde edilen harita ise, tüm film yüzeyindeki oksijen dağılımını göstermektedir. Film kesitinden alınan SEM fotoğrafında (Şekil 5.5a) görüldüğü gibi, film kalınlığı yaklaşık olarak 2 μ m olarak belirlenmiştir. Şekil 5.5b ve Şekil 5.6a'da görüldüğü gibi, film yüzeyi düzgün olmayıp, birbirine girişmiş taneciklerden oluşmuştur.

Filmin 77 K üzerinde yarıiletken davranış sergilediği, özdirenç ölçümleri ile gözlemlenmiştir. 90 K civarında olabilen özdirenç düşüşü gözlemlenmemiştir. Bu sonuç film-altlık tepkimesine bağlanmasına rağmen, filmin ikizinin daha yüksek sıcaklıklarda daha uzun süre ile tavlınmasına karar verilmiştir. Film oldukça kalın olduğu için, daha yüksek sıcaklıklardaki bir ısıl işlemin filmin üst yüzeyinde üstüniletkenliği iyileştireceği düşünülmüştür.



Şekil 5.3. Henüz ısıl işlem görmemiş bir filmin EDX spektrumu

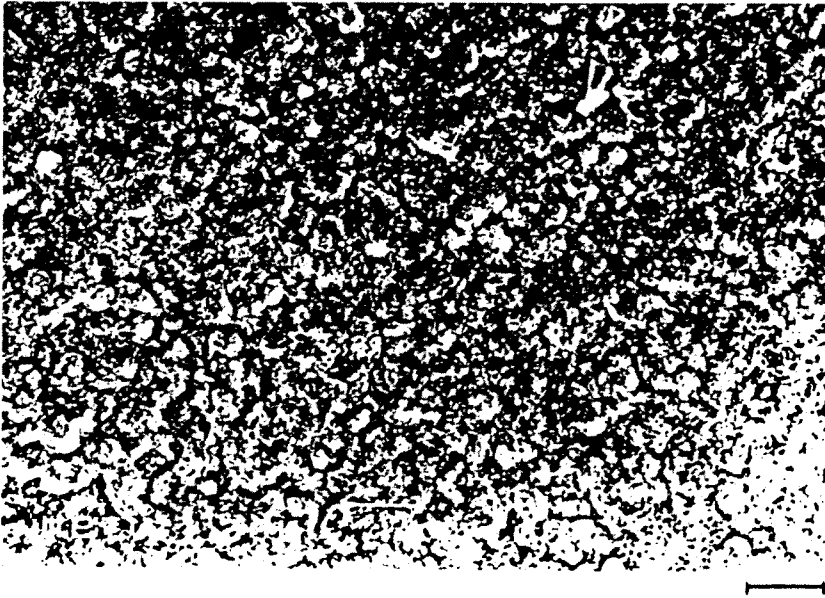


Şekil 5.4 Karışık toz yöntemi ile polikristal α -Al₂O₃ altlık üzerine kaplanmış ve kuru O₂ altında tavllanmış 2 μ m kalınlığında filmlerin XRD çıktıları: (a) 875°C'de 1 saat ve 475°C 1 saat, ve (b) 900°C'de 12 saat ve 475°C'de 12 saat.



a

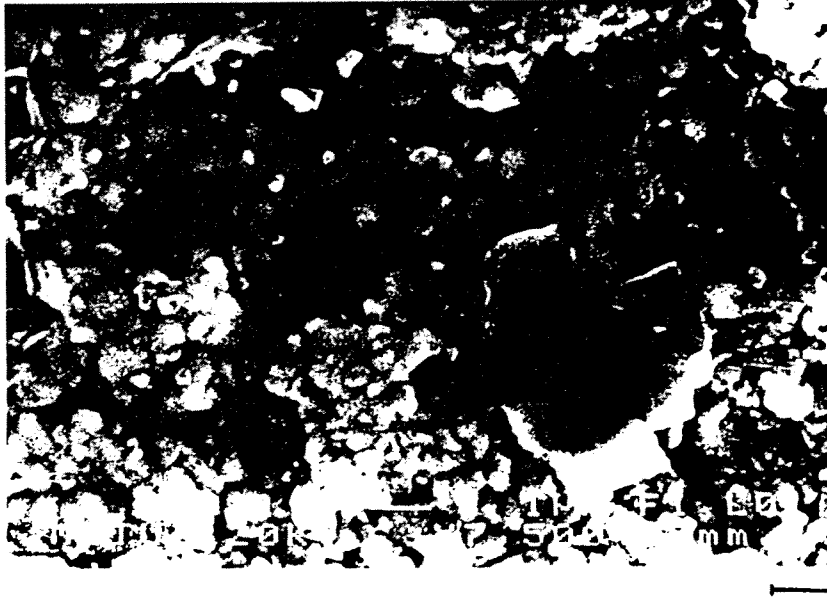
1 μm



b

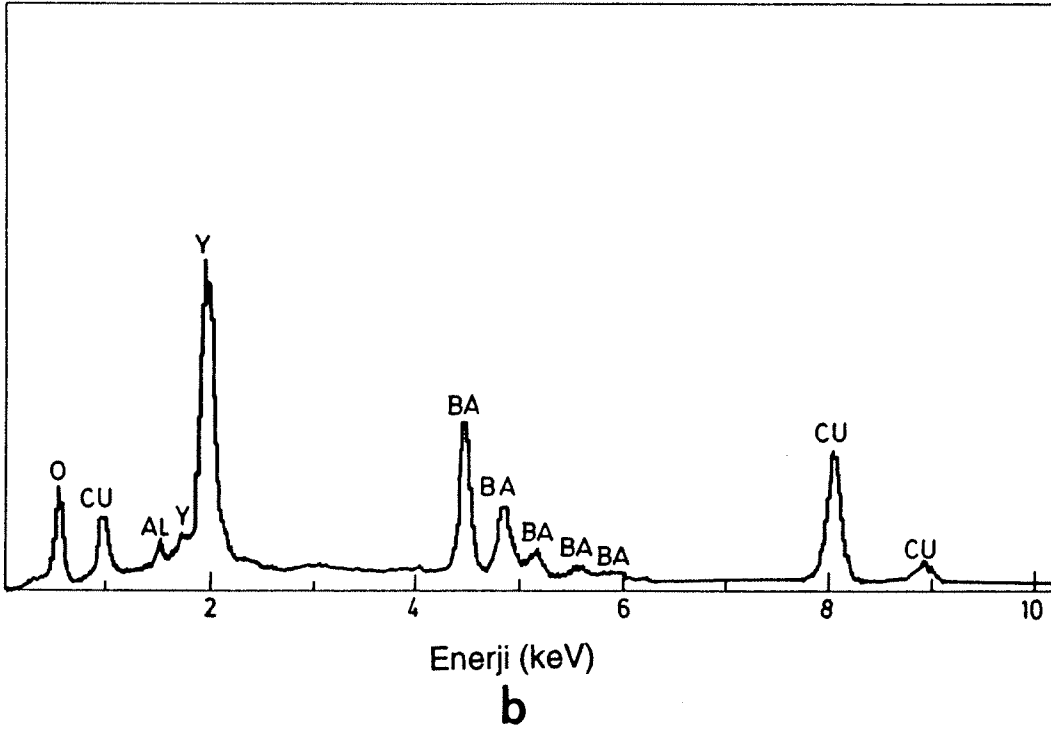
10 μm

Şekil 5.5 Karışık toz yöntemi ile polikristal α -Al₂O₃ altlık üzerinde büyütülmüş ve kuru O₂ altında tavllanmış 2 μm kalınlığında filmin SEM fotoğrafları. (a) Film kalınlığı yaklaşık olarak 2 μm'den biraz fazladır. (b) Film yüzeyinden genel bir görüntü (Bu filmin EDX spektrumu ve x-ışını haritası Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de yer almaktadır).



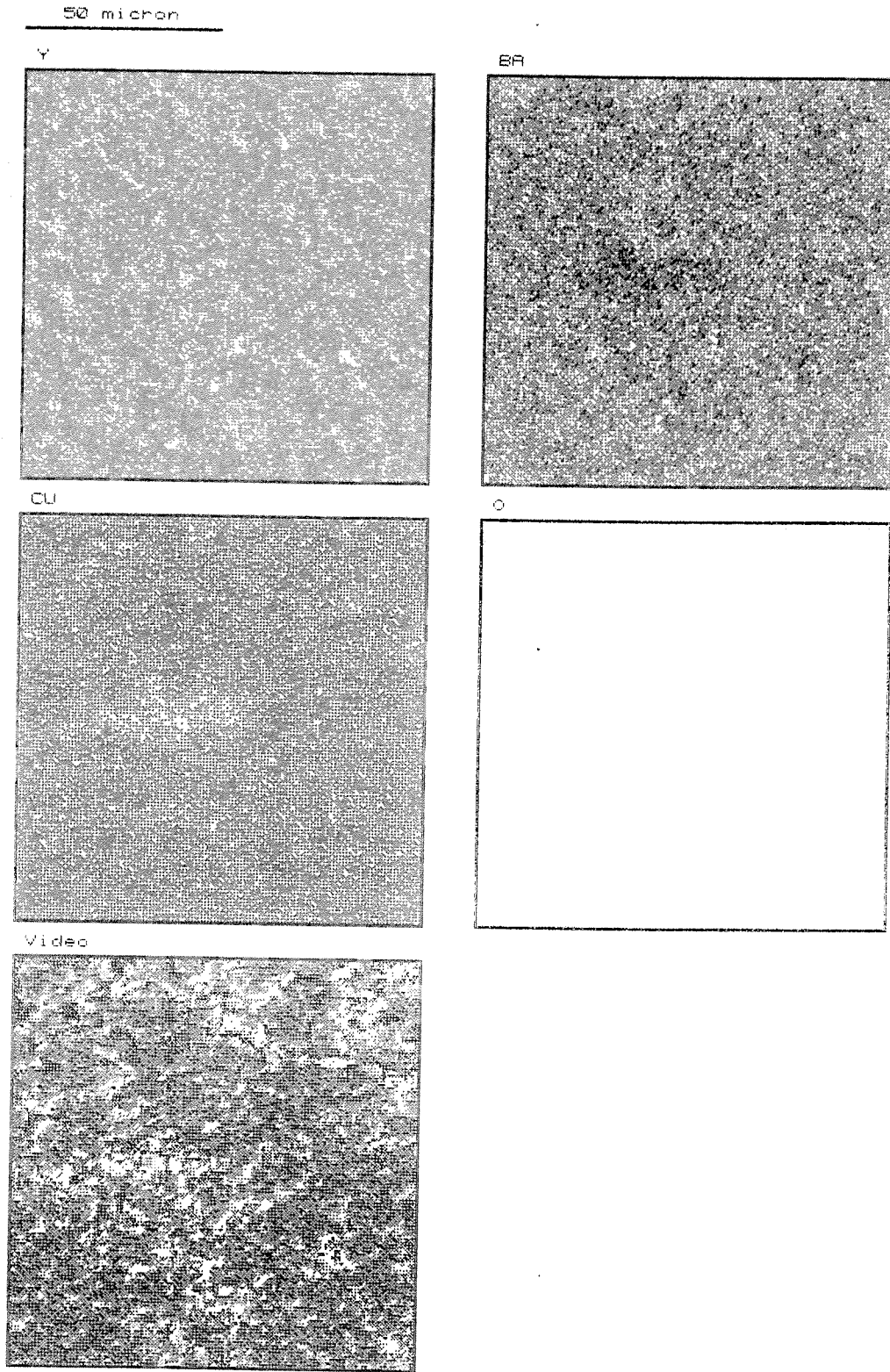
a

1 µm



b

Şekil 5.6. (a) Karışık toz yöntemi ile polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık üzerinde büyütülmüş ve kuru O_2 altında tavllanmış 2 µm kalınlığında filmin SEM fotoğrafı.(b) Aynı filmin EDX spektrumu.



Şekil 5.7. Karışık toz yöntemi ile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık üstüne kaplanmış ve kuru O_2 altında tavllanmış $2\ \mu\text{m}$ kalınlığındaki filmin x-ışını haritası.

Kuru oksijen geçişi altında 900°C'de 12 saat ve 475°C'de 12 saat süren bir tavlama işleminin sonrasında T_c 'de bir iyileşme görülmemiştir (77 K üzerinde yarıiletken davranış). Bununla birlikte XRD çıktısı (Şekil 5.4b), Y_2O_3 ve CuO fazlarının oluşmadığını göstermektedir. Belirlenmeyen faz oluşumunda hafif gerileme, ortorombik faz miktarında bir miktar artış görülmüştür. Fakat hala α -BaAlF₅ belirgin olarak birincil fazdır. Her iki filmde de, α -Al₂O₃ tepelikleri kalın filmde gelen kırınım tarafından bastırılmışlardır.

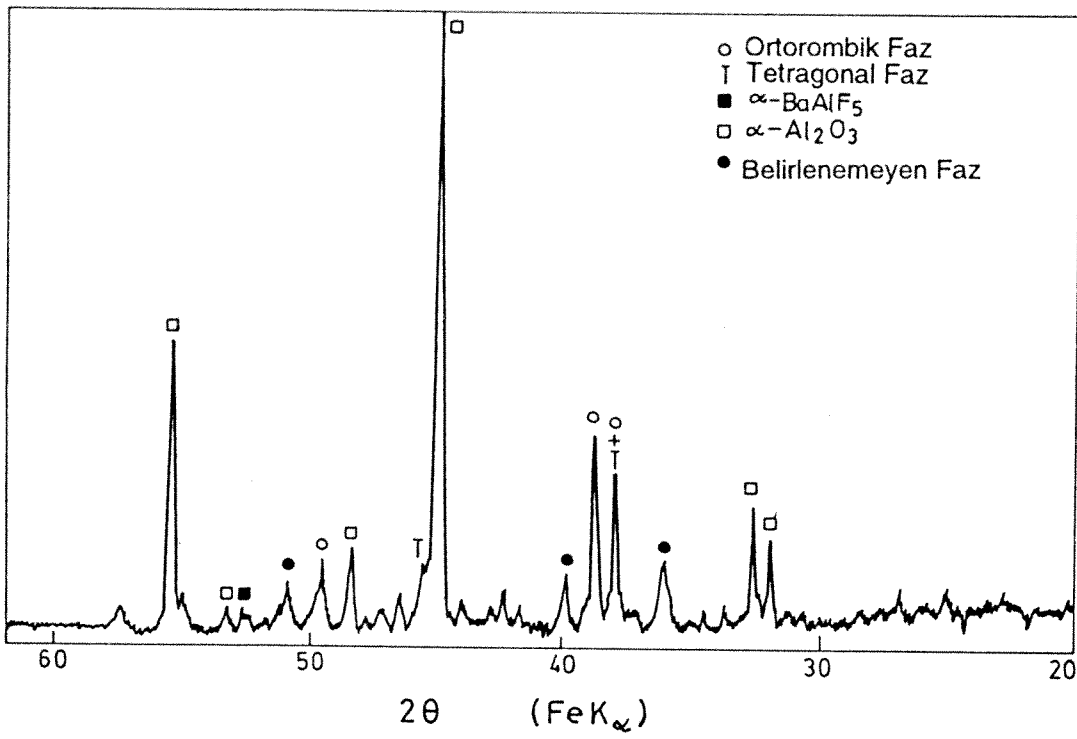
Film kalınlığı ve tavlama işleminin (sıcaklık ve süre) mikroyapı ve elektriksel özellikler üzerindeki etkisini görebilmek için, biri düşük bir sıcaklıkta tavlancak ince bir film (~1 µm), diğeri ise yüksek bir sıcaklıkta tavlancak kalın bir film (~6 µm) olmak üzere iki nümune üretilmesine karar verilmiştir.

İnce olan film kuru oksijen geçişi altında 850°C'de iki saat ve 550°C'de 30 dakika tavlama işlemine tabi tutuldu. Bu filmin tavlama sonrası kalınlığı SEM yardımıyla 1 µm olarak gözlemlenmiştir. Tavlama işleminin yüksek sıcaklık kısmı, film-altlık tepkimesini engellemek için daha düşük bir sıcaklıkta, düşük sıcaklık kısmı ise tetragonal fazın ortorombik faza dönüşümünü teşvik etmek için daha yüksek bir sıcaklıkta yapılmıştır.

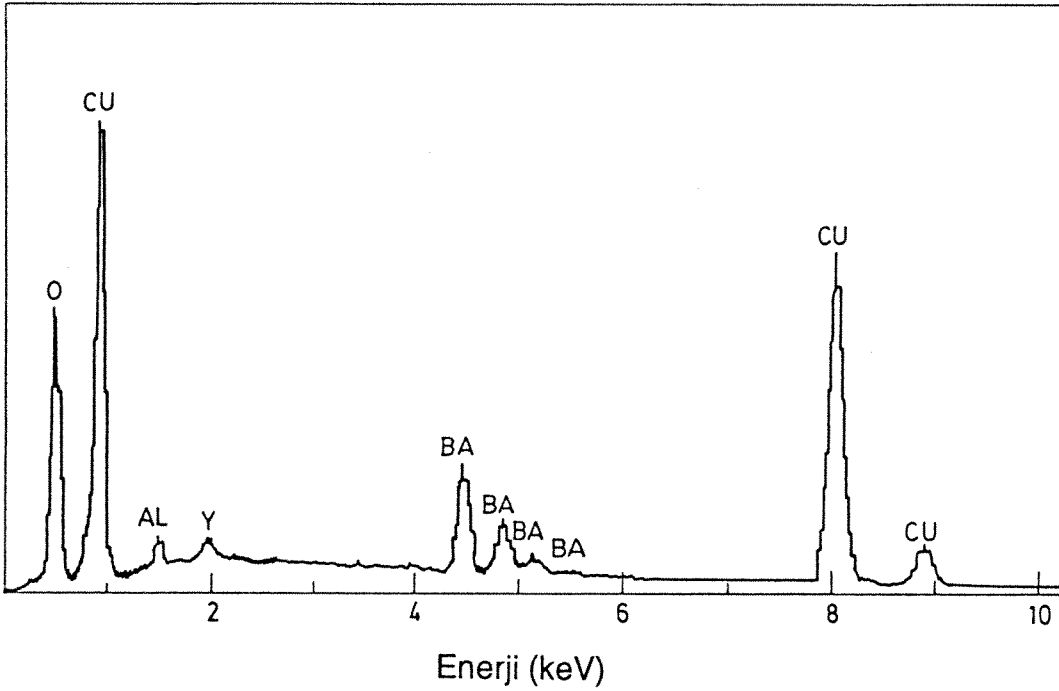
1 µm kalınlığındaki filmin XRD çıktısında (Şekil 5.8) görüldüğü üzere, birincil faz artık α -BaAlF₅ değildir. Birincil faz Y-Ba-Cu-O sisteminin ortorombik ve tetragonal fazlarından oluşan bir faz karışımı, ikincil faz ise α -BaAlF₅ olarak belirlenmiştir.

Film ince olduğundan dolayı, film-altlık tepkimesinin filmin üstüniletken özelliklerini geniş ölçüde bozması beklenmekteydi. Bu tahmin, daha sonra elektriksel özdirenç ölçümleri ile doğrulanmıştır. Bu ölçümlere göre, 77 K üzerindeki sıcaklarda üstüniletken geçişim olmayıp nümune yarıiletken özdirenç davranışı sergilemektedir. SEM çalışmaları 1 µm kalınlığındaki filmlerin yüzey morfolojisinin 2 µm kalınlığındaki filmlerle benzeşim içerisinde olduğunu göstermiştir. EDX analiz çalışmaları film yüzeyinde flor olmadığını ve film yüzeyi boyunca homojen kimyasal kompozisyon bulunduğunu göstermiştir.

Kalın olan film kuru oksijen geçişi altında 900°C'de 12 saat ve 475°C'de 12 saat süren bir tavlama işlemine tabi tutuldu. Bu filmin tavlama sonrası kalınlığının ortalama olarak 6 µm olduğu SEM yardımıyla gözlemlenmiştir. Tavlama işleminin birinci kısmı için seçilen bu yüksek sıcaklığın film altlık arasındaki arayüzey



Şekil 5.8. Karışık toz yöntemi ile polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık üzerine kaplanmış ve kuru O_2 altında 850°C 'de 2 saat ve 550°C 'de 0.5 saat tavllanmış $1\ \mu\text{m}$ kalınlığında filmin x-ışını kırınım çıktısı.



Şekil 5.9. Karışık toz yöntemi ile polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık üzerine kaplanmış ve kuru O_2 altında 900°C 'de 12 saat ve 475°C 'de 12 saat tavllanmış $6\ \mu\text{m}$ kalınlığında filme ait EDX spektrumu.

tepkimelerini arttırması beklenmektedir. Fakat film çok kalın olduğundan, bu tepkime ürünlerinin olumsuz etkilerinin gözlemlenebileceği beklenmemiştir. Tavlamanın düşük sıcaklık kısmı daha yüksek bir sıcaklıkta yapılmamasına rağmen bu süreçte bir uzatmaya gidilmiştir.

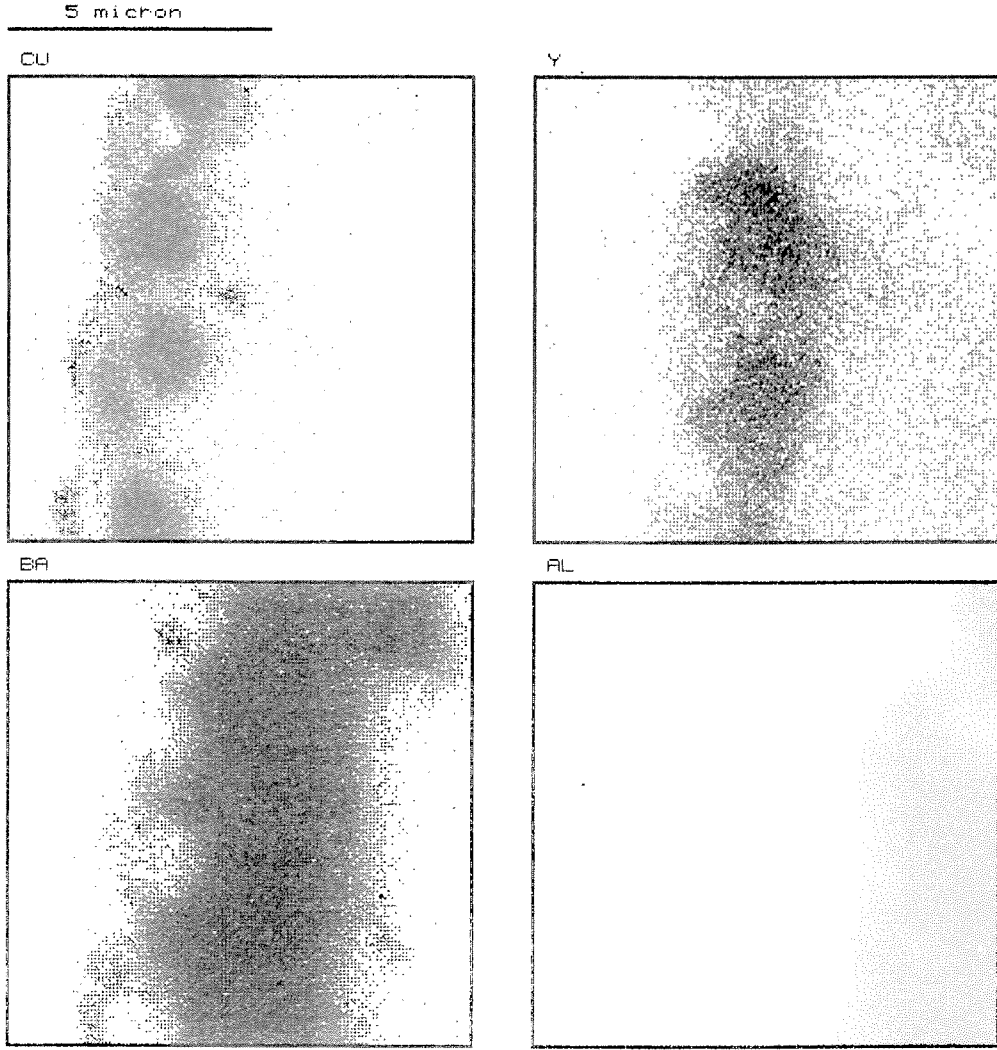
6 µm kalınlığındaki bu filmin yüzey morfolojisi de ilk üretilen (2 µm kalınlığındaki) filmlere çok benzemektedir, fakat bu filmin yüzeyi daha pürüzlü bir görünümde dir. EDX analizlerinde flor içermeyen homojen bir kimyasal kompozisyon görülmüştür. Tipik bir analiz çıktısı Şekil 5.9'de verilmektedir. Bununla birlikte, film çok kalın olduğu için, filmin altlığı bakan yüzünde flor kalması mümkündür. EDX analizinin çok yüksek bir bakır içeriği göstermesi de dikkate değerdir.

Durumu ortaya çıkarmak amacıyla filmin kesiti üzerinde çalışılmış ve bu kesit üzerinde elde edilen x-ışını analiz haritalarında film kalınlığı boyunca faz ayırımı olayı görülmüştür (Şekil 5.10). Görüldüğü gibi, Y ve Ba altlığı doğru yayınım gösterirlerken, Cu altlıktan uzağa doğru bir yayınım göstermiştir. Aslında, ergime sıcaklıkları arasındaki farklılıklardan dolayı, ilk kaplanan tabakaların bakırca zengin, daha sonraki tabakaların ise BaF₂ açısından zengin ve bakırca fakir olması beklenmektedir. Yeni kaplanmış filmlerin EDX analizleri de bakır eksikliği ve Ba fazlalığı göstermiştir.

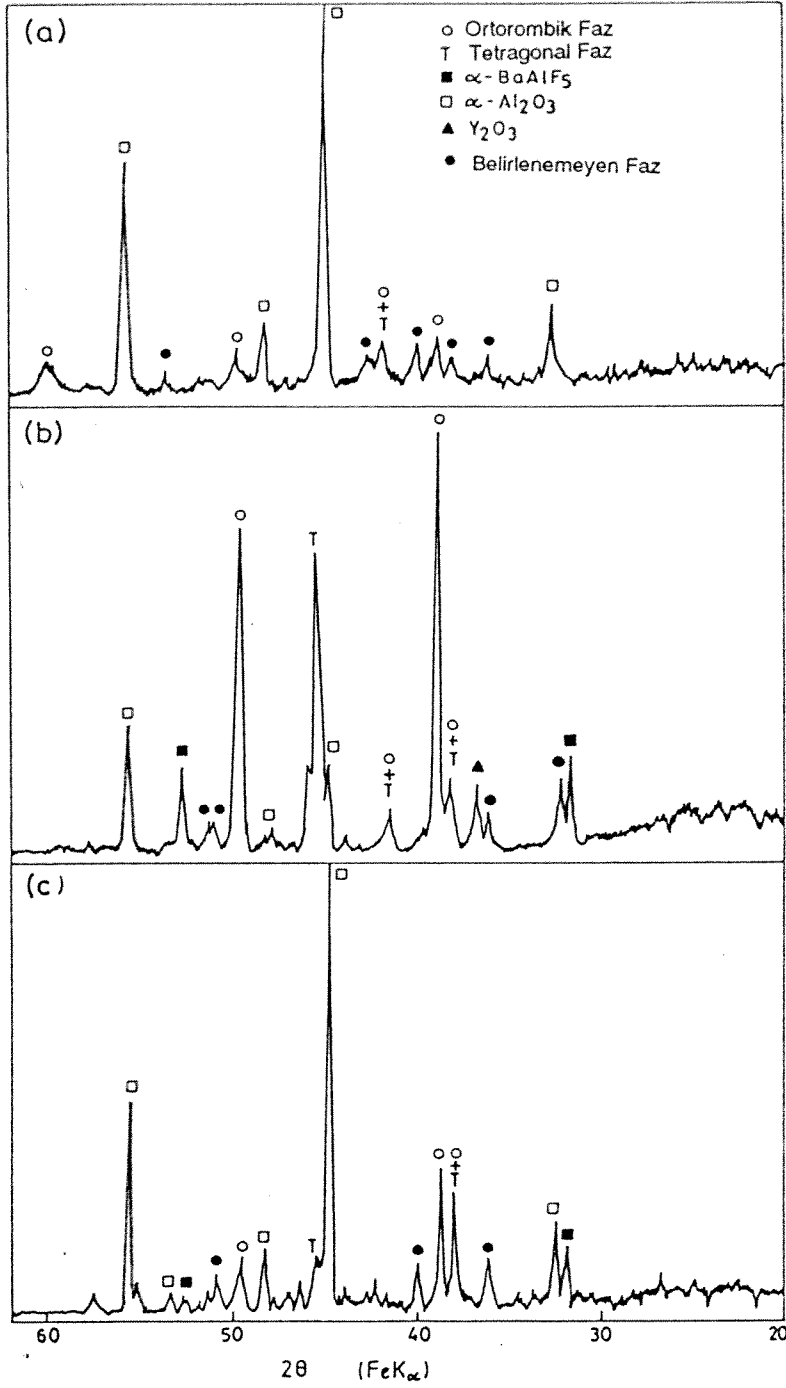
Tablo 5.2'de görüldüğü gibi, alümina altlık üzerindeki filmlerin üst yüzeyinde her zaman Ba eksikliği mevcuttur. 6 µm kalınlığındaki filmde görülen durumda ise filmin en üst yüzeyinde katyon oranı Y:Ba:Cu = 0.66:1.35:3.99 olarak elde edilmiştir.

Şekil 5.11b'de görülen x-ışını kırınımı çıktısı birincil fazın ortorombik ve tetragonal fazların bir karışımı olduğunu ve bir miktar da α-BaAlF₅ fazı oluştuğunu göstermektedir. Aslında α-BaAlF₅ miktarı daha fazladır. Bu faz 6 µm derinlikte oluştuğu için, kendisine ait kırınım tepcikleri o kadar güçlü değildir.

Bu filmin öz direnç ölçümleri 88.0 K değerinde bir T_{c,onset} sonucunu vermiştir. Üstüniletken geçişimin 77K'in altında bir sıcaklıkta geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştiği düşünülmektedir (Şekil 5.12). Üstüniletken film tabakası çok kalın olduğu için, bu tabakanın elektriksel direncinin gerek filmin altlığı bakan yüzünde oluşan arayüzey tepkime katmanına ait, gerekse filmin üst yüzeyinde oluştuğu varsayılan çok ince bir yalıtkan tabakaya ait elektriksel dirençle etkileşimi en alt düzeyde olmaktadır. Gözlemlenen üstüniletken geçişimi bu nedene bağlanabilir.



Şekil 5.10. Karışık toz yöntemi ile polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık üzerine kaplanmış ve kuru O_2 altında 900°C 'de 12 saat ve 475°C 'de 12 saat tavllanmış $6\ \mu\text{m}$ kalınlığındaki filmin arakesiti boyunca alınmış x-ışını haritası.

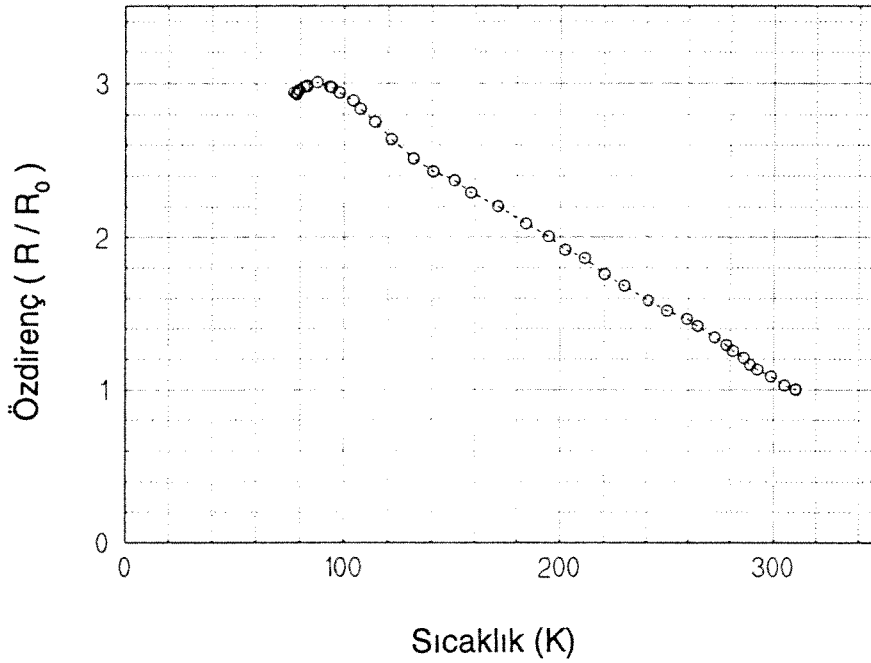


Şekil 5.11. α -Al₂O₃ altlıklar üzerine kaplanmış filmlere ait XRD çıktıları. (a) Ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle hazırlanmış ve nemli O₂ altında 600°C, 850°C ve 475°C'de sırasıyla 1 saat, 2 saat ve 1 saat tavllanmış 1 μ m kalınlığında film. (b) Karışık toz yöntemiyle hazırlanmış ve kuru O₂ altında 900°C'de 12 saat ve 475°C'de 12 saat tavllanmış 6 μ m kalınlığında film. (c) Karışık toz yöntemiyle hazırlanmış ve kuru O₂ altında 850°C'de 2 saat ve 550°C'de 0.5 saat tavllanmış 1 μ m kalınlığında film.

5.3.1.2. Ardışık Tabakasal Kaplama Yöntemiyle Hazırlanan İnce Filmler

Bu noktaya kadar yapılan çalışmalar üstüniletken Y-Ba-Cu-O ince filmlerinin polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlıklar üzerinde karışık toz yöntemi ile elde edilmesinde karşılaşılabilecek iki malzeme mühendisliği problemini ortaya çıkarmıştır: film-altlık arayüzey tepkimeleri ve filmin en üst yüzeyinde olduğu varsayılan ince bir yalıtkan tabaka. Bu iki problem daha önce literatürde rapor edilen faz ayrımı (Azoulay, 1989) ile bağlantılandırılabilir. Bu problemleri aşmak için nünunelerin üretim aşamalarında 5 değişiklik öngörülmüştür.

Birincisi, bileşenlerin ardışık olarak buharlaştırılmasının faz ayrımını engelleyebileceği düşünülmektedir. Burada önemli olan nokta işlemin doğru bir sıralama ile yapılmasıdır. Filmin alt yüzünde $\alpha\text{-BaAlF}_5$ oluşumunun azalması için Ba ilk tabaka olarak, filmin üst yüzünde yalıtkan bir tabaka olarak yer alan CuO oluşumunun azaltılması için ise Cu son tabaka olarak kaplanmamalıdır.



Şekil 5.12. Karışık toz yöntemiyle hazırlanmış ve kuru O₂ altında 900°C'de 12 saat ve 475°C'de 12 saat tavllanmış 6 µm kalınlığında filmin oda sıcaklığı ile 77K arasında öz direnç-ısı profili.

Faz ayrımı Cu'ın YF_3 ve BaF_2 'den uzağa doğru tercihli yayılımını işaret etmektedir. Cu'ın yayılımını diğer katyonlara göre ters yönde yayılımı teşvik eden bir itici kuvvete sahip olabilir. Dolayısıyla Cu tabakasının diğer iki bileşen tabaka arasında sandviç edilmesi en uygun kombinasyon olmaktadır. Bu yolla Cu'ın YF_3 ve BaF_2 'den kaçışına sebep olan itici kuvvetlerin birbirlerini engellemesi dolayısıyla, konsantrasyon gradyanı etkili bir itici güç olarak yer almaktadır (Azoulay, 1989). Dolayısıyla kullanılan kaplama sırası YF_3 , Cu ve BaF_2 olarak seçilmiştir.

İkinci olarak, sisteme su buharı girişi florun filminden uzaklaştırılmasını olumlu yönde etkilediğinden, α - $BaAlF_5$ gibi flor içeren film-altlık reaksiyon ürünlerinin oluşumunu doğrudan azaltmaktadır.

Daha önceden tanımlandığı gibi (Levi,1988 ve Feenstra,1991), su buharı eklenmesi BaF_2 'nin BaO 'e dönüşümü için gereklidir. Su banyosunun sıcaklığı değiştirilerek, gazın su buharı içeriği kontrol edilebilir ve BaF_2 dönüşüm kinetiği modifiye edilebilir. Isıl işlem düzeneği su banyosunun sıcaklığı kontrol edilebilecek şekilde hazırlanmıştır. Buna rağmen, bu çalışmada rapor edilen filmler için, su banyosu sıcaklığı oda sıcaklığında tutularak su buharı kısmi basıncı sabit tutulmuştur.

Üçüncüsü, florun daha iyi uzaklaştırılması için, nünuneler düşükçe bir sıcaklıkta ($600^\circ C$) bir ön-tavlamaya tabi tutulabilirler. Yüksek-sıcaklık tavlama işlemi sırasında ciddi oksitlenme söz konusudur. Oksitlenme filmin oksijene maruz bırakılan dış yüzeyinden başlar. Buna rağmen, kristallenme filmin altlığa bakan yüzünden başlamaktadır. Oluşan oksit tabakaları yayınıma karşı bir bariyer olarak davranabilir ve florun filmin altlığa bakan yüzünden iyi uzaklaştırılmamasına katkıda bulunabilirler.

Dördüncü olarak, film ile altlık arasında yayılım bariyeri olarak bir tabaka kaplanabilir. Fakat, bu tabaka film ile üstüniletken özellikleri bozacak yönde bir etkileşime girmemelidir. Y-Ba-Cu-O sistemine yabancı olmamaları açısından Cu ve CuO bu iş için iyi birer adaydır. Ayrıca, aşırı Cu filmin üstüniletken özelliklerini iyileştirebilir. Hazırlanışındaki kolaylık sebebiyle tampon tabaka olarak Cu seçilmiştir (CuO tampon tabakası önceden kaplanmış bir Cu tabakasının oksitleyici bir atmosferde tavlama ile elde edilebilir).

Beşincisi, film kalınlaştıkça faz ayrımının miktarı da artmaktadır. Tavlama sıcaklık ve süresindeki artışa karşılık, filmin üst yüzeyindeki bakır içeriği de artmaktadır (Tablo

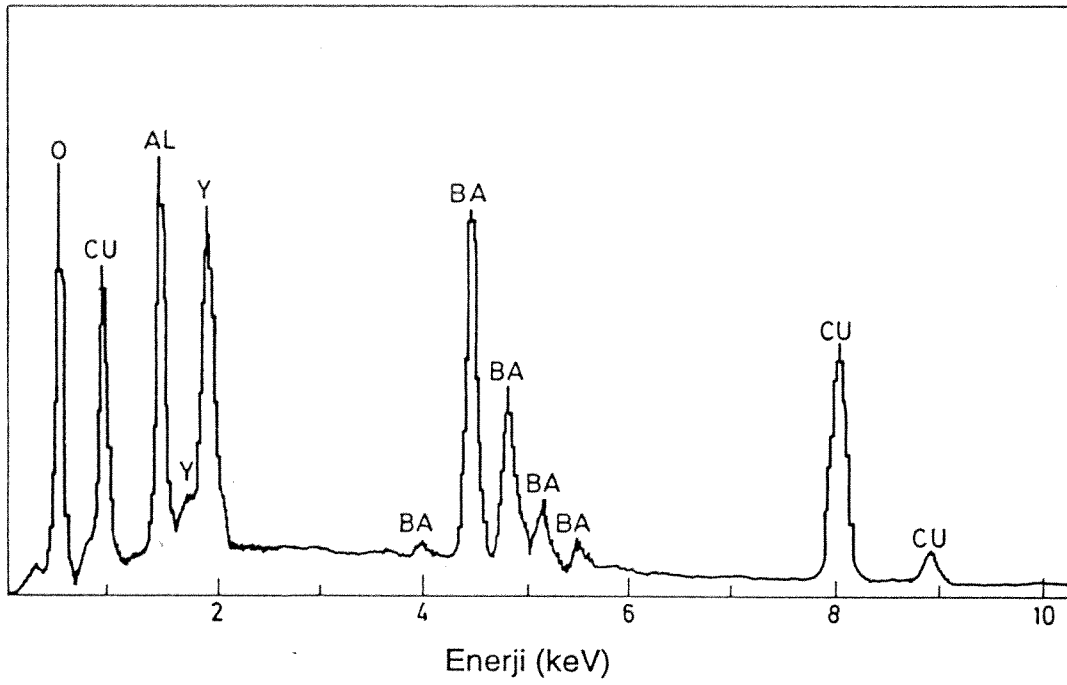
5.2). Dolayısıyla, daha sonraki çalışmalar için 1 µm veya daha ince bir film kalınlığı seçilmiştir.

Bu fikirler ışığında ilk önce, ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile iki nümune üretilmiştir. Bu nünunelerde sırasıyla YF₃, Cu ve BaF₂ tozları polikristal α-Al₂O₃ altlıklar üzerine 1 µm film kalınlığına sahip olacak şekilde kaplandılar. Bu filmlerden ikincisinde, film ile altlık arasına 0.15 µm kalınlığında bir Cu tampon tabakası kaplanmıştır. Her iki film de aynı şekilde ısıl işlem görmüşlerdir. 600°C'de 1 saat süren bir ön-tavlama ve 850°C'de iki saat ve 475°C'de 1 saat süren bir tavlama işlemi takip etmektedir. Proses süresince reaksiyon bölgesinden oksijen gazı geçirilmiş ve bu gaz fırına girmeden hemen önce oda sıcaklığındaki damıtık su içinde nemlendirilmiştir.

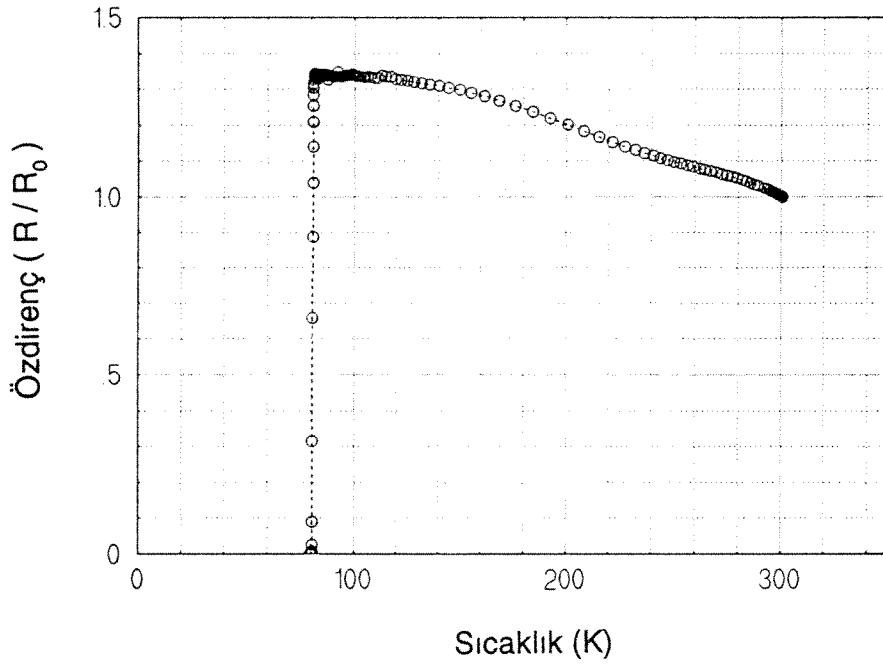
Tampon tabakaya sahip olmayan nümune sadece 1 µm kalınlığında olmasına rağmen XRD çıktısında (Şekil 5.11a) α-BaAlF₅ tepeciği görülmedi. Film ince olduğu için, altlığa ait kırınım tepeciklerinin filme ait olan tepecikleri bastırıldığı gözlenmiştir. Buna rağmen, ortorombik faz tepecikleri bir adet tetragonal faz tepeciği ile birlikte tanımlanabilmiştir. Filme ait EDX spektrumunda (Şekil 5.13) flor elementine ait enerji seviyesinde görülen keskin vadi, kullanılan gazın nemlendirilmesiyle florun sistemden daha iyi uzaklaştırıldığı düşüncesini desteklemektedir. Buna rağmen, elektriksel özdirenç ölçümlerinde film üstüniletken davranış göstermemiştir. Bu durum filmin üst yüzeyindeki bir yalıtkan tabakanın alttaki üstüniletken tabakanın ölçülmesini engellemesine bağlanmıştır.

Tampon tabakaya sahip olan nümune 77 K'in üzerinde bir üstüniletken geçişim ile değişik bir tablo ortaya koymuştur. 82.2 K değerinde bir T_{c,onset} gösteren nünunenin özdirenci oldukça keskin bir geçişimin ardından 80.6 K'de sıfır değerini almıştır (Şekil 5.14). T_c değerinin çok yüksek olmaması (peletlerde yaklaşık 90 K) altlık özdirencinin ölçülen özdirence olan katkısından kaynaklanmaktadır. Altlık özdirencinin ölçümlerle etkileşmesi 6 µm kalınlığındaki filmde bu filme kıyasla çok daha az önemlidir. Dolayısıyla 6 µm kalınlığındaki film daha yüksek bir T_{c,onset} değeri vermiştir.

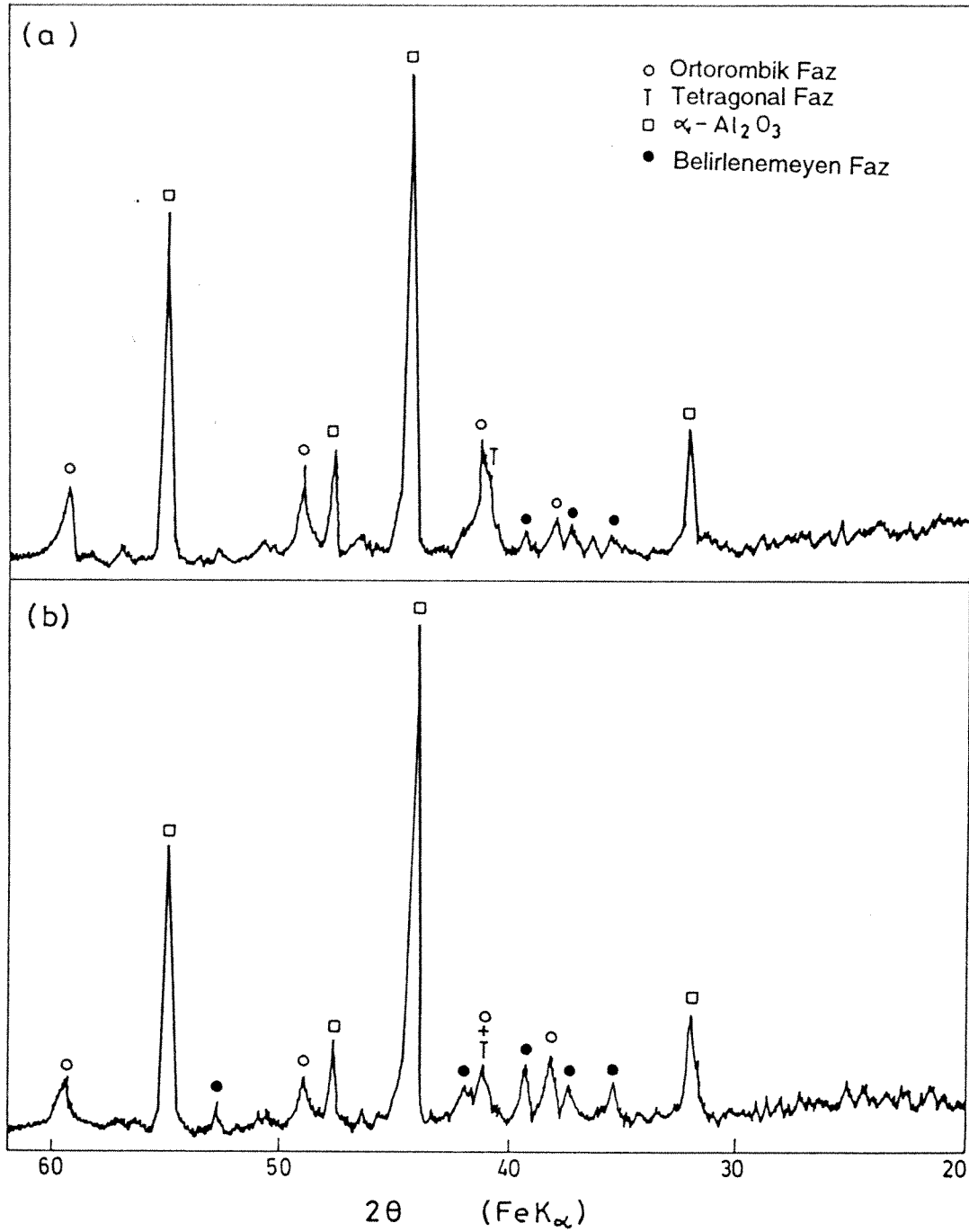
Tampon tabakaya sahip filme ait XRD çıktısı (Şekil 5.15a) tampon tabakasız filme ait olan XRD çıktısıyla karşılaştırılabilir (Şekil 5.15b). En önemli farklılık ortorombik fazın tetragonal faza olan oranındaki artıştır. SEM çalışmalarında homojen morfolojiye sahip polikristal yapıda sürekli bir film gözlemlenmiştir (Şekil 5.16b). Bu filme ait tipik bir EDX spektrumu Şekil 5.17'de verilmektedir. EDX spektrumu filmde hiç flor



Şekil 5.13. Polikristal α - Al_2O_3 altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle hazırlanan ve nemli O_2 atmosferinde 600°C , 850°C ve 475°C 'de 1 saat, 2 saat ve 3 saat tavllanmış $1\ \mu\text{m}$ kalınlığındaki filmin EDX spektrumu.



Şekil 5.14. Polikristal α - Al_2O_3 altlık ve ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle $0.15\ \mu\text{m}$ kalınlığında Cu tampon tabakası üzerine kaplanan ve nemli O_2 atmosferinde 600°C , 850°C ve 475°C 'de 1 saat, 2 saat ve 1 saat tavllanmış $1\ \mu\text{m}$ kalınlığındaki filmin ısıya bağlı elektriksel öz direnç davranışı. $T_{c,onset}$ $82.2\ \text{K}$ değerindedir ve öz direnç geçişimi $80.6\ \text{K}$ 'de sonlanmaktadır.

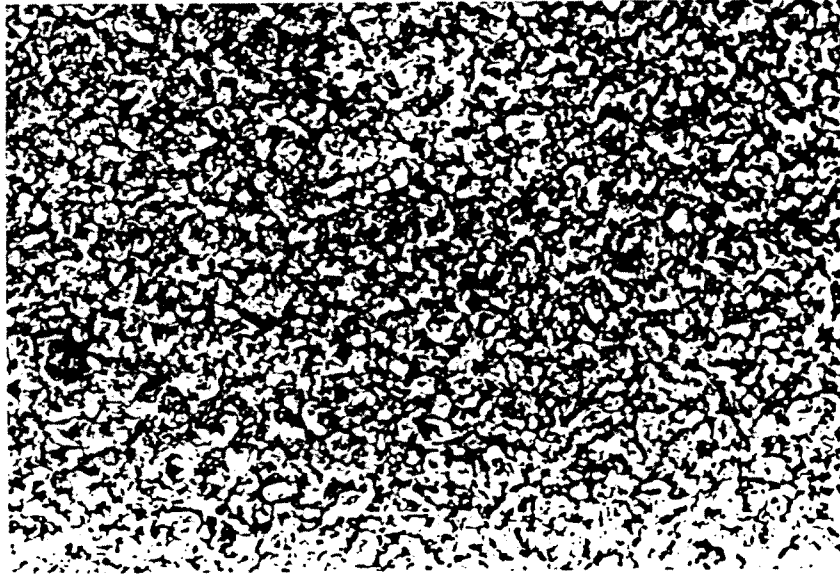


Şekil 5.15. Polikristal α -Al₂O₃ altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle kaplanan ve nemli O₂ atmosferinde 600°C, 850°C ve 475°C'de 1 saat, 2 saat ve 1 saat tavlınmış 1 μ m kalınlığındaki filmlerin XRD çıktıları: (a) 0.15 μ m kalınlığında Cu tampon tabakası üzerine kaplanmış film, (b) doğrudan altlık üzerine kaplanmış olan film.



a

1 μm



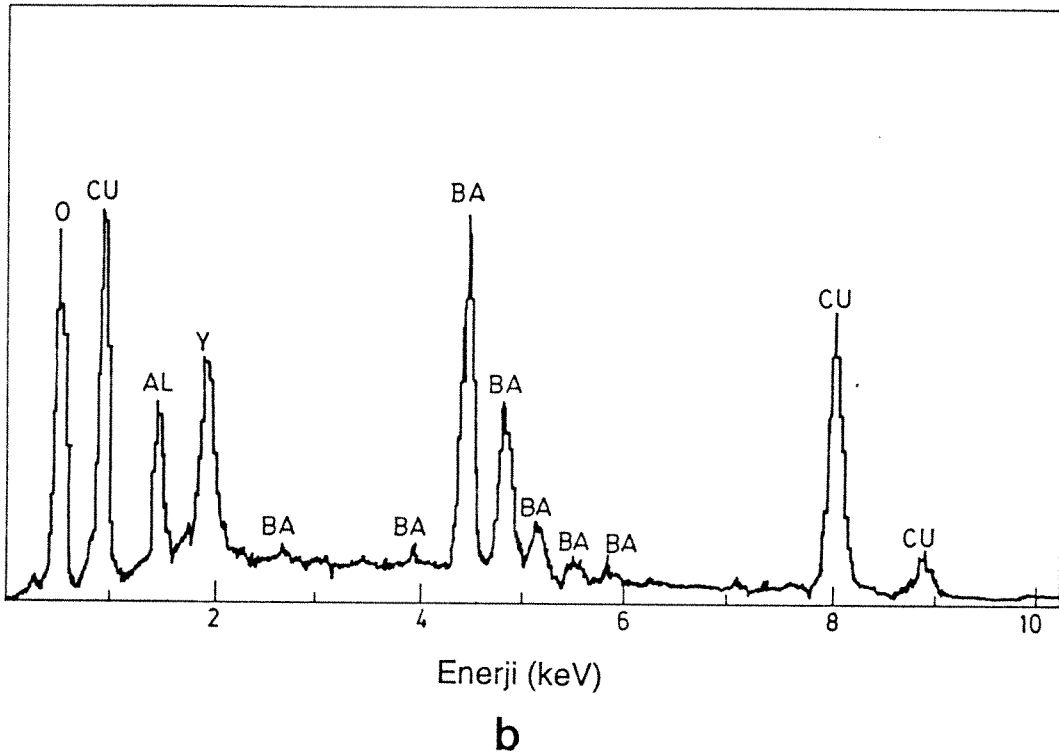
b

10 μm

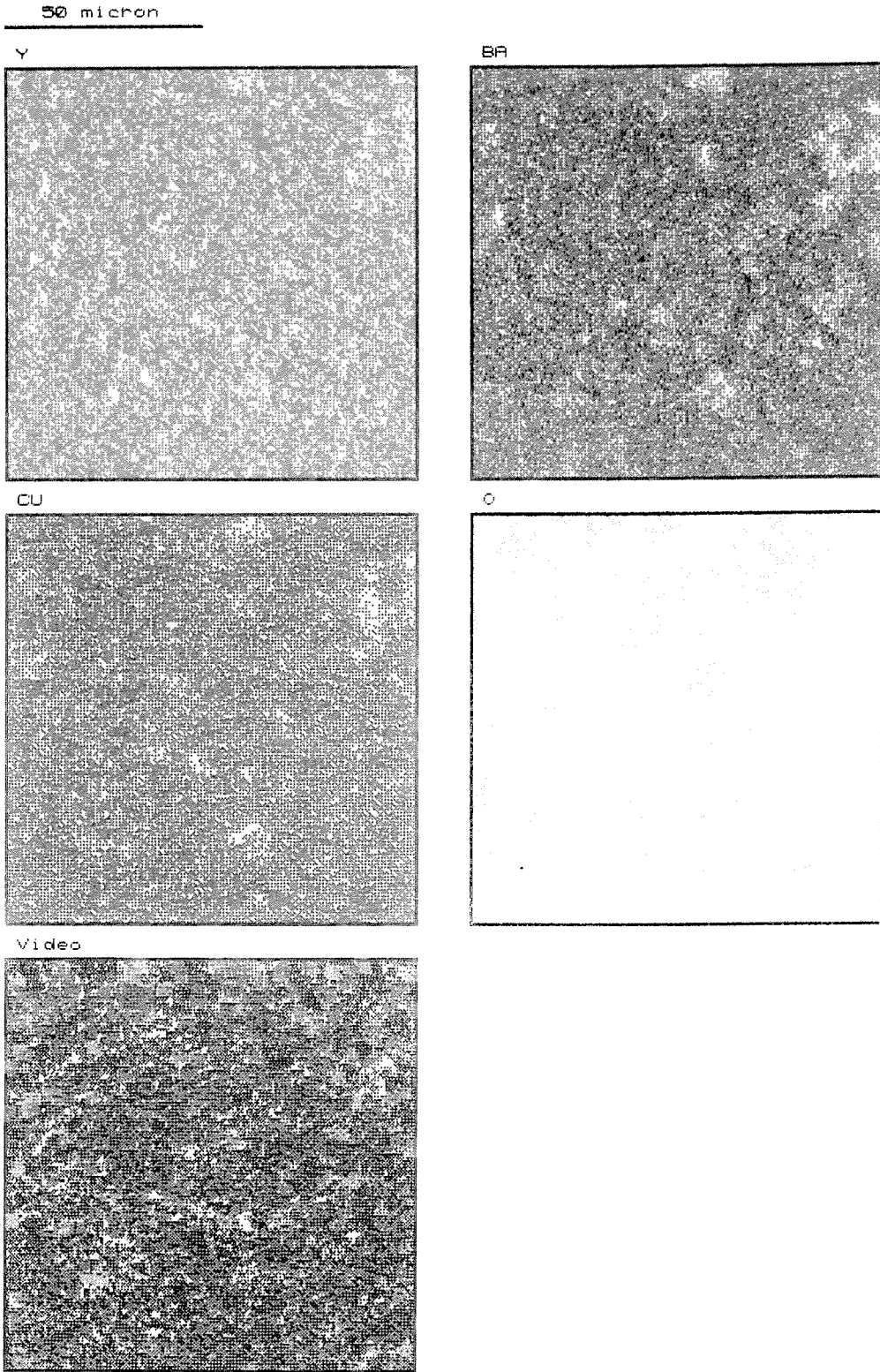
Şekil 5.16. Polikristal α - Al_2O_3 altlık ve ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle 0.15 μm kalınlığında Cu tampon tabakası üzerine kaplanan ve nemli O_2 atmosferinde 600°C, 850°C ve 475°C'de 1 saat, 2 saat ve 1 saat tavllanmış 1 μm kalınlığındaki filmin SEM fotoğrafları. (a) Film kalınlığı 1 μm civarındadır. (b) Film yüzeyinden genel bir görüntü

kalmadığı izlenimini vermektedir. Kompozisyonun homojenliği Şekil 5.18'de verilen x-ışını haritasıyla da desteklenmektedir. Şekil 5.16a'da filmin kesitinden alınmış olan SEM fotoğrafında görüldüğü üzere filmin kalınlığı yaklaşık 1 µm'dir. Şekil 5.16b'de görüldüğü gibi, film yüzeyi pek düzgün olmayıp birbirine girişmiş çok sayıda parçacıktan oluşmaktadır.

Sonuçlar göstermektedir ki, tavlama sırasında altlık ile önemli miktarda tepkime meydana gelmiştir ve bu miktar tavlama sıcaklığı düştükçe azalmaktadır. Bu sonuç, film inceldikçe film-altlık tepkimelerinin artan önemi dolayısıyla öz direncinde arttığı yolundaki gözlemlerle uyum içerisindedir. Eğer tavlama sıcaklığı 750°C'nin altında bir sıcaklığa indirilirse, ortorombik fazın oluşumu gerçekleşmemektedir (Raveau, 1987).



Şekil 5.17. Polikristal α - Al_2O_3 altlık ve ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle 0.15 µm kalınlığında Cu tampon tabakası üzerine kaplanan ve nemli O_2 atmosferinde 600°C, 850°C ve 475°C'de 1 saat, 2 saat ve 1 saat tavllanmış 1 µm kalınlığındaki filmin EDX spektrumu.



Şekil 5.18. Polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle kaplanmış $0.15\ \mu\text{m}\ \text{Cu}/1\ \mu\text{m}\ \text{Y-Ba-Cu-O}$ filmine ait x-ışını haritası.

XRD analizleri, genellikle çok-fazlı olan filmlerin en iyi elektriksel özellikleri gösterenlerinin üstüniletken faza ait XRD tepeliklerini de en güçlü olarak gösterenler oldukları sonucunu vermektedir. XRD çıktıları ayrıca $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerine kaplanan filmlerin hiç tercihli yönlenme göstermediklerini işaret etmektedir. Altlığın granüler polikristal doğasından dolayı bu beklenmektedir. T_c sıcaklığı üzerinde metalik malzemelerde görülen özdirenç davranışı, çalışılan ince film kompozisyonlarında gözlemlenmemiştir. Özdirençin gösterdiği negatif sıcaklık katsayısı film kompozisyonunun uygun stokiyometride olmamasına bağlanabilir.

Literatürde verilen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık üzerinde elde edilen filmlerde üstüniletken geçişimi tipik olarak sıvı azot sıcaklığı altında gerçekleşmektedir. Bu çalışmada sıvı azot sıcaklığı üstünde görülen üstüniletkenlik davranışı seçilen ardışık tabakasal kaplama yönteminin benzer sistemlerde de başarılı sonuçlar vermesi beklenmektedir.

5.3.2. Tek Kristal Altlıklar Üzerinde Elde Edilen İnce Filmler

Çalışmanın ikinci aşamasında, filmler tek kristal MgO (100), LaAlO₃ (100) ve SrTiO₃ (100) altlıklar üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile kaplanmıştır.

Reaksiyon tüpü içerisinde 250 ml/dak hızla ve 5 bar basınç ile oksijen gazı geçirilmiştir. Bazı nünuneler ısıtıl işlemin bir kısmında 250 ml/dak hızla ve 2 bar basınç ile geçen argon gazı altında tutulmuşlardır. Argon gazı asal bir gaz olarak filmin üst yüzeyinde oluşması muhtemel yalıtkan tabakayı engellemek amacıyla seçilmiştir. Bu tür yalıtkan bir film tabakasının varlığı alttaki filmin üstüniletken özelliklerinin ölçümünü güçleştirecektir.

5.3.2.1. MgO (100) Altlıklar Üzerinde Hazırlanan İnce Filmler

İlk önce bir MgO (100) tek kristal altlık üzerinde tahminen 0.25 μm kalınlığında çok ince bir Y-Ba-Cu-O filmi büyütüldü. Bu film daha sonra nemlendirilmiş O₂ gazı geçişi altında 600°C'de 1 saat, 850°C'de 2 saat ve 550°C'de 0.5 saat süren bir ısıtıl işlem profiline tabi tutuldu. Bu filmin x-ışını kırınımı çalışmaları sadece altlıktan gelen kırınım gözlemlenebildi. SEM/EDX çalışmaları da benzeri bir şekilde sonuçlandı. Bu durum filmin çok ince olmasıyla açıklanmıştır.

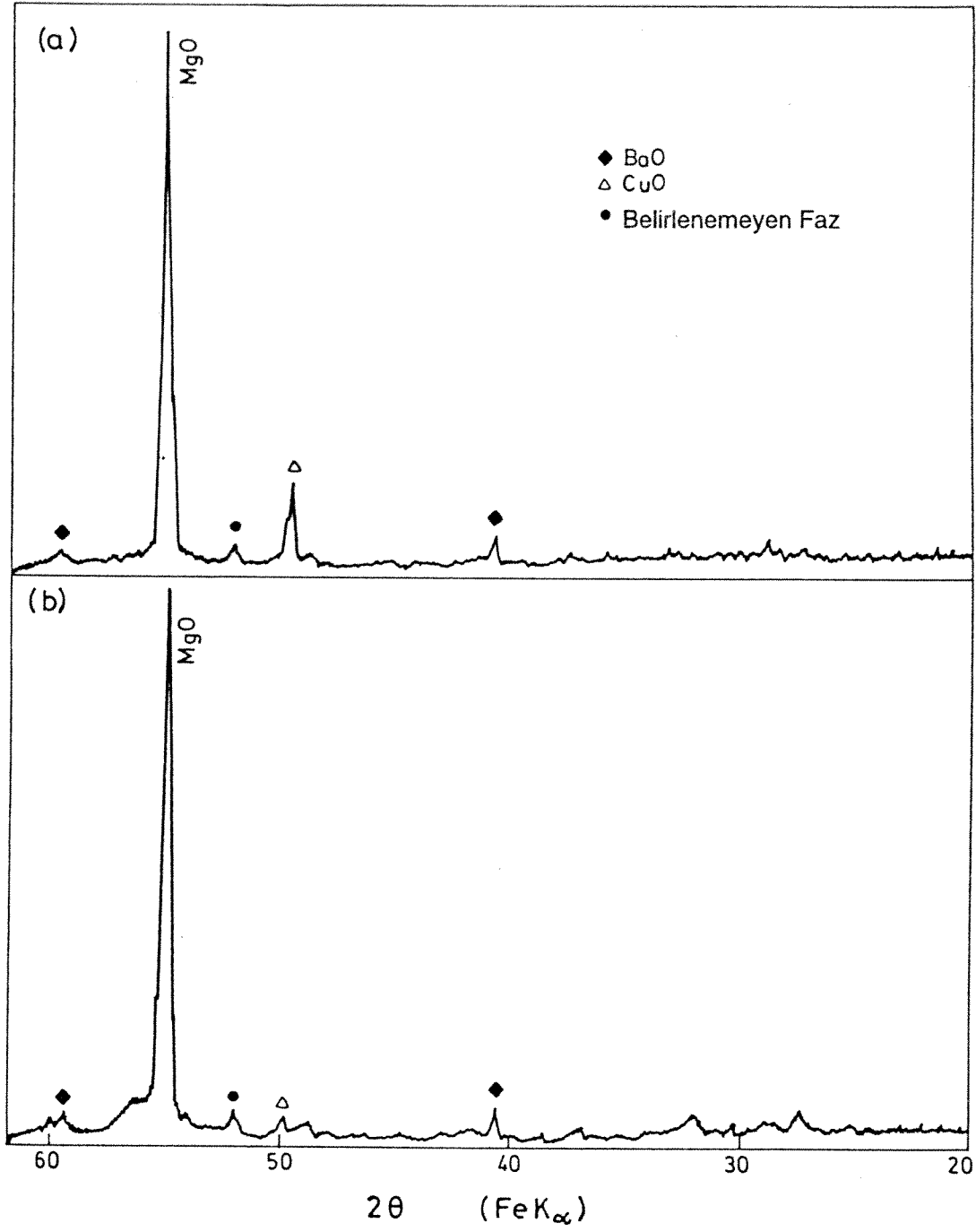
Daha sonra, MgO (100) tek kristal altlıklar üzerinde 1 μm kalınlığında birbirinin aynı iki Y-Ba-Cu-O filmi hazırlandı. Birinci olarak, bu filmlerden biri 600°C'de 1 saat,

850°C'de 2 saat ve 550°C'de 1 saat süren bir ısıl işlem gördü. Bu sırada fırın içerisinde nemli O₂ gazı geçirilmiştir. Elde edilen XRD çıktısı (Şekil 5.19b) üstteki BaF₂ ve Cu tabakalarının BaO ve CuO'e oksitlendiğini göstermektedir. Beklendiği gibi, filmde üstüniletken geçişimin görülmemesinin nedeni (Şekil 5.20), film yüzeyinin üstüniletken olmayan oksitlerin bir karışımı olmasıdır. SEM çalışmaları yüzeyde tabaksı ve ipliksi yapılar gösterdi. Şekil 5.21'deki SEM fotoğrafında çoklukla ipliksi yapılar içeren bir bölge görülmektedir. Şekil 5.22'deki EDX spektrumu film üzerinden genel bir bölgeye aittir.

Daha sonra, diğer film aynı profil ile ısıl işleme tabi tutuldu. Fakat bu ısıl işlem yüksek-sıcaklık tavlama sürecinin orta noktasına kadar hava altında, daha sonra nemli-O₂ gaz geçişi altında yapıldı. Burada filmin üst yüzeyinde yalıtkan bir tabakanın oluşmasını engellemek amaçlanmıştır.

Buna rağmen, sonuçta ne mikroyapıda ne de elektriksel özelliklerde bir iyileşme olmuştur. Üstelik bu filmin XRD çıktısında daha kuvvetli CuO kırınım tepelikleri görülmektedir (Şekil 5.19a). Aynı mikroyapı önceki filmin SEM çalışmaları sırasında da görülmüştü. Her iki film üzerinde gerçekleştirilen detaylı bir SEM/EDX çalışması, ipliksi yapıların Y'ca zengin olduklarını, tabaksı yapıların Ba'ca zengin olduklarını ve her iki yapının da Cu eksikliği gösterdiği sonucunu vermiştir (Şekil 5.23). Bu filmlerin tipik kompozisyon dağılımı Şekil 5.24'de verilen x-ışını haritasında görülmektedir.

Bazı filmlerin yarıiletken davranışları tabakasal buharlaştırma üzerine yapılan bir çalışmayla uygunluk içerisinde, fakat bir başkasıyla da uyumsuzluk göstermektedir. Bu durum, Tozer et al. tarafından tek kristal YBa₂Cu₃O_{7-x} için rapor edilen iletkenliğin eşyönsüzlüğünün bir yansıması olarak açıklanabilir. Kuvvetli metalik davranış gösteren düzlem-içi (Cu-O düzlemlerine paralel) bir özdirenç ile yarıiletken davranış gösteren düzlem-dışı (c-ekseni doğrultusunda) bir özdirenç rapor edilmektedir. MgO (100) altlık üzerindeki filmlerde gözlemlenen özdirenç davranışı, özdirençin doğasında varolan bu eşyönsüzlüğe bağlanabilir (Chang, 1987).

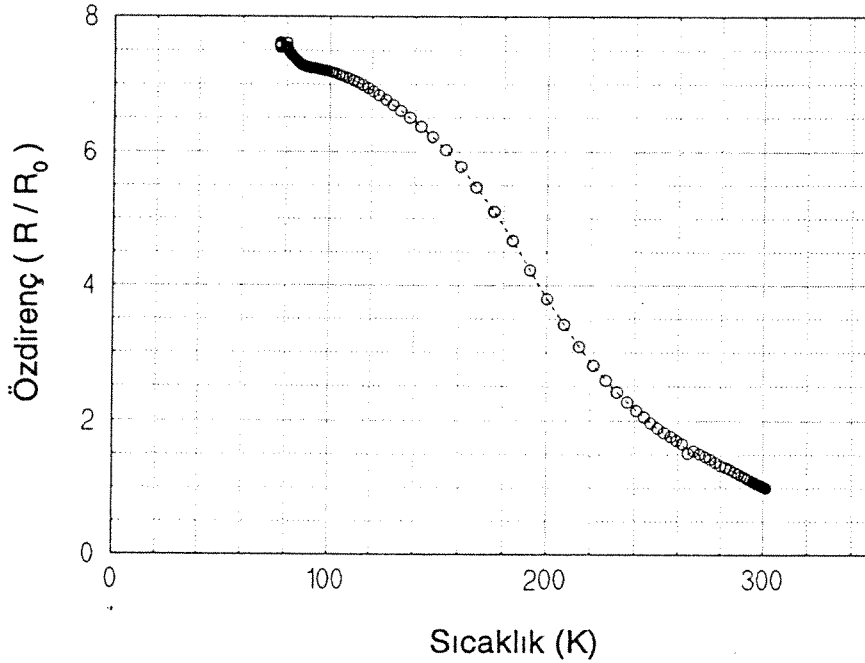


Şekil 5.19. Ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile MgO (100) altlıklar üzerine kaplanmış 1 µm kalınlığındaki filmlerin XRD çıktıları: (a) hava/nemli O₂ atmosferlerinde tavllanmış, (b) nemli O₂ atmosferinde tavllanmış film.

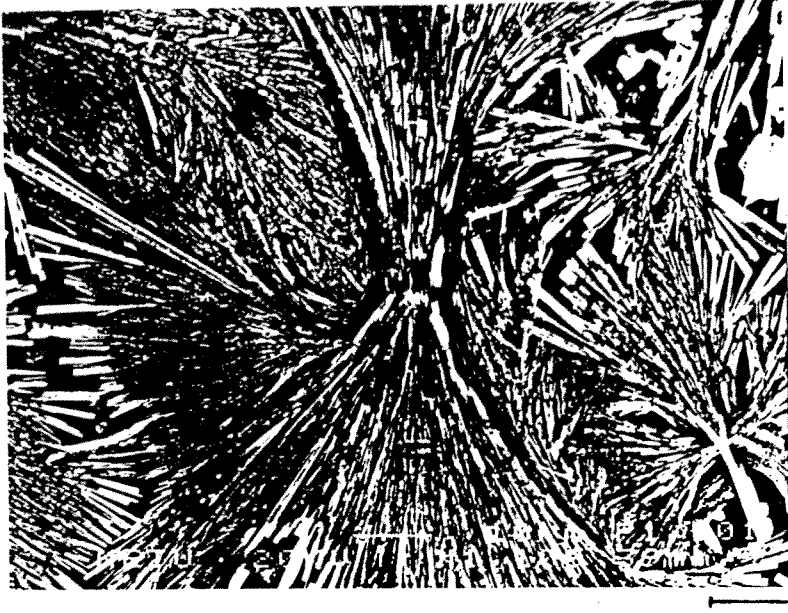
5.3.2.2. SrTiO₃ (100) and LaAlO₃(100) Altlıklar Üzerinde Hazırlanan İnce Filmler

SrTiO₃ ve LaAlO₃ altlıklar üzerine kaplanan tüm filmlerin ısıtılması sırasında takip edilen profil şöyledir: 600°C'de 1 saat ön-tavlama, 850°C'de 2 saat ve 550°C'de 1 saat tavlama. Bu işlemler sırasında kullanılan fırın atmosferi nümuneden nümuneye değişmektedir.

İlk önce, SrTiO₃ (100) tek kristal altlıklar üzerinde 1 µm kalınlığında birbirinin aynı iki Y-Ba-Cu-O filmi ardışık tabakasal kaplama yöntemi kullanılarak hazırlandı. Filmlerden bir tanesi nemli O₂ gaz geçişi altında tavlarken, diğeri yüksek sıcaklık tavlama ortasına kadar hava altında, daha sonra nemli O₂ gaz geçişi altında tutuldu.

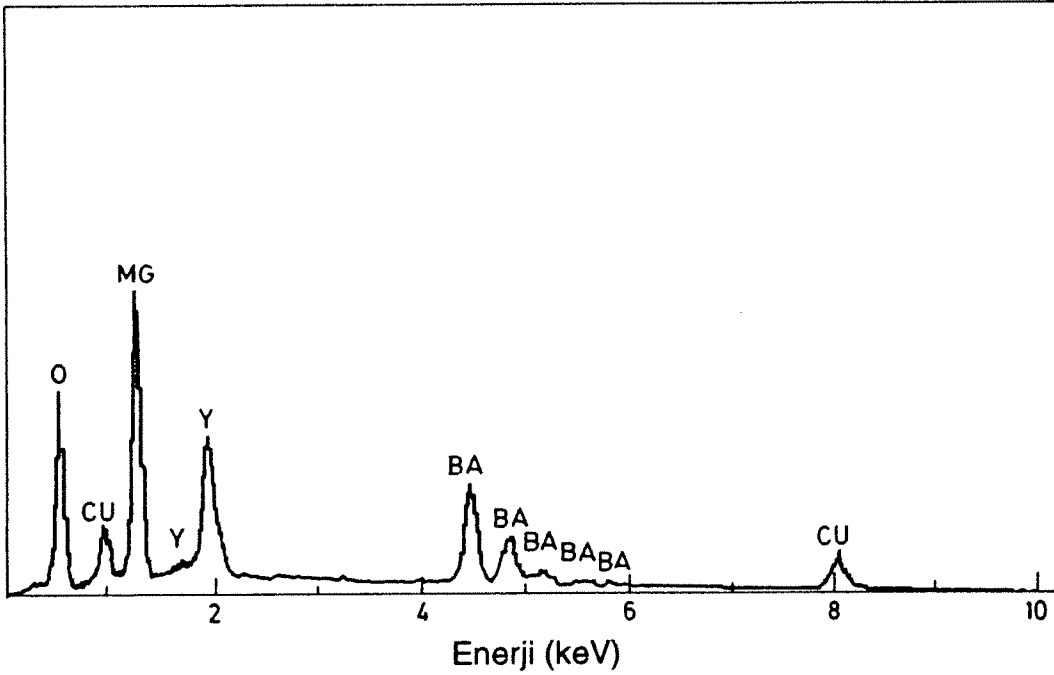


Şekil 5.20. MgO (100) altlık üzerine kaplanmış ve nemli O₂ atmosferinde tavllanmış 1 µm kalınlığındaki filmin sıcaklığa bağlı öz direnç davranışı.

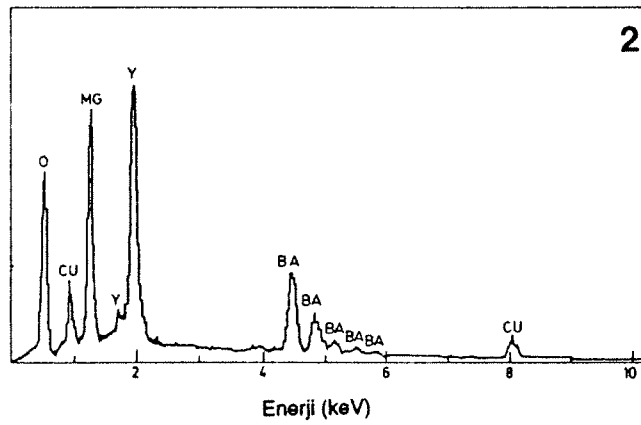
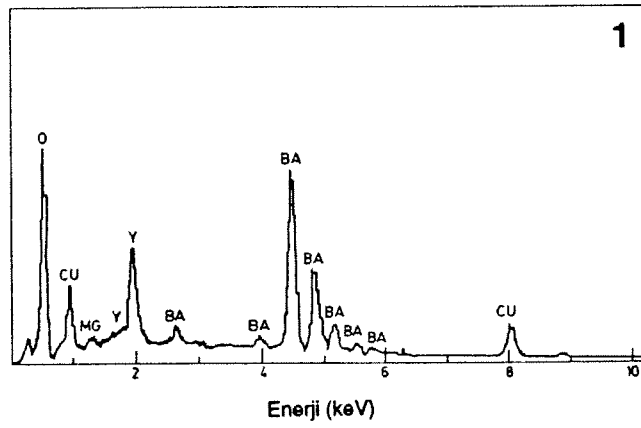


10 µm

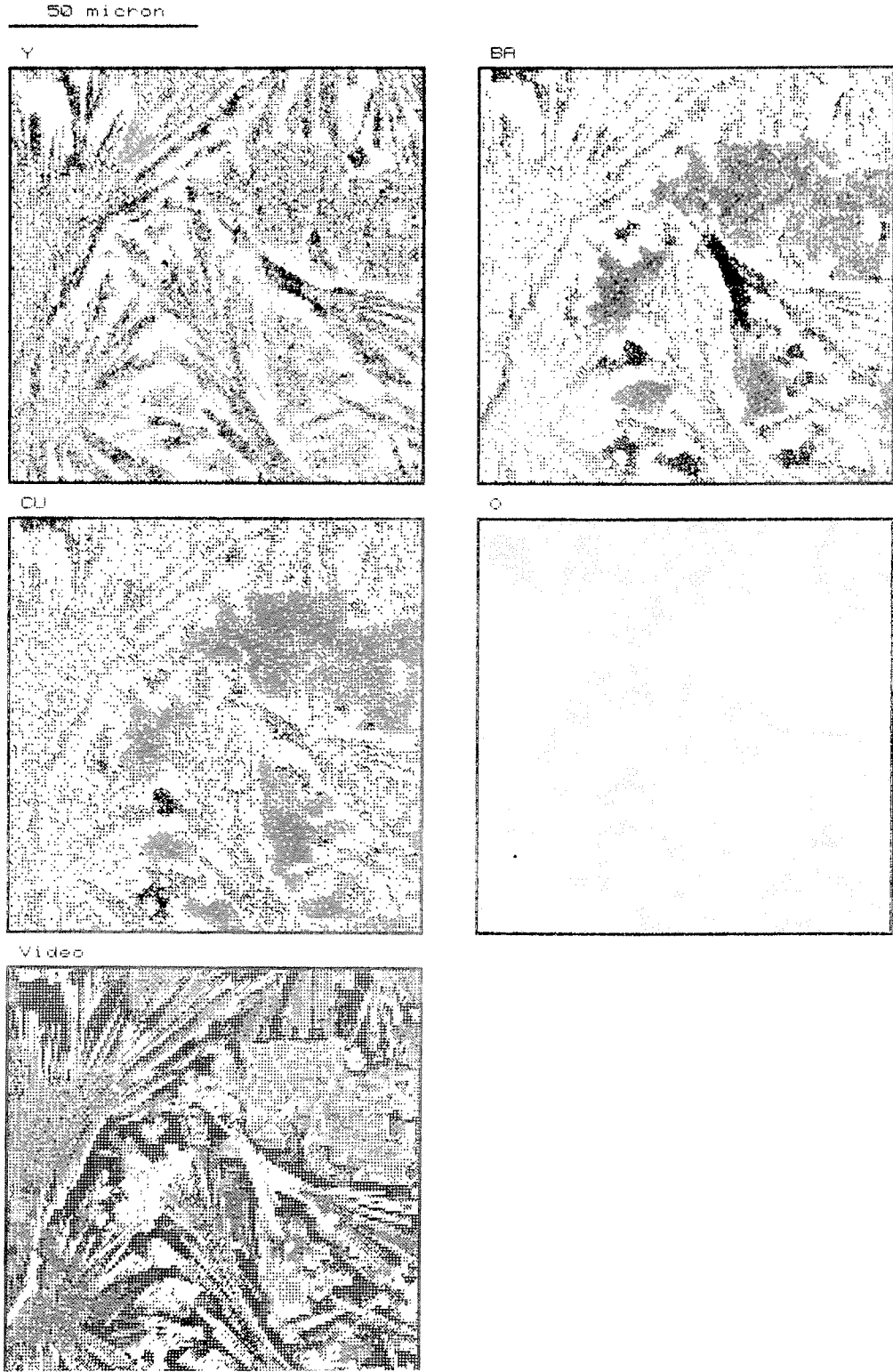
Şekil 5.21. MgO (100) altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle kaplanmış ve nemli O₂ atmosferinde tavllanmış 1 µm kalınlığındaki filmin çoklukla ipliksi oluşumlar gösteren bir bölgesinden alınmış bir SEM fotoğrafı.



Şekil 5.22. MgO (100) altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle kaplanmış ve nemli O₂ atmosferinde tavllanmış 1 µm kalınlığındaki filmin genel bir görüntüsünden alınmış EDX spektrumu.



Şekil 5.23. (a) MgO (100) altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle kaplanmış 1 μm kalınlığındaki filme ait SEM fotoğrafları. (b) Aynı nümuneden 1 numaralı noktadan (tabaksı bölge) ve 2 numaralı noktadan (ipliksi bölge) alınmış nokta analizleri.



Şekil 5.24. MgO (100) altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle kaplanmış 1 μm kalınlığındaki filme ait x-ışını haritası.

Her iki filmin XRD çıktılarında (Şekil 5.25) ortorombik fazın (00L) düzlemlerinden kuvvetli bir kırınım alınmaktadır. Bundan anlaşılacağı üzere film gelişimi filmin c-ekseni altlık yüzeyine dik olacak doğrultuda gerçekleşmiştir.

Bu etki Ag altlıklar üzerinde Y-Ba-Cu-O filmlerinin “melt-processing” çalışmaları sırasında da gözlemlenmiştir (Feng, 1991). Dolayısıyla ilk $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ tabakalarının c-ekseni doğrultusunda kuvvetli yönelimi özel deneysel şartlar altında gerçekleşen bir faz transformasyonuna bağlanabilir.

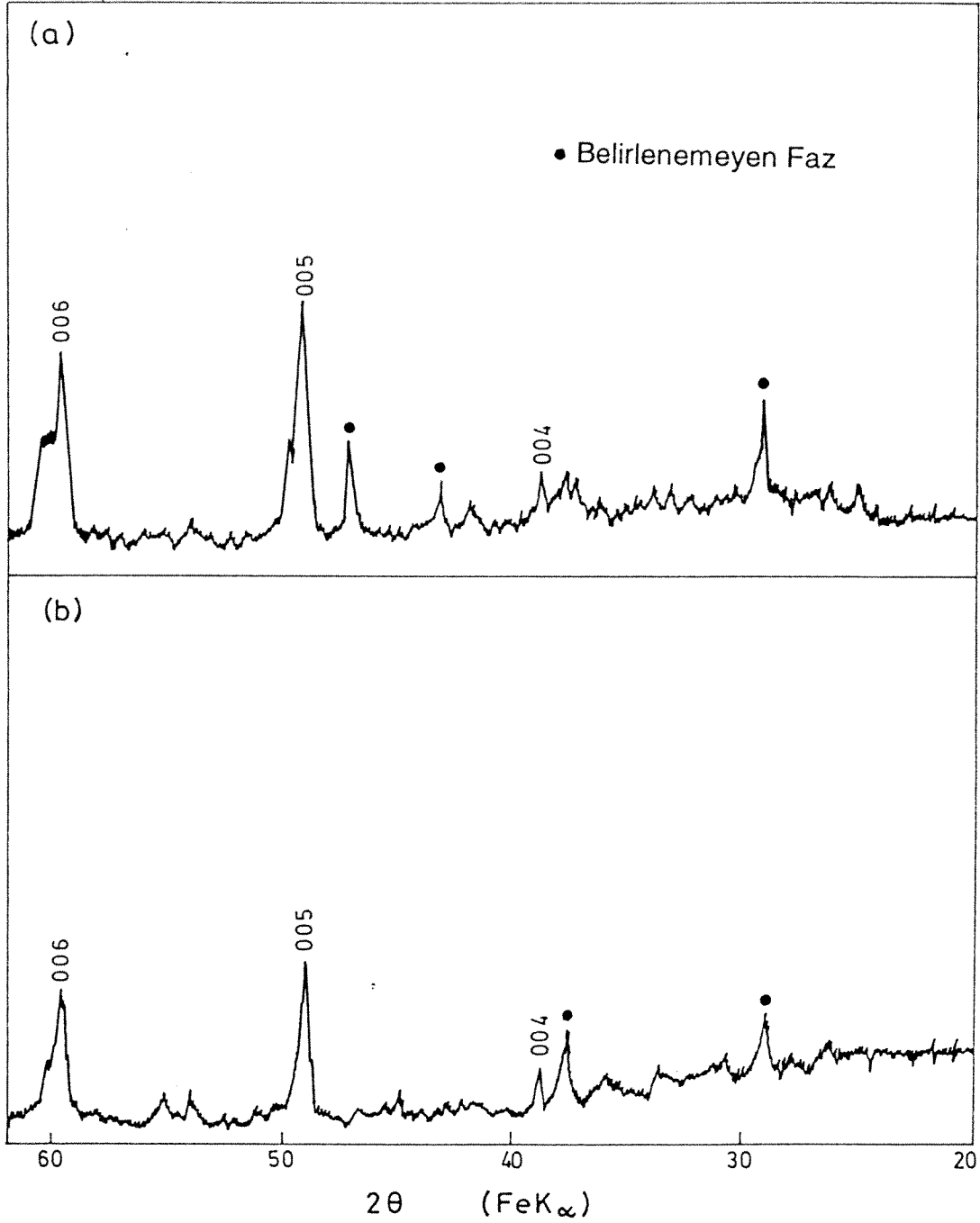
Bu ilk tabaka daha sonraki tabakalar için bir çeşit “tohum” tabaka olarak hareket etmekte ve oldukça yönelmiş bir tanecik yapısı ortaya çıkarmaktadır. Hava/ O_2 -işleminin etkisi bazı tanımlanamayan kırınım tepeciklerinin oluşması olarak görülmektedir (Şekil 5.25a).

Nemli O_2 içinde tavlanan filmin SEM fotoğrafında (Şekil 5.26a) çubuk şeklinde bazı ikincil faz oluşumları görülmektedir. Bu filmin (Şekil 5.26b) ve film üst tabakalarındaki çubuksu yapıların (Şekil 5.26c) EDX spektrumları baryumun genellikle çubuksu yapılar şeklinde bulunduğu bakır eksikliği gösteren bir film yüzeyini ortaya çıkarmaktadır. Diğer filmin yüzey morfolojisinin de çok benzer olduğu gözlemlenmiştir. Bu filmler epitaksiyel büyümelerinin aksine filmin en üst yüzeyinde yapısal karmaşıklıklar göstermişlerdir.

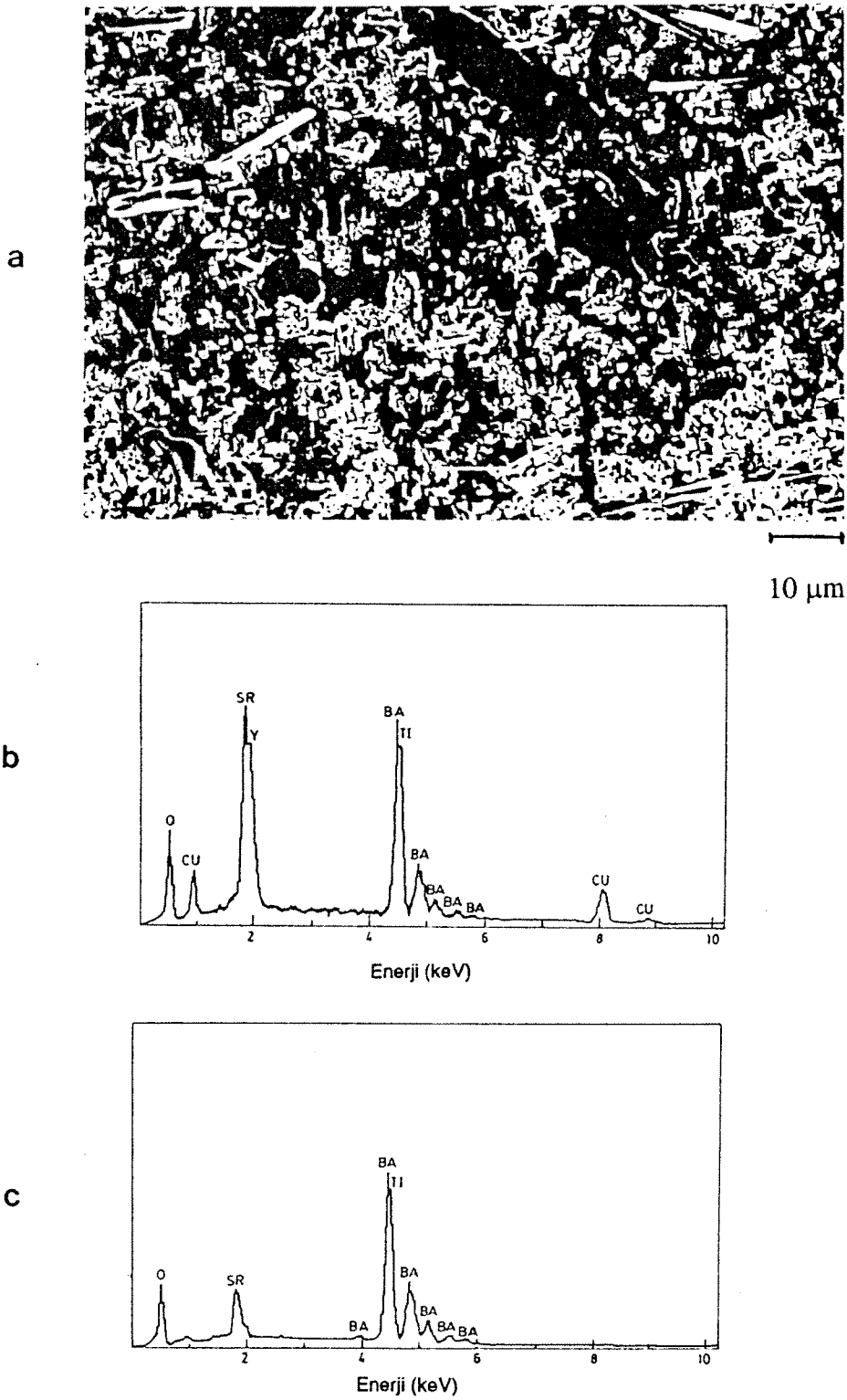
Ortorombik faz oluşumunun tamamlanmış görünmesine rağmen, elektriksel özdirenç ölçümleri üstüniletken geçişim vermemiştir. Bu durum ikincil faz parçacıklarının varoluşuna ve filmin en üst yüzeyinde sergilenen yapısal karmaşıklıklara bağlanabilir.

İkinci olarak, $LaAlO_3$ (100) tek kristal altlıklar üzerinde yine 1 μm kalınlığında birbirinin aynı iki Y-Ba-Cu-O filmi yine ardışık tabakasal kaplama yöntemi kullanılarak hazırlandı. Bu film çifti daha önce $SrTiO_3$ tek kristalleri üzerine büyütülen film çifti ile aynı şekilde ısı işlem görmüştür.

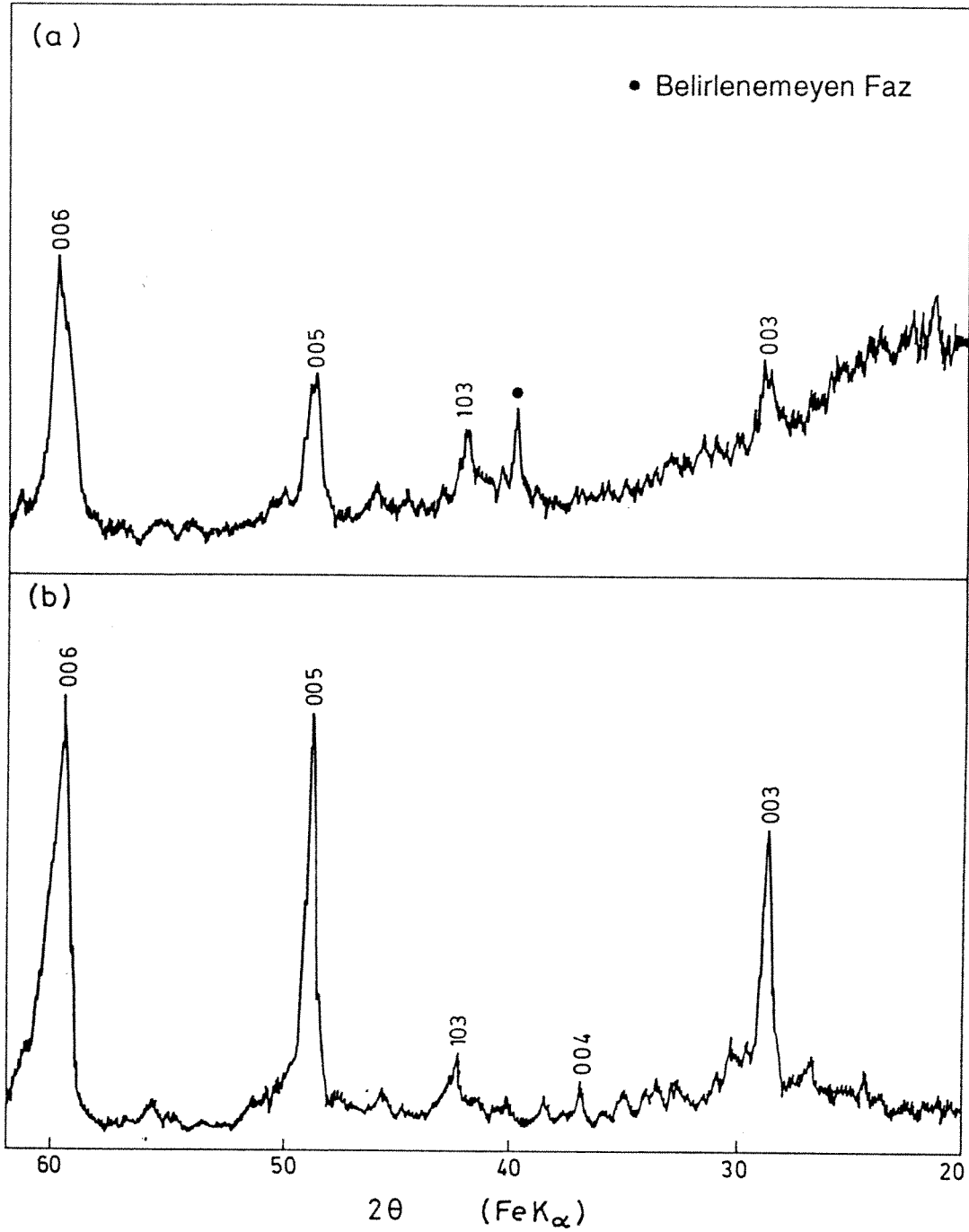
Her iki film de c-eksenleri altlık yüzeyine dik olacak yönde çok iyi yönelme göstermişlerdir. Bu durum x-ışını kırınımı çalışmalarında (Şekil 5.27) elde edilen ortorombik faza ait (00L) tepecikleri ile belirlenmiştir. Hava/ O_2 işlemi gören filmin XRD çıktısından bu filmde kristallenmenin daha kötü olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.25. Ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile SrTiO₃ (100) altlıklar üzerine kaplanmış 1 µm kalınlığında filmlere ait XRD çıktıları: (a) hava/nemli O₂ atmosferlerinde tavllanmış, (b) nemli O₂ atmosferinde tavllanmış film.



Şekil 5.26. (a) Ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile SrTiO_3 (100) altlıklar üzerine kaplanmış ve nemli O_2 altında tavllanmış $1 \mu\text{m}$ kalınlığında filmlere ait bir SEM fotoğrafı. (b) Aynı filme ait genel kimyasal kompozisyonu gösteren bir EDX spektrumu. (c) Ba çubuklardan alınmış olan tipik bir nokta analizi.



Şekil 5.27. Ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile LaAlO₃ (100) altlıklar üzerine kaplanan 1 µm kalınlığındaki filmlerin XRD çıktıları: (a) hava/nemli O₂ atmosferlerinde tavllanmış, (b) nemli O₂ atmosferinde tavllanmış film.

Şekil 5.28'de nemli O₂ atmosferinde tavlanan filme ait bir SEM fotoğrafı ve aynı bölgeden alınmış EDX spektrumu verilmektedir. Diğer filme ait SEM görüntüleri de çok benzer bir yapı ortaya koymaktadır. LaAlO₃ üzerindeki bu iki filmin yüzey morfolojileri, SrTiO₃ üzerindeki filmin karmaşık mikroyapısının aksine, birkaç çubuk dışında homojen olarak tanımlanabilir. Bu filmlerde epitaksi SrTiO₃ üzerindeki filmlerden daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır.

Elektriksel özdirenç ölçümlerinin sonuçları Şekil 5.29'da görülmektedir. Saf O₂ altında tavlanan film 89.3 K'de başlayan ve 88.1 K'de sona eren bir üstüniletken geçişim, kısmen havada tavlanan film ise yarıiletken davranış göstermiştir. İkinci filmdeki bu davranış bu filmin iyi kristallenmemiş olmasına bağlanabilir.

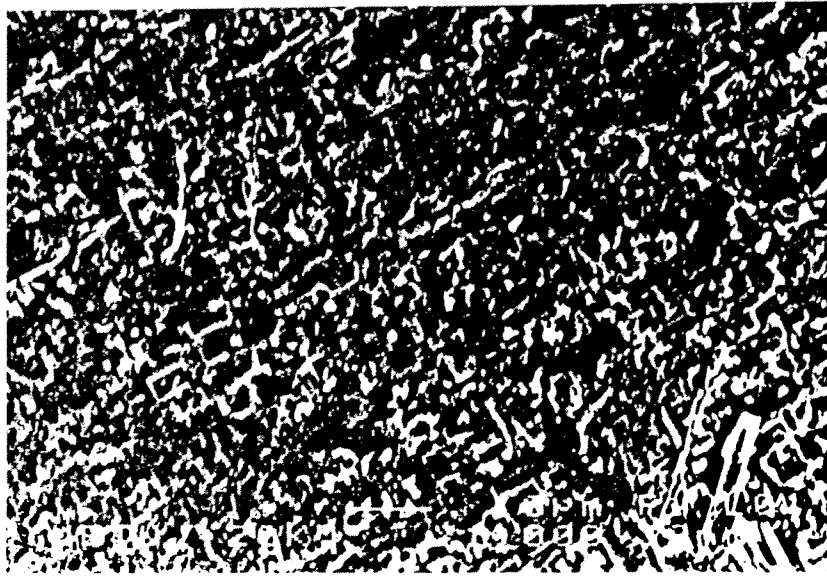
XRD sonuçları ile birlikte, Şekil 5.30'da verilen (daha yüksek büyütme) SEM fotoğraflarında görüldüğü üzere SrTiO₃ ve LaAlO₃ üzerinde büyütülen bu filmlerin çoklukla birbirine girişmiş YBa₂Cu₃O_{7-x} tek kristallerinden oluştuğu söylenebilir. Bu filmlerde elde edilen epitaksi, özellikle SrTiO₃ üzerindeki filmler için, bu fotoğraflarda daha iyi sergilenmektedir.

Tüm bunlara rağmen, üstüniletken davranış bu filmlerden ancak bir tanesinde belirlenebilmiştir. Diğer filmlerin yarıiletken davranışlarının sebebi filmlerin en üst yüzeylerinde üstüniletken olmayan oksitlerin oluşması ve bunların altta kalan filmin üstüniletken özelliklerini transport özdirenç ölçümleri sırasında gizlemesi ile açıklanabilir.

Son olarak, biri SrTiO₃ (100) tek kristal altlık, diğeri ise LaAlO₃ (100) tek kristal altlık üzerinde olmak üzere 0.5 µm kalınlığında bir çift Y-Ba-Cu-O filmi karışık toz yöntemi kullanılarak üretilmiştir.

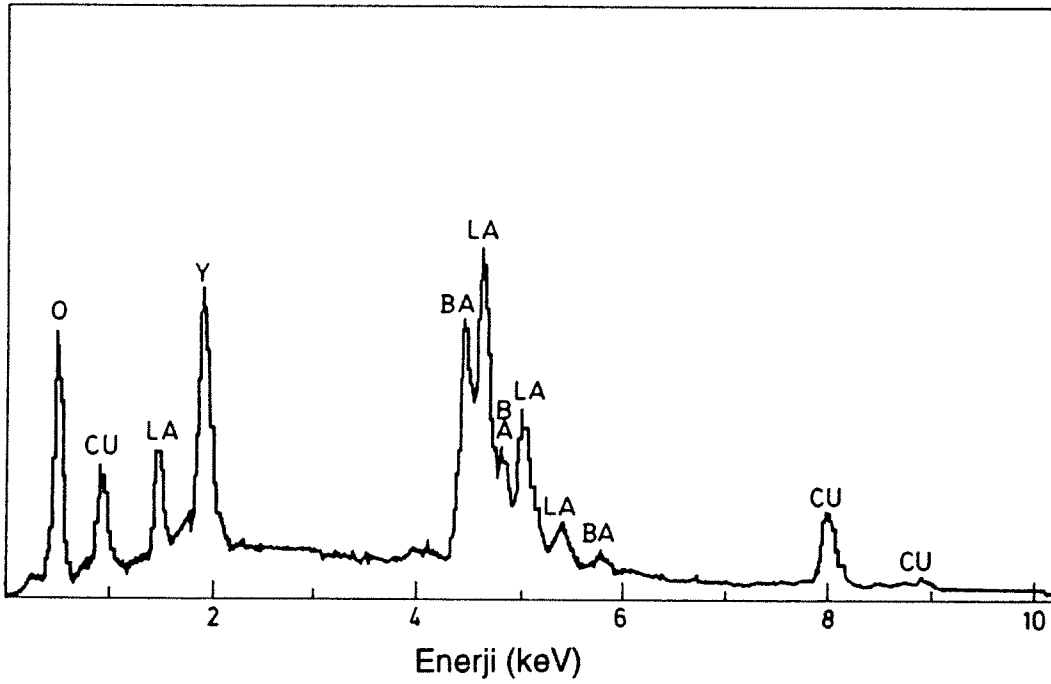
Yüksek sıcaklık tavlama sürecinin ortasına kadar olan süre içinde filmin üst yüzeyinin üstüniletken olmayan oksitlere dönüşmesini engellemek ve oksijen tavlama öncesinde oksitleyici olmayan bir tavlamanın etkisini açıklığa kavuşturmak amacıyla, daha önceki deneylerde kullanılan düşük oksijen ortamının (hava) asal bir atmosfer (argon) ile değiştirilmesine karar verilmiştir. Bu tür ısıl işlem görmüş numunelerin özdirenç ölçümleri neticesinde üstüniletken geçişim görülmemiştir.

Şekil 5.31a'da verilen SrTiO₃ üzerindeki filme ait SEM fotoğrafı iyi homojenize olmuş bir film yüzeyi ve taban bölgesinin üzerinde yer alan Ba-çubuklarından oluşmuş bir ağsı yapı göstermektedir. Bu ağsı yapının tercihli yönlenmesi filmdeki epitaksin bir



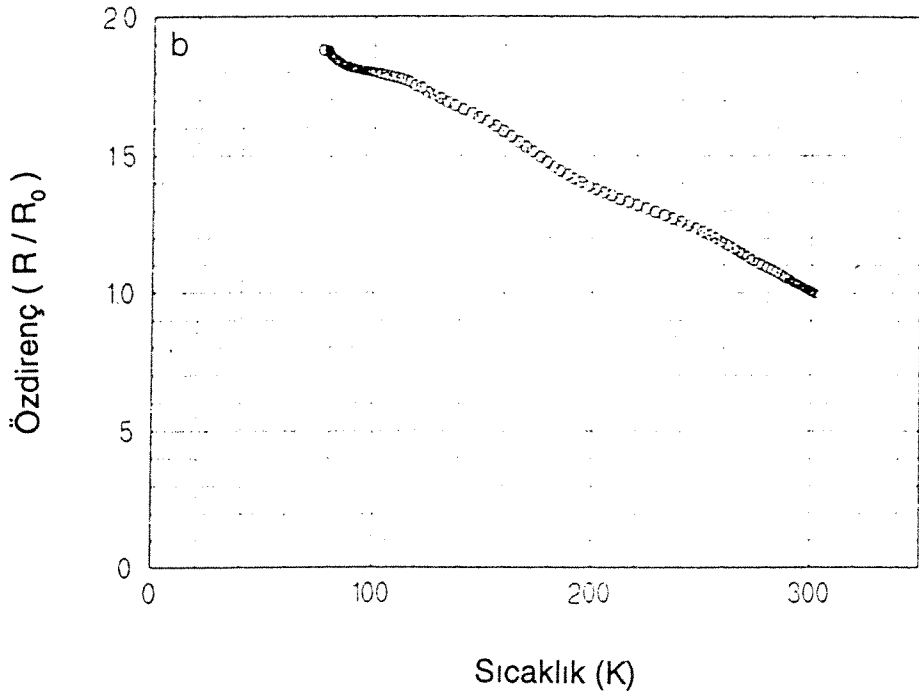
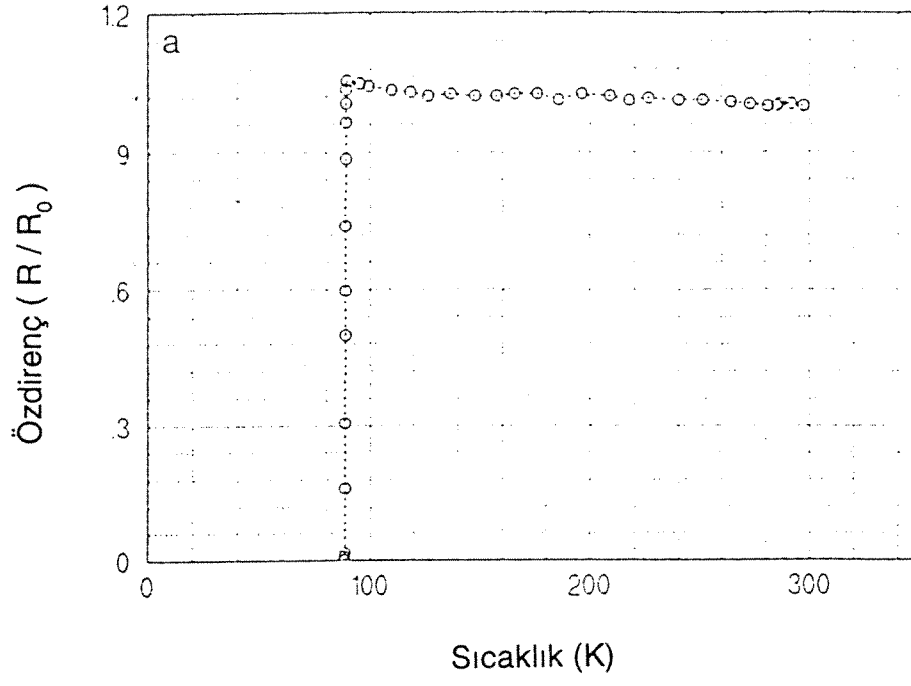
a

10 μm

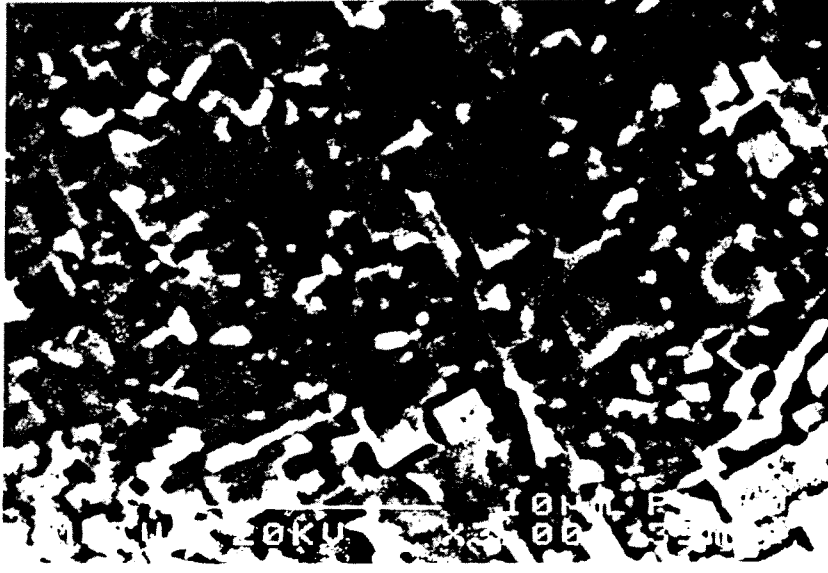


b

Şekil 5.28. (a) LaAlO_3 (100) altlık üzerine ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile kaplanan ve nemli O_2 altında tavlanan $1 \mu\text{m}$ kalınlığındaki filme ait SEM fotoğrafı. (b) Aynı filme ait EDX spektrumu.

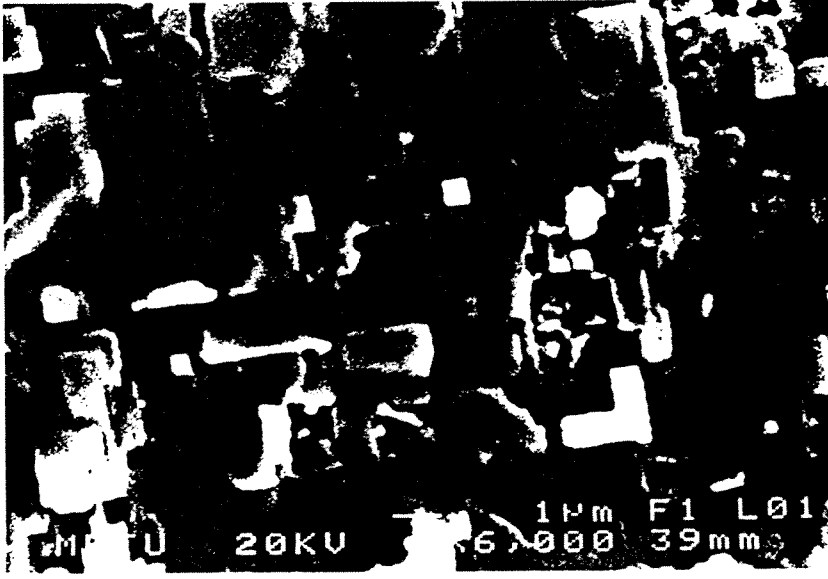


Şekil 5.29. Ardışık tabakasal kaplama yöntemi ile LaAlO_3 (100) altlıklar üzerine kaplanan $1 \mu\text{m}$ kalınlığındaki filmlerin özdirenç davranışları: (a) nemli O_2 altında tavllanmış, (b) hava/nemli O_2 atmosferlerinde tavllanmış film.



a

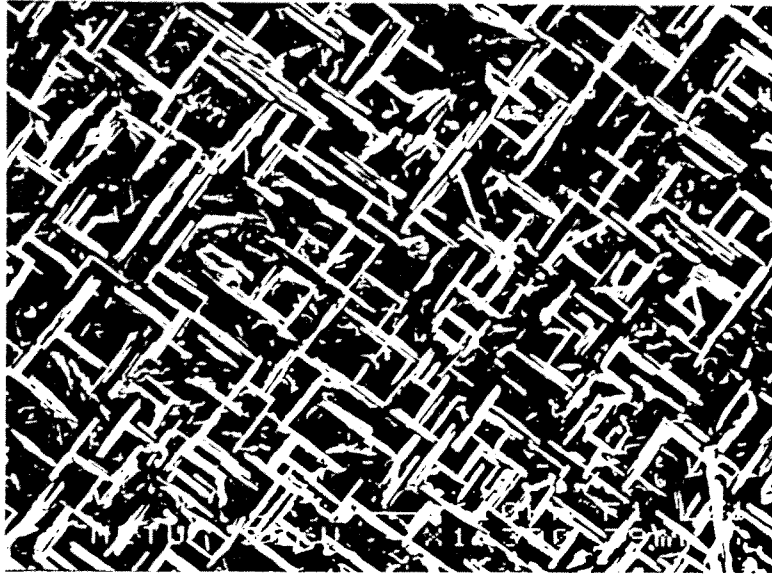
3 μm



b

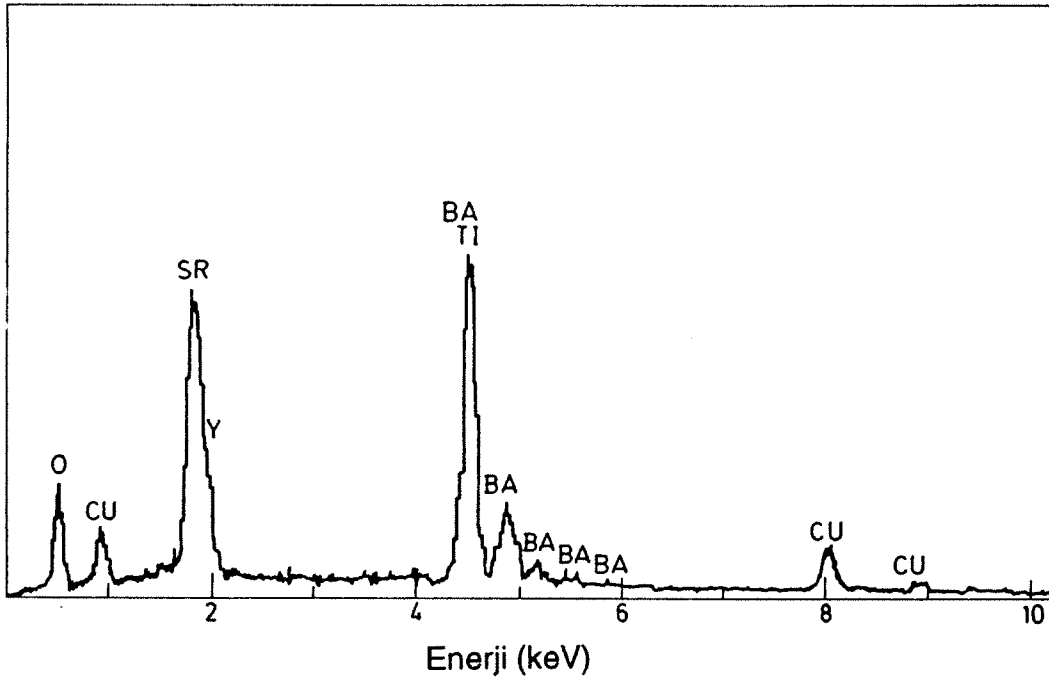
3 μm

Şekil 5.30. Ardışık tabakasal kaplama yöntemiyle (a) LaAlO_3 (100) ve (b) SrTiO_3 (100) altlıklar üzerine kaplanan 1 μm kalınlığındaki filmlere ait SEM fotoğrafları (daha büyük büyütmelerde).



a

10 μm



b

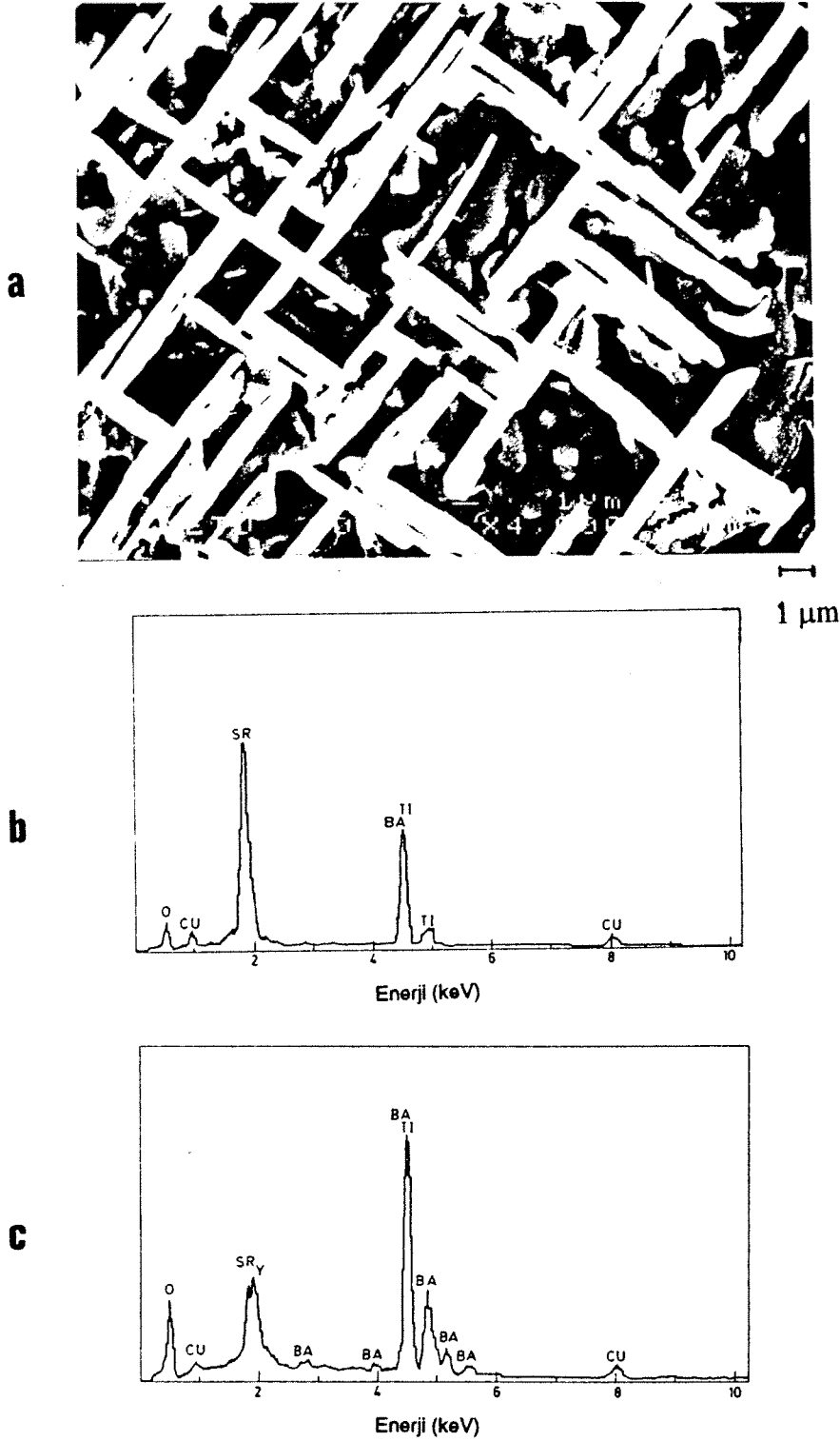
Şekil 5.31. (a) Karışık toz yöntemiyle SrTiO_3 (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O_2 atmosferlerinde ısıl işlem gören $0.5 \mu\text{m}$ kalınlığındaki filme ait SEM fotoğrafı. (b) Aynı filme ait genel kimyasal kompozisyonu gösteren bir EDX spektrumu.

sonucudur. Filmin genel kimyasal kompozisyon dağılımı Şekil 5.31b'de verilen EDX spektrumunda sergilenmektedir. Daha yüksek büyütmelede çekilmiş olan bir SEM fotoğrafı ise Şekil 5.32a'da verilmiştir. Taban bölgeden alınmış olan (Şekil 5.32b) ve Ba çubuklarından oluşan ağsı yapıya ait olan (Şekil 5.32c) EDX spektrumları film yüzeyi üzerindeki kimyasal element dağılımını ifade etmektedir. Şekil 5.33'de verilen x-ışını haritası Ba fazlası gösteren iplikli yapıları göstermektedir. Şekilde görülen Y içeriği çevreden toplanan sinyallerden kaynaklanmaktadır. Çeşitli noktalardan alınan nokta analizleri bu ağsı yapının neredeyse saf baryum olduğunu göstermiştir. Üstüniletken olmayan elektriksel davranış filmin üst yüzeyinde oluşan bu ağsı yapıya bağlanabilir.

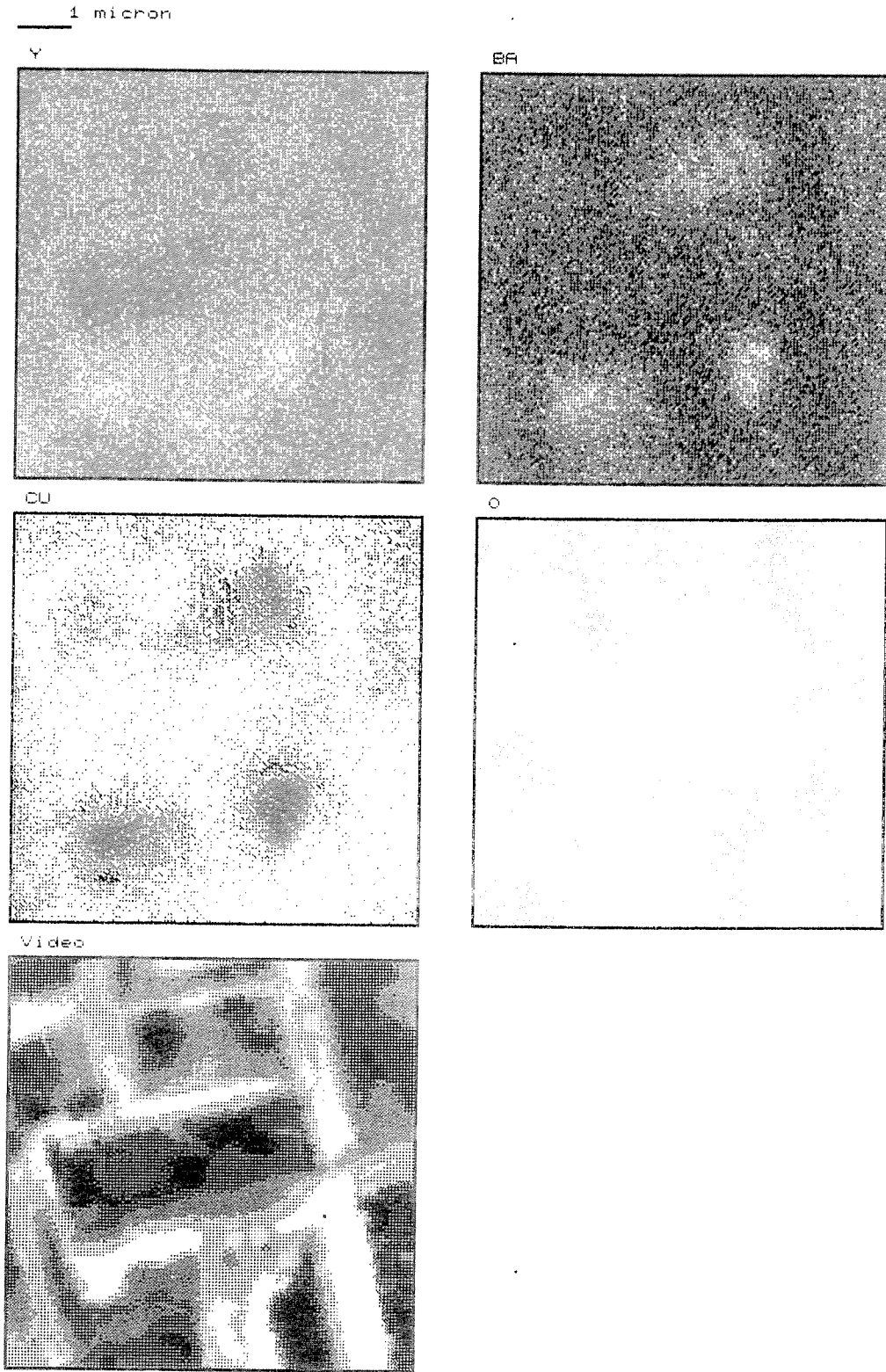
LaAlO₃ üzerindeki filme ait SEM fotoğrafı (Şekil 5.34a) film yüzeyinin iyi homojenize olmadığını göstermektedir. Şekle bakıldığında, geniş tabaksı bir matriks ve bunun üzerinde baryumca zengin iplikli yapılar göze çarpmaktadır.

Filmin genel kimyasal kompozisyonu Şekil 5.34b'deki EDX spektrumunda sergilenmektedir. Bir sonraki SEM fotoğrafında (Şekil 5.35a) bu tabaksı matriksden bir ayrıntı görülmektedir. Bu fotoğraf çubukların olduğu kadar matriksinde tercihli yönlendiğini göstermektedir. Ba-ipliklerine ve tabaksı matrikse ait EDX spektrumları Şekil 5.35b ve Şekil 5.35c'de verilmektedir. Şekil 5.36'deki x-ışını haritası baryumca zengin CuO içermeyen filamanlar ile baryumca fakir bir oksit matriksini göstermektedir. Bir sonraki x-ışını haritası (Şekil 5.37) istisnai bir bölgeden alınan oksitlenmemiş Y-Ba-Cu iplikli yapısını göstermektedir. Sonuç olarak, kimyasal kompozisyonda görülen homojensizlik nümunedeki üstüniletken olmayan davranışın başlıca sebebidir.

Bu iki filmin XRD çıktıları daha önceki filmlere çok benzemekle birlikte bir kaç yeni tanımlanamayan kırınım tepesi de gözlemlenmiştir.



Şekil 5.32. (a) Karışık toz yöntemiyle SrTiO_3 (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O_2 atmosferlerinde ısıl işlem gören $0.5 \mu\text{m}$ kalınlığındaki filme ait SEM fotoğrafı. Aynı filme ait (b) tabaksı bölgeden, (c) ağısı bölgeden alınmış nokta analizleri.



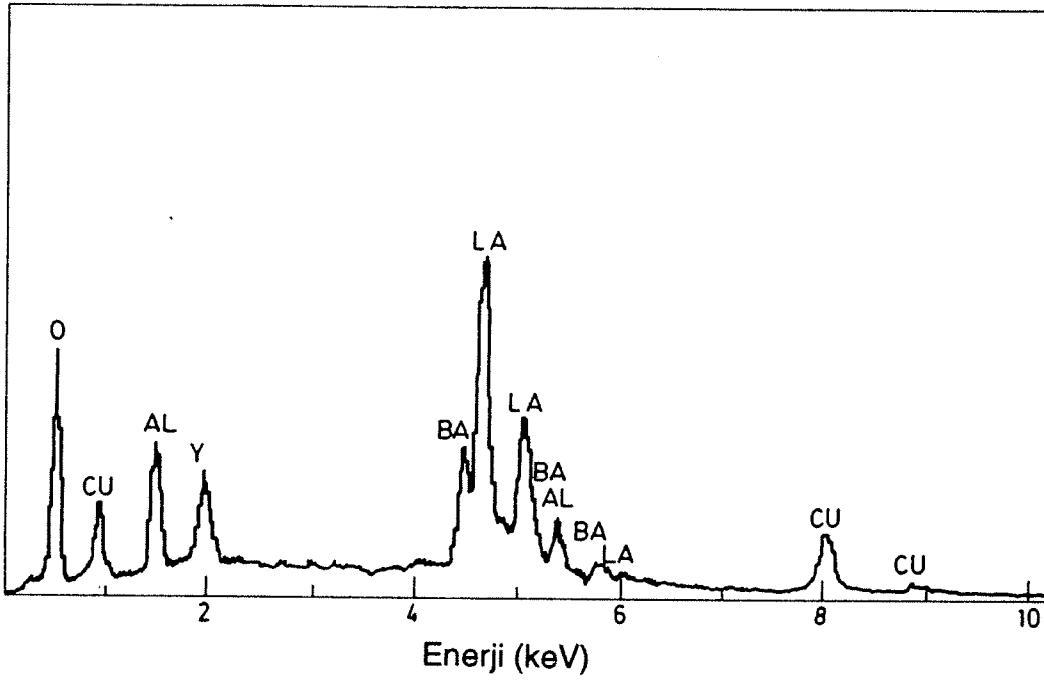
Şekil 5.33. Karışık toz yöntemiyle SrTiO₃ (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O₂ atmosferlerinde ısıl işlem gören 0.5 µm kalınlığındaki filme ait x-ışını görüntüleri.



a

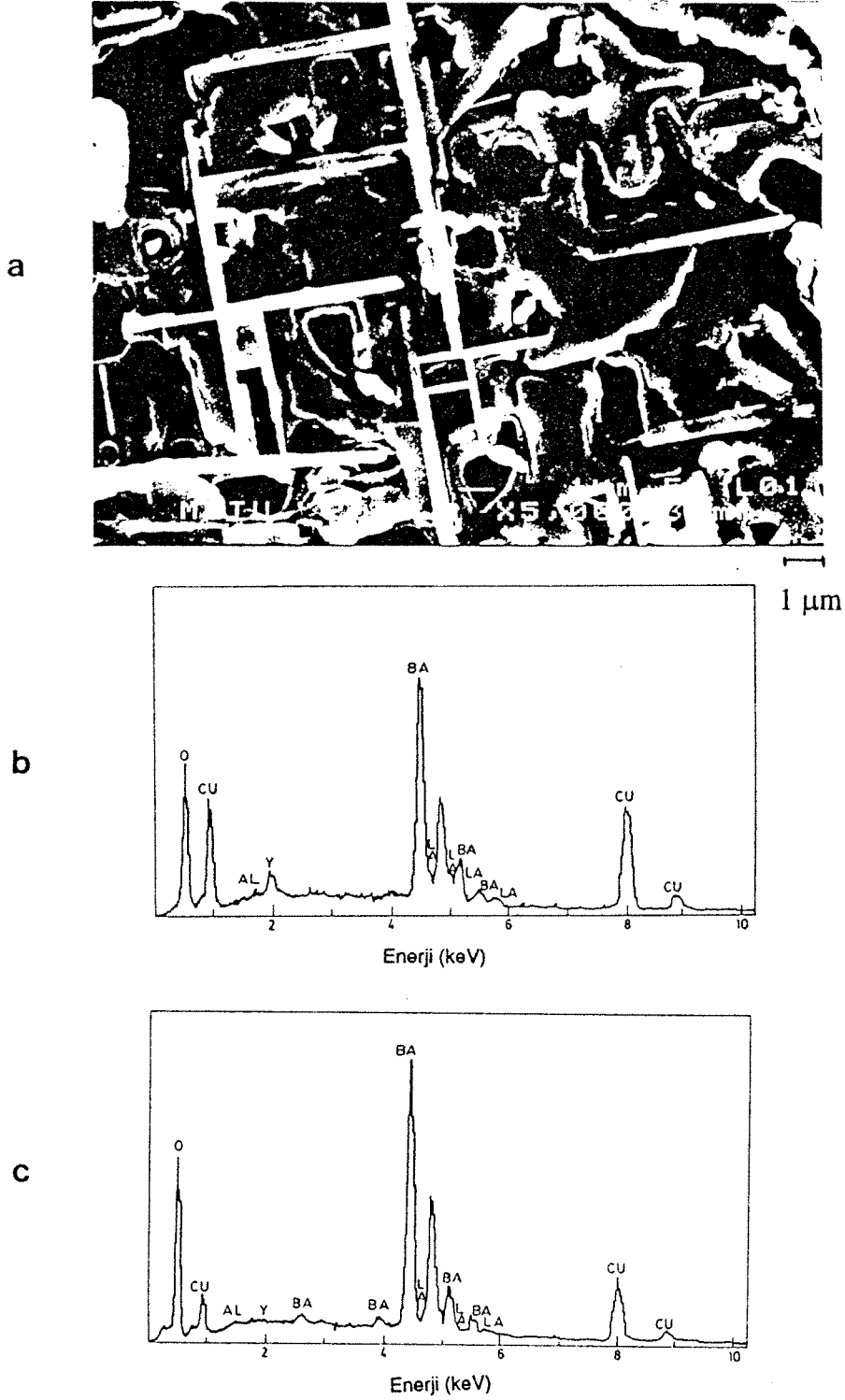


10 μm

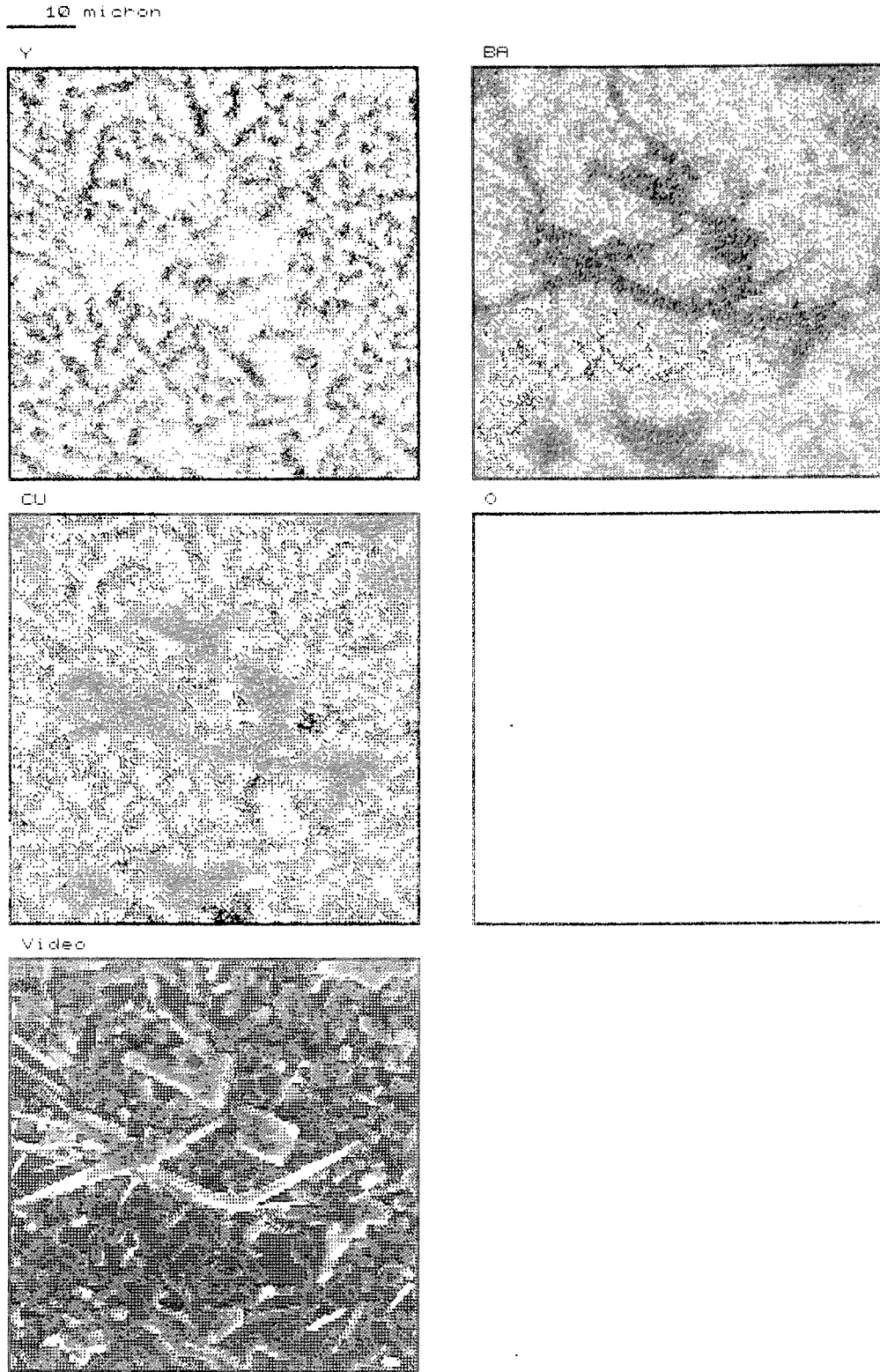


b

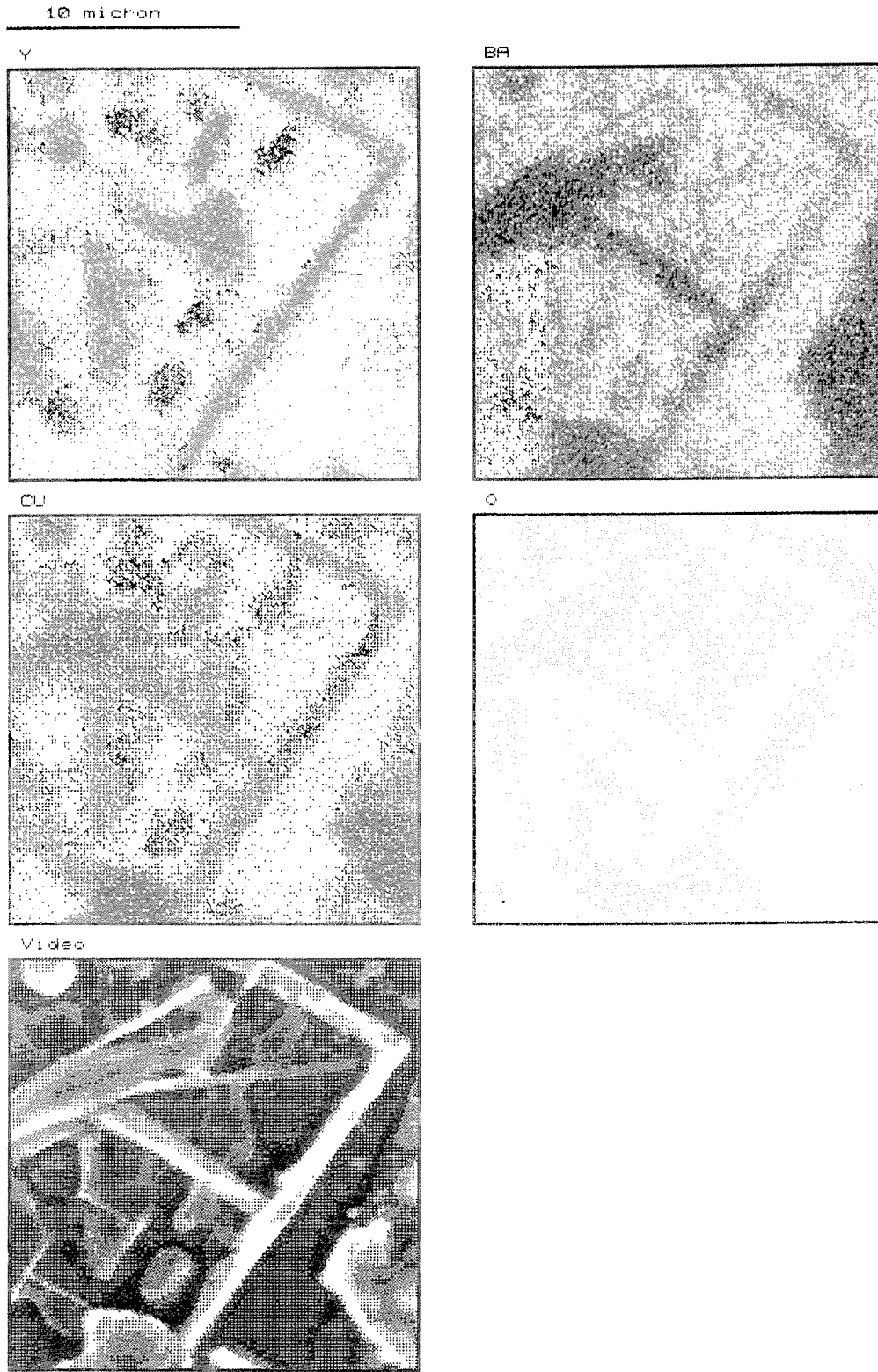
Şekil 5.34. (a) Karışık toz yöntemiyle LaAlO_3 (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O_2 atmosferlerinde ısıl işlem gören $0.5 \mu\text{m}$ kalınlığındaki filme ait SEM fotoğrafları. (b) Aynı filme ait genel kimyasal kompozisyonu gösteren bir EDX spektrumu.



Şekil 5.35. (a) Karışık toz yöntemiyle LaAlO_3 (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O_2 atmosferlerinde ısıl işlem gören $0.5 \mu\text{m}$ kalınlığındaki filme ait SEM fotoğrafı. Aynı filme ait (b) tabaklı bölgeden, (c) Ba-çubuklarından alınmış nokta analizleri.



Şekil 5.36. Karışık toz yöntemiyle LaAlO_3 (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O_2 atmosferlerinde ısıtılma işlemi gören $0.5 \mu\text{m}$ kalınlığındaki filme ait x-ışını haritası.



Şekil 5.37. Karışık toz yöntemiyle LaAlO_3 (100) altlık üzerine kaplanan, Ar ve nemli O_2 atmosferlerinde ısıl işlem gören $0.5 \mu\text{m}$ kalınlığındaki filme ait fakat özel bir bölgeden alınmış x-ışını haritası.

5.3.3. Altlık Seçimi

Altlıklar iyi üstüniletken özelliklere (özellikle yüksek J_c ve T_c değerlerine) sahip Y-Ba-Cu-O filmlerin oluşturulmasında önemli bir rol oynarlar. Üstüniletken filmlerde her bir taneciğin iyi yönlenmesi yüksek kritik akım yoğunluğuna ulaşmaları için gerekli bir şarttır (Vase, 1991 ve Kromann, 1992).

Üstüniletkenin a-b düzlemi kafes parametreleri ile tek kristal altlığın kafes parametrelerinin uyuşması filmin c-ekseni altlığa dik ve a-ekseni film düzleminde eşyönlü olacak şekilde büyümesi için en önemli şartlardan birisidir.

Üstüniletkenliği sağlayan kristal yapıyı ve oksijen stokiyometresini sağlamak amacıyla yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem gerektiğinden, altlık malzemesi ısıl işlem sıcaklıklarına dayanabilmeli ve bu sıcaklıklarda altlık ile film arasındaki difüzyon özellikleri bozacak düzeyde olmamalıdır.

Altlık malzemesinin termal genleşme katsayısı ile üstüniletken filmin termal genleşme katsayısı birbiri ile uyumlu olmalıdır. Aksi durumlarda filmde çatlamlar olduğundan fiziksel özelliklerde devamlılık sağlanamamaktadır.

Altlık olarak kullanılan malzemelerde ikizlenmeye sebep olan yapısal faz dönüşümlerin olmaması, uygulamaya bağlı olarak özel dielektrik ve mikrodalga özelliklerinin bulunması, mekanik mukavemet, mekanik işlenebilirlik ve ekonomik üretilebilirlik gibi özellikler de aranmaktadır. Bu özelliklere sahip altlıklar henüz bulunmadığından, alternatif bir yaklaşım alumina, silikon ve çelik gibi ucuz altlıkların uygun tampon tabakalar ile kaplanmasıdır (Appelboom, 1992). Literatürdeki çalışmalar elektronik endüstrisinin en temel malzemesi olan silikon üzerine büyütülen filmlerde yapışkanlığın çok düşük düzeyde olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada kullanılan altlıklar hakkındaki bilgiler Tablo 5.3'te verilmektedir. Alumina bu çalışmada kullanılan en ucuz altlıktır, fakat diğer altlıklarla karşılaştırıldığında film-altlık tepkime problemleri çok fazladır. Kaliteli filmler için MgO , $SrTiO_3$, ve $LaAlO_3$ seçilmiştir. Bunların arasından, $SrTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$ kristal yapısı ile en iyi kafes uyumuna sahiptir. Termal genleşme katsayısı ise $12 \times 10^{-6} K^{-1}$ değerindedir. Fakat $SrTiO_3$ çok yüksek dielektrik katsayısı dolayısıyla rf frekanslarında yüksek dielektrik kayıplara maruz kalmaktadır. Bu sebeple mikrodalga uygulamalarında $LaAlO_3$ teknolojik olarak iyi bir aday olarak görünmektedir.

Tablo 5.3. İnce film çalışmalarında kullanılan altlıkların ve üretilen Y-Ba-Cu-O sisteminin özellikleri.

Altlık	Yoğunluk (g/cm ³)	Ergime Noktası (°C)	Kristal Sistemi	Kristal Yapısı	Kafes Parametreleri (Å)	Isıl Genleşme (10 ⁻⁶ × K ⁻¹)	Dielektrik Katsayısı	Fiat (US\$)
α-Al ₂ O ₃	3.97	2053	Trigonal	Korundum	a = 5.140	5.3	10.6	25
MgO	3.58	2800	Kübik	NaCl	a = 4.212	8.0	17.0	48
SrTiO ₃	5.12	2080	Kübik	Perovskit	a = 3.905	9.4	300	155
LaAlO ₃	6.51	2180	Trigonal < 435°C Kübik > 435°C	Perovskit	a = 5.357	10.0	-20 to 25	87
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}			Ortorombik	Perovskit	a = 3.82 b = 3.89 c = 11.68	12		

SONUÇLAR

Bu çalışmada, Y-Ba-Cu-O üstüniletken malzemeler pelet, kalın film ve ince film olmak üzere 3 değişik formda üretilmiş ve farklı üretim yöntemleri ve farklı başlangıç malzemeleri kullanılmıştır. Pelet üretiminde katı hal tepkime tekniği ve başlangıç malzemeleri olarak Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve CuO tozları kullanılmıştır. İnce film nünunelerin üretiminde ise fiziksel buharlaştırma metodu ile YF_3 , BaF_2 ve Cu tozları kullanılmıştır. Üretilen malzemeler X-Işını Kırınımı, Tarama Elektron Mikroskobu ile bu cihaza bağlı bulunan X-Işını Mikroanaliz Ünitesi, Transmisyon Elektron Mikroskobu ve Elektriksel Özdirenç Ölçümleri ile karakterize edilmişlerdir.

Pelet üretimi tozların dikkatlice tartılması, iki kere kalsinasyonu, preslenmesi ve sinterlenmesi aşamalarından oluşmaktadır. Tozlar, homojenliğin sağlanması amacıyla, presleme öncesinde her aşamanın ardından agat havasında öğütülmüştür. En iyi sonuçlar $910^{\circ}C$ 'de 12 saat süren çift kalsinasyon, $935^{\circ}C$ 'de 12 saat sinterleme ve $475^{\circ}C$ 'de 12 saat oksijen tavlama ile elde edilmişlerdir.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ seramik oksit sisteminde katkı olarak ilave edilen titanyum ve nikelin bakırla kısmi değişiminin etkileri aşağıda verilmektedir :

- $YBa_2(Cu_{3-y}My)O_{7-x}$ sisteminde nikel $y = 0.2$ konsantrasyonuna kadar bakırla kısmi olarak yer değiştirerek çözünmektedir.
- Y^{123} sistemindeki oksijen çözünürlüğü nikel katkısı ile azalmaktadır.
- Nikel katkısı ile sistemin kritik geçiş sıcaklığında ani bir azalma görülmektedir.
- $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sisteminde titanyum çözünürlüğü sifıra yakındır ve titanyum tercihen tane sınırları boyunca çökelen $BaTi_4O_9$ ikinci fazını oluşturmaktadır.
- Yüksek sıcaklık özdirenç ve TEM çalışmaları, sistemin $700^{\circ}C$ civarında doğrusal Cu-O zincirlerinden oksijen kaybederek ortorombik yapıdan tetragonal yapıya dönüştüğünü göstermiştir.
- Düşük nikel konsantrasyonlarında görülen iletkenlik mekanizması taşıyıcıların bazal düzlemdeki Cu-O zincirleri boyunca yayınıdır.

Y-Ba-Cu-O üstüniletken sisteminde yürütülen kalın film çalışmalarında silisyum, $\alpha-Al_2O_3$, quartz ve $Ca_3(PO_4)_2$ altlıkları üzerine 5-30 μm kalınlıktaki filmler değişik kation kaynaklarının organik sıvılar içerisinde çözülmesi ile elde edilmişlerdir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir :

- Yttrium oksit, baryum ve bakır karbonat kullanılarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerinde elde edilen filmler 77.5 K değerinde üstüniletken hale geçmişlerdir.
- Quartz üzerinde elde edilen filmler ise üstüniletken faz geçişine 91 K değerinde başlamışlardır.
- Başlangıç malzemesi olarak üstüniletken peletlerden elde edilen tozların $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerinde kullanıldığı filmlerde üstüniletken hal 85 K değerinde elde edilmiştir. 134 K'de başlayan ve çok geniş olan bu geçişim oluşan Y_2BaCuO_5 , Ba-karbonat ve Ba-hidrat gibi ikincil fazlara bağlanmıştır.
- Bazı filmlerde elde edilen kademeli üstüniletkenlik geçişleri arayüzey tepkimeleri ile açıklanmıştır.
- Y-Ba-Cu-O kalın film çalışmalarında $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlığı, yapışkanlığın en üst düzeyde olduğu ve arayüzey tepkimelerinin en az oranda görüldüğü altlık malzemesi olmuştur.

Bi-esaslı kalın film çalışmalarında $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_y$ kompozisyonunu verecek şekilde Bi:Sr:Ca:Cu:O=1:1:1:2 oranında hazırlanan tozlar organik sıvılar içerisinde çözülerek elde edilmişlerdir. Filmlerde Bi-esaslı üstüniletken sistemlerde yer alan düşük-Tc ve yüksek-Tc fazlarına ait iki değişik geçişim sıcaklığı görülmektedir. Yüksek-Tc fazının ($\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_y$) hem XRD spektrumunda, hem de TEM çalışmaları sonucunda tetragonal yapıda olduğu ve kafes parametrelerinin $a = 5.4 \text{ \AA}$ ve $c = 31 \text{ \AA}$ olduğu tesbit edilmiştir.

İnce film üretimi sırasında iki değişik yöntem ve 4 değişik altlık kullanılmıştır. Bunlar karışık toz tekniği ve ardışık tabakasal kaplama tekniğidir. Hazırlanan filmler daha sonra çok aşamalı ısıtma işlemlere tabi tutulmuşlardır. Altlık olarak polikristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile (100) MgO , LaAlO_3 , SrTiO_3 tek kristalleri kullanılmışlardır.

En iyi özellikleri veren filmler ardışık tabakasal kaplama tekniği kullanılarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{LaAlO}_3(100)$ üzerinde, 80.6 K ve 88.1 K kritik geçişim sıcaklıkları ile elde edilmişlerdir. Bu filmlerde biraz evvel belirtilen ısıtma işlem basamakları nemlendirilmiş oksijen atmosferinde uygulanmıştır. Diğer nünunelerde ise yarıiletken öz direnç davranışı elde edilmiştir.

Film kalınlığı, film yüzey yapısı, ve yüzeydeki kompozisyon dağılımı tarama elektron mikroskobu ve bu cihaza bağlı EDS ünitesi yardımıyla tayin edilmiştir.

Filmlere kaplanan florlu bileşiklerin flor içeriğinin tamamen uzaklaştırılması için, kullanılan oksijen atmosferine su buharı verilmesinin gerekli olduğu gözlenmiştir.

α -Al₂O₃ altlıklarda film yüzeyinde homojen bir kompozisyon dağılımı elde edilmesine rağmen film kalınlığı boyunca faz ayrımı gözlenmiştir. Bu oluşum ancak SEM ve EDS yardımıyla film kesitinin incelemesi ile saptanabilmiştir. X-ışınları kırınımı ile de film-altlık arayüzey tepkime ürünü olarak α -BaAlF₅ olduğu görülmüştür.

Ardışık tabakasal kaplama tekniğinin özellikle α -Al₂O₃ üzerinde faz ayrımını engelleyerek film-altlık arayüzey tepkimesini azalttığı gözlenmiştir. Ayrıca, altlık ile 1 mikronluk film arasına 0.15 mikronluk bir bakır bariyer tabakası kaplanarak bu tepkime giderilebilmiştir.

LaAlO₃ ve SrTiO₃ altlıkları üzerine kaplanan filmlerin eş yönlülük gösterdiği tarama elektron mikroskobu çalışmalarında elde edilen görüntülerden anlaşılmaktadır. X-ışınları kırınımı ile bu bulgu doğrulanmış ve film c-ekseninin altlık yüzeyine dik olarak eş-yönlü geliştiği anlaşılmıştır. Bu filmlerde, 00L indisli düzlemler kırınım vermektedirler.

Tüm tavlama boyunca oksijen altında tutulan nünunelerin elektron mikroskopisi ile morfolojik ve kimyasal homojenlik incelenmiştir. LaAlO₃ üzerinde homojen bir film oluşumu gözlemlenmiştir. SrTiO₃ üzerinde ise filmin en üst yüzeyinde Ba-zengin ikincil faz oluşumları tespit edilmiştir.

Kısmen hava veya argon gazı, kısmen de oksijen gazı altında tavlanan nünunelerde gözlenen inhomojen oluşumlar dahi çok güçlü eş-yönlülük karakteri göstermektedirler. Bu oluşumlar SEM ile elde edilen fotoğrafta görülebilir. LaAlO₃ üzerinde geliştirilen filmler tercihi yönlene gösteren ve Baryum'ca zengin çubuksu yapılar göstermektedirler. SrTiO₃'de ise bu çubuklar bir ağ yapısı oluşturmakta ve çok daha belirgin bir tercihi yönlene göstermektedirler.

MgO üzerine kaplanan filmlerde de baryumca zengin tabakasal oluşumların üzerinde yoğun olarak lif şeklinde film gelişimi SEM yardımıyla fotoğraflandırılmıştır. EDS sonuçları, bu tabakaların baryumca zengin, liflerin ise Y-esaslı olduklarını göstermiştir. Bu nünuneler, kimyasal inhomojenlik sonucu beklendiği üzere sıvı azot sıcaklığı üzerinde yarıiletken davranış göstermişlerdir.

Bu kimyasal inhomojenlik tarama elektron mikroskobuna bağlı EDS ünitesi yardımıyla elde edilen kompozisyon dağılımı haritasında belirgin olarak görölmektedir.

ÖNERİLER

- Sisteme yapılan katkı ilavelerinin etkileri hakkında daha ayrıntılı yorumlar yapabilmek için Seebeck veya Hall katsayısı ölçümlerinin oksijen kısmi basıncı kontrol edilebilen bir atmosferde yapılması yararlı olacaktır.
- Y-Ba-Cu-O ve Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemlerinde yapılan çalışmalara ek olarak nitrat ve karbonatlar kullanılarak farklı altlık malzemeleri üzerinde de yapılacak araştırmalarla kalın filmler için daha uygun bir üretim yöntemi olup olmadığı belirlenebilir.
- Elektronik endüstrisindeki önemi açısından üstüniletken seramik oksit ince ve kalın film çalışmalarına devam edilmelidir.
- Özellikle film çalışmalarında kullanılan ısıl işlem sürelerinin uzun olması arayüzey tepkimelerinin artmasına neden olduğundan, hızlı ısıl işlem (rapid thermal annealing) gibi yöntemler denenmelidir.
- Üstüniletken filmlerde uygulamadaki önemi nedeniyle J_c (kritik akım yoğunluğu) ölçümlerinin yapılması ve bu tür ölçümleri yapabilecek düzeneklerin geliştirilmesi yararlı olacaktır.
- Kararlı yapıdaki üstüniletken filmlerin tekrar edilebilir bir biçimde üretilmesi amacıyla çeşitli altlıklar üzerindeki çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları da çalışılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Appelboom H., *Growth and Properties of Co-evaporated Superconducting YBaCuO Thin Films*, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, Holland, (1992), pp: 40.
- Aslan M., R.E.Soltis, R.Ager, Rapid Thermal Annealing of YBaCuO Thin Films on Si and SiO₂ substrates, *Appl. Phys.Lett.*, 53, 153-5, (1988).
- Azoulay J., D.Goldschmidt, R.Brener, Preparation of Very Thin Superconducting Films of YBaCuO by a Layer-by-Layer Resistive Evaporation, *J. Appl. Phys.*, 66, 3937-40, (1989).
- Azoulay J., Low Temperature Solid State Reaction of in situ Growth of YBaCuO Thin Films by Resistive Evaporation, *J. Appl. Phys.*, 72, 5341-43, (1992).
- Azoulay J., In situ Fabrication of High-Tc YBaCuO Thin Films by Resistive Evaporation, *Thin Solid Films*, 220, 151-53, (1992).
- Bailey A., Alvarez G. Puzzer T., Josephson Behaviour for High Critical Current Density YBaCuO+Ag Thick Films, *Physica C*, 167, 133-38, (1991).
- Bansal N. P., et. al., High-Tc Screen Printed YBaCuO Films : Effect of the Substrate Material, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 603-5, (1988).
- Bednorz J. G., Müller K. A., Possible High-Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, *Z.Physik*, B64,189-93, (1986).
- Bentley J. P., *Principles of Measurement Systems*, 2nd Edition, Longman Scientific & Technical, Singapore, (1990).
- Brorsson G., Z. Ivanov, *Science and Technology of Thin Film Superconductors 2*, Edited by R. D.McConnell and R.Noufi, Plenum Press, New York, (1990), pp: 169-175.
- Burns G., F. H. Dacal, M. W. Shafer, Raman Measurement of Materials with K₂NiF₄ Structure, *Sol. St. Comm.*, 62, 687-9, (1987).
- Cava R. J., R. B. Van Dower, B. Batlogg, E. A. Rietman, Bulk Superconductivity at 36K in La_{1.8}Sr_{0.2}CuO₄, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 408-12, (1987).
- Chang C. A., C.C.Tsuei, D.S.Yee, J.P.Berosh, *Proc. of the MRS Symposium on High Temperature Superconductors*, Boston, Vol. 99, (1987), pp: 315.
- Chen Y.L., R. Stevens, W. Lo, Y.S. Zhen, Synthesis and Characterization of 110 K Superconducting Phase in Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu oxide, *J. of Mat. Sci., Materials in Electronics*, 1,185-91, (1990).
- Cooke D.W., E.R. Gray, P.N. Arendt, Microwave Surface Resistance of YBaCuO Thin Films on LaAlO₃ Substrates, *J. Appl. Phys.*, 68, 2514-6, (1990).

- Dabrowski B., et.al., Highly Textured Thick Films by a Melt Annealing Technique, *Appl. Phys. Lett.*, 55, 2236-8, (1989).
- Dwir B., et. al., The Preparation of YBCO Thin Films by a 4 Ion-Beam Co-Deposition System, *J. of Less Common Metals*, 151, 419-27, (1989).
- Ece M., R.W. Vook, YBaCuO Thin Films Prepared by Flash Evaporation, *Appl. Phys. Lett.*, 54, 2722-4, (1989).
- Feenstra R., T.B. Lindemer, M.D. Galloway, Effect of Oxygen Pressure on the Synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thin Films by Post Deposition Annealing, *J. Appl. Phys.*, 69, 6569-85, (1991).
- Feng A., L. Chen, T.W. Plazza, H. Li, A.E. Kaloyeros, High Quality YBaCuO Thin Films on Polycrystalline MgO by Temperature Controlled Chemical Vapor Deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 59, 1248-50, (1991).
- Geballe T. H., New Superconductors, *Science*, 239, 239-45, (1988).
- Golden S.J., M. Rühle, Characterization of Spray-Pyrolized Superconducting YBaCuO Thin Films on Single Crystal MgO by TEM, *J. Mat. Res.*, 5, 1605-11, (1990).
- Gurvitch M., A.T. Fiory, Preparation and Substrate Reaction of Superconducting YBaCuO Films, *Appl. Phys.Lett.*, 51, 1027-9, (1987).
- Hang M., S.H. Liou, B.A. Davidson, Superconducting YBaCuO Films by Sputtering, *Appl. Phys.Lett.*, 51, 694-6, (1987).
- Herschitz R., A. Bogorad, C. Bowman, L. Turner, Effects of Space Radiation on High T_c Superconducting Thin Films of YBaCuO, *J.Spacecraft*, 29, 289-92, (1991).
- Hinks D.G., L. Soderholm, D.W. Capone, J.D. Jorgensen, K. Zhang, Phase Diagram and Superconductivity in the Y-Ba-Cu-O System, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 1688-90, (1987).
- Hirano S., et. al., Preparation of YBaCuO Thin Films Through an Organometallic Route, *J. Am. Cer. Soc.*, 73, 885-8, (1990).
- Holder P., K. Chen, B. Maheswaran, N.K. Jaggi, B.C. Giessen, Bulk Superconductivity at 122 K in $\text{Tl}(\text{Ba,Ca})_2\text{Ca}_3\text{-Cu}_4\text{O}_{10.5+x}$, *Science*, 241, 1198-2000, (1988).
- Jorgensen J.D., et al., Oxygen Ordering and Orthorhombic-Tetragonal Phase Transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, *Phys. Rev. B*, 36, 3608-16, (1987).
- Karim D.P., A.T. Aldred, Localized Level Hopping Transport in $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$, *Phys. Rev. B*, 20, 2255-63, (1979).
- Keithley Instruments, *Low Level Measurements*, 4th edition, (1992), pp: 64.
- Kitagawa T., Y. Enomoto, High- T_c Superconducting Films on Si Substrate with ZrO_2 Buffer Layer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L1113-5, (1991).
- Kittel C., *Solid State Physics*, John Wiley and Sons Inc., USA, (1976).

- Koinuma H., et. al., Preparation of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ Superconducting Films by Screen Printing Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L761-3, (1990).
- Kromann R., *Deposition, Characterization and Electronic Applications of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Thin Films*, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, (1992), pp: 48.
- Kula W., et. al., Simple Patterning of Spray-Deposited Y-Ba-Cu-O Films, *Supercond. Sci. Tech.*, 1, 145-147, (1988).
- Lee H.K., K. Park, D.H. Ha, Effect of Temperature and Atmosphere on Stability of High-Tc Phases in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductors, *J. Appl. Phys.*, 70, 2764-7, (1991).
- Lee S.J., E.D. Rippert, J.B. Ketterson, Preparation of YBaCuO Thin Films on MgO by dc Magnetron Sputtering from a Stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Target, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 1194-6, (1987).
- Levi A.F.J., et al., Epitaxial Order and Resistivity of High-Tc Superconductors Grown on SrTiO_3 , *J. Crystal Growth*, 91, 386-91, (1988).
- Maeda H., Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, A New High-Tc Oxide Superconductor without a Rare Earth Element, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L209-11, (1988).
- May P., P. Miller, Production of Superconducting Thick Films by a Spin-on Process, *Supercond. Sci. Technol.*, 8, 4-8, (1992).
- Migliuolo M., E. Schlesinger, Producing YBCO Thin Films with On-Axis Sputtering, *Superconductor Industry*, 7, 15-9, (1994).
- Mogro-Campero A., L.G.Turner, Thickness and Annealing Dependence of the Superconducting Transition Temperature of YBaCuO Thin Films on Oxidized Si and Polycrystalline Alumina Substrates, *Appl. Phys.Lett.*, 53, 2566-8, (1988).
- Mogro-Campero A., L.G.Turner, Thin Films of YBaCuO on Polycrystalline Alumina, *Supercond. Sci. Tech.*, 1, 269-70, (1989).
- Mogro-Campero A., L.G. Turner, E.L. Hall, Critical Current Density and Microstructure of YBaCuO Thin Films Post Annealed at a Low Oxygen Partial Pressure, *J.Superconduct.*, 5, 143-7, (1992).
- Mogro-Campero A., L.G.Turner, Film Thickness Dependence of Microwave Surface Resistance for YBaCuO Thin Films, *J. Appl. Phys.*, 73, 5295-7, (1993).
- Phillips J.C., *Physics of High-Tc Superconductors*, Academic Press, USA, (1989), pp: 268.
- Poole C.P., T. Datta, A. F. Horacio, *Copper Oxide Superconductors*, John Wiley and Sons Inc., USA, (1988), pp: 72-138.
- Putilin S.N., E.V. Antipov, M. Marezio, Superconductivity at 94 K in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$, *Nature*, 362, 226-8, (1993).
- Qiu C.X., I. Shih, YBaCuO Thin Films Prepared by a Multilayer Vacuum Method, *Appl. Phys.Lett.*, 52, 587-9, (1988).

- Raveau B., C. Michel, *Novel Superconductivity*, ed. by S.A. Wolf, V.Z. Kresin, Plenum, New York, (1987), pp: 599.
- Raveau B., C. Michel, J. Provost, Crystal Chemistry of Perovskite Superconductors, *Physica C*, 153-155, 3-8, (1988).
- Runyan W. R., *Semiconductor Measurements and Instrumentation*, McGraw-Hill, USA, (1975), pp: 75.
- Sharma S.K., N. Kumar, Study of Surface Morphology and Elemental Analysis in BiSrCaCu₂O_x Superconductors, *J. Mat. Sci. Lett.*, 9, 906-8, (1990).
- Springer L., M. F. Yan, *Ultrastructure Processing of Glasses, Ceramics and Composites*, ed. by L.L. Hinch and D.R. Ulrich, Wiley, New York, (1984), pp: 464.
- Stamper A., D.W. Greve, D. Wong, Sputter Deposition of YBaCuO on Alumina with ZrO₂ Buffer Layer, *Appl. Phys.Lett.*, 52, 1746-48, (1988).
- Tabuchi J., K. Utsumi, Preparation of Superconducting YBaCuO Thin Films by Screen Printing, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 606-8, (1988).
- Tanaka K., A. Nozue, K. Kamiya, Preparation of Bi,Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductors by Sol-Gel Method, *J. of Mat. Sci.*, 25, 3551-6, (1990).
- Turner L.G., E.L. Hall, M.C. Burrell, Characterization of YBaCuO Thin Films on Oxidized Si with a Zirconia Buffer Layer, *Appl. Phys.Lett.*, 52, 2068-70, (1988).
- Vase P., *Preparation and Characterization of High-Tc Superconducting Thin Films with High Critical Current Densities*, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, (1991), pp: 37.
- Verdyan A., I. Lapsker, J. Azoulay, Electrical Properties of Y-Ba-Na-Cu-O High-Tc Superconducting Thin Films, *Physica C*, 209, 307-10, (1993).
- Wada T., T. Odaka, M. Wakata, T. Ogama, TEM Study of the Environmental Degradation in YBa₂Cu₃O_{7-x}, *Jpn. J. of App. Phys.*, 68, 5283-7, (1990).
- Wu M.K., J.R. Ashburn, P.H. Hor, Superconductivity at 93 K in a Mixed Phase Y-Ba-Cu-O Compound System, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 908-10, (1987).
- Yamaguchi T., S. Aoki, N. Sadakata, O. Kohno, Superconducting Properties of YBaCuO Thin Films Prepared by CVD, *Appl. Phys.Lett.*, 55, 1581-2, (1989).
- Yoon K.H., H.B. Lee, Formation of the High-Tc Phase in Pb-Doped Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors, *J. Mat. Sci.*, 26, 5101-6, (1991).

EKLER

EK A :ELEKTRİKSEL ÖZDİRENÇ ÖLÇÜMÜ İÇİN KULLANILAN BİLGİSAYAR PROGRAMI

```
' *****
' *                               *
' *           SLOWDOWN.BAS           *
' *                               *
' *           Fully Automated Measurement           *
' *           of                               *
' *           R-T and I-V characteristics           *
' *                               *
' *****

' *****
' *****--- DECLARATIONS : Stepper Motor ---*****
' *****
```

DECLARE SUB QBMSTEP (MD%, BYVAL DUMMY%, STP&, FLAG%)

DIM D%(9)
COMMON SHARED D%(), FLAG%

DECLARE SUB Motor.SetUp ()
DECLARE SUB Motor.Move (STP&)
DECLARE SUB Motor.Error ()

```
' *****
' *****--- DECLARATIONS : GPIB Interface ---*****
' *****
```

'\$INCLUDE: 'ieeqb.bi'

DECLARE SUB GPIB.SetUp ()
DIM SHARED Com238\$(25), Com182\$(25), Com740\$(25)
DIM SHARED Msg238\$(25), Msg182\$(25), Msg740\$(25)
DECLARE SUB GPIB.Measure (TheCurrentLevel%)
DIM SHARED V.238(3), V.182(3), V.740(3)
DIM SHARED current\$(3), DelayAfterSource(3)
COMMON SHARED Mode%
COMMON SHARED T, I
COMMON SHARED V.4PP, Vth.4PP, Va.4PP, Vb.4PP, R.4PP
COMMON SHARED V.2PP, Vth.2PP, Va.2PP, Vb.2PP, R.2PP

DECLARE FUNCTION GPIB.ReadM238 ()
COMMON SHARED Model.238
DECLARE FUNCTION GPIB.ReadM182 ()
COMMON SHARED Model.182
DECLARE FUNCTION GPIB.ReadM740 ()

```

COMMON SHARED Model.740
DECLARE SUB WaitStableTemper ()
  DIM SHARED Check.V.tc(32), Check.T.tc(32)
DECLARE FUNCTION T.from.V.TypeK (V.TypeK)
  DIM SHARED Term(9)

```

```

' *****
' *****--- DECLARATIONS : General ---*****
' *****

```

```

DIM SHARED I.238.TheValue!(13), I.238.Describe$(13), I.238.Positive$(13),
I.238.Negative$(13), I.238.Standbye$(13)

```

```

DECLARE SUB WaitFor (WaitStart, WaitPeriod)
DECLARE SUB Display ()

```

```

DECLARE SUB Store ()
  COMMON SHARED File.DAQ$, File.TIR$
  COMMON SHARED Tab$

```

```

COMMON SHARED MyDate$, MyTime$
COMMON SHARED Measurement%, CurrentLevel%, CurrentLevel.LO%, Reading%,
Compliance%

```

```

' *****
' *****--- INITIALIZATIONS & SETUP ---*****
' *****

```

```

CLS

```

```

Tab$ = CHR$(9)

```

```

RESTORE WhoIsIdle
READ Model.238, Model.182, Model.740

```

```

RESTORE SourceMeasureParameters
FOR I% = 13 TO 0 STEP -1
  READ I.238.TheValue!(I%)
  READ I.238.Describe$(I%)
  READ I.238.Positive$(I%)
  READ I.238.Negative$(I%)
  READ I.238.Standbye$(I%)
NEXT I%

```

```

FOR I% = 1 TO 3
  READ DelayAfterSource(I%)
NEXT I%

```

```

CurrentLevel.LO% = 3
I.Min = I.238.TheValue!(CurrentLevel.LO%)

CurrentLevel.HI% = 3
I.Max = I.238.TheValue!(CurrentLevel.HI%)

TotalNoOfReadings% = 8
NoOfCurrentLevels% = (CurrentLevel.LO% - CurrentLevel.HI%) / 3 + 1

Depth = -50!
TotalNoOfSteps% = INT((2000 / 50) * Depth)

StepsToMove& = -40

File.DAQ$ = "EXAMPLE.DAQ"
File.TIR$ = "EXAMPLE.TIR"

CLS
PRINT "By default:"
PRINT "-----"
PRINT "Low Current Level      (min 1E-13 A) :";
I.238.Describe$(CurrentLevel.LO%); " = "; I.238.Positive$(CurrentLevel.LO%)
PRINT "High Current Level      (max 1 A) :"; I.238.Describe$(CurrentLevel.HI%); "
= "; I.238.Positive$(CurrentLevel.HI%)
PRINT "Depth of Measurement  (-50 cm to +50 cm) : "; Depth; " cm"
PRINT "Output Files          (*.DAQ and *.TIR) : "; File.DAQ$; " and "; File.TIR$
PRINT "Steps per Move (default -40 steps = -1 cm) : "; StepsToMove&
PRINT "-----"
'
:
PRINT "Do you accept the default values printed above? (Y/N) : "
DoYouAccept:
Key$ = INKEY$
SELECT CASE Key$
CASE "Y", "y"
PRINT "Do you want to continue? (Y/N) : "
GOTO WannaContinue
CASE "N", "n"
PRINT
CASE ELSE
GOTO DoYouAccept
END SELECT
PRINT
"=====
=====
PRINT "Enter null character for accepting the default values"

PRINT "-----"
WhatSpecimen:
INPUT "The name for the specimen not exceeding 8 characters : ", SomeString$

```

```

IF SomeString$ <> "" THEN
  SpecimenName$ = UCASE$(LEFT$(SomeString$, 8))
  File.DAQ$ = SpecimenName$ + ".DAQ"
  File.TIR$ = SpecimenName$ + ".TIR"
END IF

PRINT "-----"
WhatDepth:
INPUT "Depth of Measurement (cm) : ", SomeString$
IF SomeString$ <> "" THEN Depth = VAL(SomeString$)
IF Depth < -50 OR Depth > 50 THEN
  PRINT "Depth should not be less than -50 or more than +50"
  Trial% = Trial% + 1
  IF Trial% = 3 THEN STOP
  GOTO WhatDepth
END IF

PRINT "-----"
WhatCurrentLevels:
INPUT "Low Current Level to be Sourced (min. 1E-13 for 1 pA) : ", SomeString1$
INPUT "High Current Level to be Sourced (max. 1 for 1 A) : ", SomeString2$

IF SomeString1$ <> "" THEN I.Min = VAL(SomeString1$) ELSE I.Min =
I.238.TheValue!(CurrentLevel.LO%)
IF SomeString2$ <> "" THEN I.Max = VAL(SomeString2$) ELSE I.Max =
I.238.TheValue!(CurrentLevel.HI%)

IF I.Max > I.238.TheValue!(0) OR I.Min < I.238.TheValue!(13) OR I.Max < I.Min THEN
  PRINT "-----"
  PRINT "Current should not be less than 1E-13 and more than 1 amperes"
  Trial% = Trial% + 1
  IF Trial% = 3 THEN STOP
  GOTO WhatCurrentLevels
END IF

FOR I% = 13 TO 0 STEP -1
  IF I.Min >= .5 * I.238.TheValue!(I%) THEN CurrentLevel.LO% = I%
  IF I.Max >= .5 * I.238.TheValue!(I%) THEN CurrentLevel.HI% = I%
NEXT I%
IF I.Min < .5 * I.238.TheValue!(13) THEN CurrentLevel.LO% = 13
IF I.Max < .5 * I.238.TheValue!(13) THEN CurrentLevel.HI% = 13

PRINT "-----"
HowManySteps:
INPUT "The steps to move after each measurement : ", SomeString$
IF SomeString$ <> "" THEN StepsToMove& = INT(VAL(SomeString$))
IF Depth * StepsToMove& < 0 THEN
  PRINT "It should be of the same sign as depth of measurement"
  Trial% = Trial% + 1

```



```

IF Trial% = 3 THEN STOP
GOTO HowManySteps
END IF

```

```

PRINT "-----"

```

```

Now = TIMER
WHILE TIMER <= Now + 1
WEND

```

```

CLS
PRINT "By user choice:"
PRINT "-----"

```

```

PRINT "Low Current Level      (min 1E-13 A) :";
I.238.Describe$(CurrentLevel.LO%); " = "; I.238.Positive$(CurrentLevel.LO%)
PRINT "High Current Level      (max 1 A) :"; I.238.Describe$(CurrentLevel.HI%); "
= "; I.238.Positive$(CurrentLevel.HI%)
PRINT "Depth of Measurement    (-50 cm to +50 cm) : "; Depth; " cm"
PRINT "Output Files            (*.DAQ and *.TIR) : "; File.DAQ$; " and "; File.TIR$
PRINT "Steps per Move (default -40 steps = -1 cm) : "; StepsToMove&
PRINT "-----"

```

```

PRINT "Do you want to continue? (Y/N) : "

```

```

WannaContinue:
Key$ = INKEY$
SELECT CASE Key$
CASE "Y", "y"
PRINT
CASE "N", "n"
CLOSE : STOP
CASE ELSE
GOTO WannaContinue
END SELECT

```

```

Now = TIMER
WHILE TIMER <= Now + 1
WEND

```

```

' *****
' *****--- MEASUREMENT BEGINS ---
*****
' *****

```

```

CLS

```

```

CLS
HowMuchDeep% = 0
StepsMoved% = 0

```

```

WHILE ABS(StepsMoved%) < ABS(TotalNoOfSteps%)
  Measurement% = Measurement% + 1
  MyDate$ = DATE$: MyTime$ = TIME$
  CALL Motor.SetUp
  CALL GPIB.SetUp
  FOR CurrentLevel% = CurrentLevel.LO% TO CurrentLevel.HI% STEP -1

    FOR Reading% = 1 TO TotalNoOfReadings%
      TurnOn = TIMER

      CALL GPIB.Measure(CurrentLevel%)
      CALL Display
      CALL Store
      IF Compliance% <> 0 THEN BEEP

      dTime = 15
      IF CurrentLevel% >= 3 THEN dTime = 15
      CALL WaitFor(TurnOn, dTime)

    NEXT Reading%
  NEXT CurrentLevel%

  BEEP: BEEP

  T.New = T.from.V.TypeK(GPIB.ReadM740)

  PRINT : PRINT "Temperature is ";
  PRINT USING "###.##"; T.New;
  PRINT " : ... will move"; StepsToMove&; " steps."

  CALL Motor.Move(StepsToMove&)

  HowMuchDeep% = HowMuchDeep% + StepsToMove&
  StepsMoved% = StepsMoved% + StepsToMove&
  CALL WaitStableTemper
WEND

```

```

EndOfFile:
CLOSE
END

```

```

' *****
' *****--- DATA STATEMENTS ---
' *****
' *****

```

```

DDC238:
  READ Com238$(), Msg238$()
  DATA 10

```

DATA "J0X", "Model 238: J0X - Restore factory defaults"
 DATA "F1,0X", "Model 238: F1,0X - Source current (and measure voltage),dc mode"
 DATA "G4,2,0X", "Model 238: G4,2,0X - Determine output data format"
 DATA "O0X", "Model 238: O1X - Remote sense for V.4PP-source feedback and measurement"
 DATA "S3X", "Model 238: S0X - Integration: time:416 usec, period: fast, resolution: 4-digit"
 DATA "P1X", "Model 238: P0X - Filter disabled"
 DATA "T0,0,0,0X", "Model 238: T0,0,0,0X - Trigger: origin=IEEE X, in=, out=, end=""
 DATA "B0,0,0X", "Model 238: B0,0,0X - dc output level=0mA, range=auto, delay=0msec"
 DATA "L110,0X", "Model 238: L10,0X - compliance level = 110V, range=auto"
 DATA "N1X", "Model 238: N1X - Operate"

DDC182:

'READ Com182\$(), Msg182\$()
 DATA 3
 DATA "G7X", "Model 182: G7X - Reading with timestamp, buffer location, and prefix"
 DATA "T4X", "Model 182: T5X - Trigger mode and source: Multiple on X"
 DATA "M32X", "Model 182: M32X - Sewrvice Request (SRQ) on Error"
 'DATA "W250X", "Model 182: W250X - Trigger Delay : 250 msec"
 'DATA "R0X", "Model 182: R0X - Enable auto-range"
 'DATA "S3X", "Model 182: S0X - Integration Period : 1PLC (20 msec at 50 Hz)"
 'DATA "N1X", "Model 182: N1X - Filters : On"
 'DATA "O0X", "Model 182: O0X - Analog filter : Off"
 'DATA "P2X", "Model 182: P2X - Digital Filter : Medium response"
 'DATA "Y0X", "Model 182: Y0X - Terminators : <CR LF>"
 'DATA "Z0X", "Model 182: Z0X - Reading Relative : Disabled"
 'DATA "B1X", "Model 182: B1X - Display Resolution : 6.5-digit"

DDC740:

'READ Com740\$(), Msg740\$()
 DATA 1
 DATA "X", "Model 182: X - None"
 'DATA "T5X", "Model 740: T5X - Triggers : Continuous on X"
 'DATA "W3X", "Model 740: W0X - Interval : One-Shot"
 'DATA "P0X", "Model 740: P0X - Filter : Off"
 'DATA "D0X", "Model 740: D0X - Display : Temperature or millivolts"
 'DATA "N18X", "Model 740: N18X - Set all channels for Millivolts"

SourceMeasureParameters:

'READ I.238.TheValue!(I%)
 'READ I.238.Describe\$(I%)
 'READ I.238.Positive\$(I%)
 'READ I.238.Negative\$(I%)
 'READ I.238.Standbye\$(I%)
 DATA 1E-13, "100 fA", "1E-13", "-1E-13", "0"
 DATA 1E-12, " 1 pA", "1E-12", "-1E-12", "0"
 DATA 1E-11, " 10 pA", "1E-11", "-1E-11", "0"

```

DATA 1E-10, "100 pA", "1E-10", "-1E-10", "0"
DATA 1E-9, " 1 nA", "1E-9", "-1E-9", "0"
DATA 1E-8, " 10 nA", "1E-8", "-1E-8", "0"
DATA 1E-7, "100 nA", "1E-7", "-1E-7", "0"
DATA 1E-6, " 1 uA", "1E-6", "-1E-6", "0"
DATA 1E-5, " 10 uA", "1E-5", "-1E-5", "0"
DATA 1E-4, "100 uA", "1E-4", "-1E-4", "0"
DATA 1E-3, " 1 mA", "1E-3", "-1E-3", "0"
DATA 1E-2, " 10 mA", "1E-2", "-1E-2", "0"
DATA 1E-1, "100 mA", "1E-1", "-1E-1", "0"
DATA 1, " 1 A", "1", "-1", "0"

```

```

READ DelayAfterSource(I%)
DATA 2, 2, 2

```

WhoIsIdle:

```

'READ Model.238, Model.182, Model.740
DATA 1,1,1

```

SUB Display

```

IF Measurement% * Reading% = 1 AND CurrentLevel% = CurrentLevel.LO% THEN
  PRINT " T (K)", " I (A)", "V.4PP (V)", "R.4PP (Ohm)", "R.2PP (V)"
END IF
PRINT USING "+###.##"; T; : PRINT "",
PRINT USING "+.###^"; I; : PRINT "",
PRINT USING "+.###^"; V.4PP; : PRINT "",
PRINT USING "+.###^"; R.4PP; : PRINT "",
PRINT USING "+.###^"; R.2PP; : PRINT ""

```

END SUB

SUB GPIB.Measure (TheCurrentLevel%)

```

'DIM SHARED V.238(3), V.182(3), V.740(3)
'DIM SHARED Current$(3), DelayAfterSource(3)
'COMMON SHARED Mode%, T, I, V.4PP, Vth.4PP, R.4PP
'I.238.TheValue!(13), I.238.Describe$(13), I.238.Positive$(13), I.238.Negative$(13),
I.238.Standby$(13)

```

```

current$(1) = I.238.Positive$(TheCurrentLevel%)
current$(2) = I.238.Negative$(TheCurrentLevel%)
current$(3) = I.238.Standby$(TheCurrentLevel%)

```

```

IF I.238.TheValue!(TheCurrentLevel%) > .1 THEN MyComplianceLimit = .9 * 15 ELSE
MyComplianceLimit = .9 * 110
Compliance% = 0
FOR Mode% = 1 TO 3
  IF Model.238 = 1 THEN GOSUB SourceCurrentBegin

```

```

V.238(Mode%) = GPIB.ReadM238
IF ABS(V.238(Mode%)) > MyComplianceLimit THEN Compliance% = Compliance%
+ 1
V.182(Mode%) = GPIB.ReadM182
V.740(Mode%) = GPIB.ReadM740
NEXT Mode%
T = T.from.V.TypeK((V.740(1) + V.740(2) + V.740(3)) / 3)
I = I.238.TheValue!(TheCurrentLevel%)

V.4PP = (V.182(1) - V.182(2)) / 2
Vth.4PP = (V.182(1) + V.182(2)) / 2
'Va.4PP = V.182(1) - V.182(3)
'Vb.4PP = V.182(3) - V.182(2)
R.4PP = V.4PP / I

V.2PP = (V.238(1) - V.238(2)) / 2
Vth.2PP = (V.238(1) + V.238(2)) / 2
'Va.2PP = V.238(1) - V.238(3)
'Vb.2PP = V.238(3) - V.238(2)
R.2PP = V.2PP / I

'PRINT T, I
'PRINT V.4PP, Vth.4PP, Va.4PP, Vb.4PP, R.4PP
'PRINT V.2PP, Vth.2PP, Va.2PP, Vb.2PP, R.2PP

EXIT SUB

```

SourceCurrentBegin:

```

IF Model.238 <> 1 THEN GOTO SourceCurrentEnd
CALL send(1, "B" + current$(Mode%) + ",0,0X", Status1%)
IF Status1% <> 0 THEN PRINT "Model 238 Status: "; Status1%: GOTO
SourceCurrentBegin

```

CheckCompliance% = 0

TurnOn = TIMER

IF TurnOn + DelayAfterSource(Mode%) < 86400 THEN

DO UNTIL TIMER >= TurnOn + DelayAfterSource(Mode%)

'GOSUB CheckCompliance

LOOP

ELSE

DO UNTIL TIMER < 1

'GOSUB CheckCompliance

LOOP

DO UNTIL TIMER >= TurnOn + DelayAfterSource(Mode%) - 86400

'GOSUB CheckCompliance

LOOP

END IF

SourceCurrentEnd:

RETURN

CheckCompliance:

CheckCompliance% = CheckCompliance% + 1

V.238(Mode%) = GPIB.ReadM238

IF ABS(V.238(Mode%)) > MyComplianceLimit THEN Compliance% = Compliance% +

1

RETURN

END SUB

FUNCTION GPIB.ReadM182

'Read the voltage from the voltage probes 2 and 3

'by Keithley Model 182 Sensitive Digital Voltmeter at the GPIB Address 2

'COMMON SHARED Model.182

Read.Model.182.Begin:

IF Model.182 <> 1 GOTO Read.Model.182.End

r2\$ = SPACE\$(80)

CALL enter(r2\$, Length2%, 2, Status2%)

IF Status2% <> 0 THEN PRINT "Model 182 Status: "; Status2%: GOTO

Read.Model.182.Begin

r2\$ = LEFT\$(r2\$, Length2%)

r2\$ = MID\$(r2\$, 5, 13)

GPIB.ReadM182 = VAL(r2\$)

Read.Model.182.End:

END FUNCTION

FUNCTION GPIB.ReadM238

'Read the voltage from the current probes 1 and 4

'by Keithley Model 238 Source Measure Unit at the GPIB Address 1

'COMMON SHARED Model.238

Read.Model.238.Begin:

IF Model.238 <> 1 GOTO Read.Model.238.End

r1\$ = SPACE\$(80)

CALL enter(r1\$, Length1%, 1, Status1%)

IF Status1% <> 0 THEN PRINT "Model 238 Status: "; Status1%: GOTO

Read.Model.238.Begin

r1\$ = LEFT\$(r1\$, Length1%)

GPIB.ReadM238 = VAL(r1\$)

Read.Model.238.End:

END FUNCTION

FUNCTION GPIB.ReadM740

```
'Read the voltage from the thermocouple
'by Keithley Model 740 System Scanning Thermometer at the GPIB Address 3
'COMMON SHARED Model.740
```

```
Read.Model.740.Begin:
  IF Model.740 <> 1 THEN GOTO Read.Model.740.End
  r3$ = SPACE$(80)
  CALL enter(r3$, Length3%, 3, Status3%)
  IF Status3% <> 0 THEN PRINT "Model 740 Status: "; Status3%: GOTO
Read.Model.740.Begin
  r3$ = LEFT$(r3$, Length3%)
  r3$ = MID$(r3$, 5, 10)
  GPIB.ReadM740 = VAL(r3$)
Read.Model.740.End:
```

```
END FUNCTION
```

```
SUB GPIB.SetUp
```

```
'DIM SHARED Com238$(25), Com182$(25), Com740$(25)
'DIM SHARED Msg238$(25), Msg182$(25), Msg740$(25)
```

```
INIT:
  PRINT "-----"
  PRINT "CEC<>488 Interface Board is initialized as the System Controller"
  CALL initialize(0, 0)
  PRINT "-----"
```

```
SetUp238Begin:
  IF Model.238 <> 1 THEN GOTO SetUp238End
  RESTORE DDC238
  READ Lines%
  FOR I% = 1 TO Lines%
    READ Com238$(I%), Msg238$(I%)
    PRINT Msg238$(I%)
  SetUp238:
    CALL send(1, Com238$(I%), Status1%)
    IF Status1% <> 0 THEN PRINT "Device timeout": GOTO SetUp238
    CALL WaitFor(TIMER, .5)
  NEXT I%
  PRINT "-----"
  CALL WaitFor(TIMER, 1)
SetUp238End:
```

```
SetUp182Begin:
  IF Model.182 <> 1 THEN GOTO SetUp182End
  RESTORE DDC182
  READ Lines%
```

```

FOR I% = 1 TO Lines%
  READ Com182$(I%), Msg182$(I%)
  PRINT Msg182$(I%)
SetUp182:
  CALL send(2, Com182$(I%), Status2%)
  IF Status2% <> 0 THEN PRINT "Device timeout": GOTO SetUp182
NEXT I%
PRINT "-----"
CALL WaitFor(TIMER, 1)
SetUp182End:

SetUp740Begin:
  IF Model.740 <> 1 THEN GOTO SetUp740End
  RESTORE DDC740
  READ Lines%
  FOR I% = 1 TO Lines%
    READ Com740$(I%), Msg740$(I%)
    PRINT Msg740$(I%)
SetUp740:
  CALL send(3, Com740$(I%), Status3%)
  IF Status3% <> 0 THEN PRINT "Device timeout": GOTO SetUp740
NEXT I%
PRINT "-----"
CALL WaitFor(TIMER, 1)
SetUp740End:

END SUB

```

SUB Motor.Error

```

'DIM D%(9)
'COMMON SHARED D%(), FLAG%

PRINT "Driver has returned error code "; FLAG%
PRINT "This was caused by : - ";
SELECT CASE FLAG%
  CASE 1
    PRINT "Motor busy executing a command"
  CASE 2
    PRINT "Driver not initialized on Channel A"
  CASE 3
    PRINT "Driver not initialized on Channel B"
  CASE 4
    PRINT "Mode number <0 or >12"
  CASE 5
    PRINT "A hardware error e.g. MSTEP-5 board not in computer"
    PRINT "Wrong I/O address, PPMC controller failure"
  CASE 6
    PRINT "Step count <-16,777,215 or >+16,777,215"

```


CASE 7

PRINT "Motor already at standstill. Command cannot be executed"

CASE 10 TO 19

PRINT "Error in range of data variable D%("; FLAG% - 10; ")"

END SELECT

END SUB

SUB Motor.Move (STP&)

'DIM D%(9)

'COMMON SHARED D%(), FLAG%

MD% = 4

D%(1) = 255

CALL WaitFor(TIMER, 1)

CALL QBMSTEP(MD%, VARPTR(D%(0)), STP&, FLAG%)

IF FLAG% <> 0 THEN PRINT : PRINT "Mode: 4": CALL Motor.Error

PRINT : PRINT "Motor worked!"

END SUB

SUB Motor.SetUp

'DIM D%(9)

'COMMON SHARED D%(), FLAG%

MD% = 12

STP& = 0

FLAG% = 0

D%(0) = 0

D%(1) = 255

D%(2) = 100

D%(3) = 200

D%(4) = 2

D%(5) = 0

D%(6) = 0

D%(7) = 0

D%(8) = 0

D%(9) = &H300

CALL WaitFor(TIMER, 1)

PRINT "-----"

CALL QBMSTEP(MD%, VARPTR(D%(0)), STP&, FLAG%)

IF FLAG% <> 0 THEN PRINT : PRINT "Mode: 12": CALL Motor.Error

PRINT "Motor initialized!"

END SUB

SUB Store

'COMMON SHARED File.DAQ\$, File.TIR\$

OPEN File.DAQ\$ FOR APPEND AS #1

OPEN File.TIR\$ FOR APPEND AS #2

IF Measurement% * Reading% = 1 AND CurrentLevel% = CurrentLevel.LO% THEN

PRINT #1, "MyDate\$"; Tab\$; "MyTime\$"; Tab\$; "Measurement%"; Tab\$;

PRINT #1, "CurrentLevel%"; Tab\$; "Reading%"; Tab\$; "Compliance%"; Tab\$;

PRINT #1, "HowMuchDeep%"; Tab\$;

PRINT #1, "V.238(1)"; Tab\$; "V.182(1)"; Tab\$; "V.740(1)"; Tab\$;

PRINT #1, "V.238(2)"; Tab\$; "V.182(2)"; Tab\$; "V.740(2)"; Tab\$;

PRINT #1, "V.238(3)"; Tab\$; "V.182(3)"; Tab\$; "V.740(3)"; Tab\$;

PRINT #1, "T"; Tab\$; "I"; Tab\$;

PRINT #1, "V.4PP"; Tab\$; "Vth.4PP"; Tab\$; "R.4PP"; Tab\$;

PRINT #1, "V.2PP"; Tab\$; "Vth.2PP"; Tab\$; "R.2PP"

PRINT #2, "T"; Tab\$; "I"; Tab\$; "R.4PP"

END IF

'Store the "data acquisited" into the file "*.DAQ"

PRINT #1, MyDate\$; Tab\$; MyTime\$; Tab\$; Measurement%; Tab\$;

PRINT #1, CurrentLevel%; Tab\$; Reading%; Tab\$; Compliance%; Tab\$;

PRINT #1, HowMuchDeep%; Tab\$;

PRINT #1, V.238(1); Tab\$; V.182(1); Tab\$; V.740(1); Tab\$;

PRINT #1, V.238(2); Tab\$; V.182(2); Tab\$; V.740(2); Tab\$;

PRINT #1, V.238(3); Tab\$; V.182(3); Tab\$; V.740(3); Tab\$;

PRINT #1, T; Tab\$; I; Tab\$;

PRINT #1, V.4PP; Tab\$; Vth.4PP; Tab\$; R.4PP; Tab\$;

PRINT #1, V.2PP; Tab\$; Vth.2PP; Tab\$; R.2PP

'Store the "resistance-vs-temperature" data into the file "*.TIR"

IF Compliance% = 0 THEN PRINT #2, T; Tab\$; I; Tab\$; R.4PP

'Close Data Files

CLOSE

END SUB

FUNCTION T.from.V.TypeK (V.TypeK)

'DIM SHARED Term(9)

V.TypeKin = V.TypeK * 1000000

Term(9) = 1.534354E-30 * V.TypeKin ^ 9

Term(8) = -4.918858E-26 * V.TypeKin ^ 8

Term(7) = 6.442226E-22 * V.TypeKin ^ 7

```

Term(6) = -4.411765E-18 * V.TypeKin ^ 6
Term(5) = 1.67251E-14 * V.TypeKin ^ 5
Term(4) = -3.391434E-11 * V.TypeKin ^ 4
Term(3) = 3.204013E-08 * V.TypeKin ^ 3
Term(2) = -1.350738E-05 * V.TypeKin ^ 2
Term(1) = 5.350438E-02 * V.TypeKin ^ 1
Term(0) = 77

```

```

Sum = 0
FOR TermNo% = 0 TO 9
    Sum = Sum + Term(TermNo%)
NEXT
T.from.V.TypeK = Sum

```

END FUNCTION

SUB WaitFor (WaitStart, WaitPeriod)

```

IF WaitStart + WaitPeriod < 86400 THEN
    DO UNTIL TIMER >= WaitStart + WaitPeriod
    LOOP
ELSE
    DO UNTIL TIMER < 1
    LOOP
    DO UNTIL TIMER >= WaitStart + WaitPeriod - 86400
    LOOP
END IF

```

END SUB

SUB WaitStableTemper

```

'DIM SHARED Check.V.tc(32), Check.T.tc(32)
NoOfCheck% = 32

```

CheckAgain:

```

TimerStart = TIMER
Check% = Check% + 1

```

```

IF Check% = 1 THEN PRINT "TC Voltage", "Temperature"
IF Check% = 32 THEN PRINT "TC Voltage", "Temperature", "Average", "Std.Dev",
"Max - Min"

```

```

FOR C% = 1 TO NoOfCheck% - 1
    Check.V.tc(C%) = Check.V.tc(C% + 1)
    Check.T.tc(C%) = Check.T.tc(C% + 1)
NEXT C%

```

```

Check.V.tc(C%) = GPIB.ReadM740

```

Check.T.tc(C%) = T.from.V.TypeK(Check.V.tc(C%))

PRINT USING "#.#####"; Check.V.tc(C%); : PRINT "",

PRINT USING "###.##"; Check.T.tc(C%);

IF Check% >= NoOfCheck% THEN PRINT "", ELSE PRINT ; ""

IF Check% >= NoOfCheck% THEN

Max = -9999

Min = 9999

Sum = 0

FOR C% = 1 TO NoOfCheck%

IF Check.T.tc(C%) > Max THEN Max = Check.T.tc(C%)

IF Check.T.tc(C%) < Min THEN Min = Check.T.tc(C%)

Sum = Sum + Check.T.tc(C%)

NEXT C%

Avg = Sum / NoOfCheck%

END IF

Sum = 0

FOR C% = 1 TO NoOfCheck%

Sum = Sum + (Check.T.tc(C%) - Avg) ^ 2

NEXT C%

Std = SQR(Sum) / NoOfCheck%

Criterion = Std

IF Check% >= NoOfCheck% THEN PRINT USING "###.##"; Avg; : PRINT "",

IF Check% >= NoOfCheck% THEN PRINT USING "#.###^ ^ ^"; Std; : PRINT "",

IF Check% >= NoOfCheck% THEN PRINT USING "###.##"; Max - Min; : PRINT ""

IF Check% < NoOfCheck% OR Max - Min > .2 THEN

WHILE TIMER < TimerStart + (60 / NoOfCheck%)

WEND

GOTO CheckAgain

END IF

PRINT : PRINT "Temperature stabilized at about "; Avg: PRINT

END SUB

EK B : PROJE KAPSAMINDA YÜRÜTÜLEN TEZ ÇALIŞMALARI

- Effect of Nickel and Titanium Substitution on the Superconducting Properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ System, M.A. Akbaş, M.S. Tezi, ODTÜ, Eylül 1993.
- Synthesis and Characterization of Superconducting Y-Ba-Cu-O Thick Films, M. Yavuz, M.S. Tezi, ODTÜ, Eylül 1993.
- Characterization of Superconducting Y-Ba-Cu-O Thin Films Prepared by Resistive Evaporation, M.S. Tezi, ODTÜ, Eylül 1995.
- The Production and Characterization of Bi-based Superconducting Ceramic Oxide Films, E. İzgi, M.S. Tezi, ODTÜ, devam ediyor.

EK C : PROJE KAPSAMINDA GERÇEKLEŞTİRİLEN YAYINLAR

- M. Özenbaş, M. A. Akbaş, "Superconducting Properties of Titanium and Nickel Substituted $YBa_2(Cu_{3-y}M_y)O_{7-x}$ ", Physics and Materials Science of High Temperature Superconductors II, Kluwer Academic Publishers, 685-698, 1992.
- M. Özenbaş, M. Yavuz, "Production of Superconducting Thick Films Through Cation Chelated Organic Precursors" , Physics and Materials Science of High Temperature Superconductors II, Kluwer Academic Publishers, 659-671, 1992.
- M. Özenbaş, "Effect of Ti-substitution on the superconducting properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ system", Int. Ceramic Congress Proc., 19-23 Ekim 1992, İstanbul, 586-592.
- M. Özenbaş, "Synthesis and characterization of Y-Ba-Cu-O thick films", Int. Ceramic Congress Proc., 19-23 Ekim 1992, İstanbul, 580-585
- M. Özenbaş, "Üstüniletken Malzemeler", İleri Malzemeler Forumu, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 4-8 Mayıs 1993, Ankara.
- M. Özenbaş, T. Güngören, "Characterization of Superconducting Y-Ba-Cu-O Pellets", XII. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, 11-15 Eylül 1995, Antalya.

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU	
1- Proje No: MISAG / SEKOM-1	2- Rapor Tarihi: Eylül 1995
3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: Ağustos 1992 - Ağustos 1995	
4- Projenin Adı: Üstüniletken Seramik Oksitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu	
5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof. Dr. Macit Özenbaş Tufan Güngören Cengiz Yan İbrahim Çam	
6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Metalurji Mühendisliği Bölümü Orta Doğu Teknik Üniversitesi	
7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK (DPT)	
8- Öz (Abstract): Projede üstüniletken özellik gösteren sistemlerden Y-esash seramik oksit bileşiklerinde kalsinasyon sıcaklığı, presleme basıncı, sinterleme sıcaklığı, soğuma hızı, katkı ilavesi (titanyum ve nikel) gibi üretim parametrelerinin üstüniletken fazın oluşumu üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Ti katkılı numunelerin kritik dönüşüm sıcaklığında fazla bir değişim olmamasına karşın, nikel ilavesi dönüşüm sıcaklığını düşürmüştür. Çalışmada ayrıca üstüniletken seramik oksit sistemler kalın film ve ince film halinde elde edilmişlerdir. Kalın filmler Y-Ba-Cu-O ve Bi-Sr-Ca-Cu-O olmak üzere iki değişik üstüniletken sistemde çalışılmışlardır. Kalınlıkları 10-50 µm arasında değişen bu filmler fırça ile değişik altlıklar (silisyum, kuvarz, α-Al ₂ O ₃ ve Ca ₃ (PO ₄) ₂ üzerine sürülerek elde edilmiştir. Altlık ve film elemanlarının bütün denemelerde belli oranlarda tepkimeye girdiği gözlemlenmiştir. Y-Ba-Cu-O üstüniletken ince filmler YF ₃ , BaF ₂ ve Cu tozları kullanılarak dirençle buharlaştırma yöntemi ile elde edilmişlerdir. Bu işlem sırasında iki değişik kaplama yöntemi kullanılmıştır : karışık toz tekniği ve ardışık tabakasal kaplama tekniği. Altlık olarak polikristal α-Al ₂ O ₃ ile MgO (100), LaAlO ₃ (100), ve SrTiO ₃ (100) tek kristalleri kullanılmıştır. Çalışma süresince kaplama yöntemi, film kalınlığı, altlık tipi ve ısıl işlemin üstüniletken özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Anahtar Kelimeler: Üstüniletkenlik, element değişimi etkileri, özdirenç ölçümü, Y-esash üstüniletkenler, Bi-esash üstüniletkenler, üstüniletken filmler, dirençle buharlaştırma yöntemi.	
9- Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler ● M. Özenbaş, "Synthesis and characterization of Y-Ba-Cu-O thick films", Int. Ceramic Congress Proc., 19-23 Ekim 1992, İstanbul, 580-585 ● M. Özenbaş, T. Güngören, "Characterization of Superconducting Y-Ba-Cu-O Pellets", XII. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, 11-15 Eylül 1995, Antalya.	
10-Doçentlik B. Dalı Kodu: 604.02.00 Uzmanlık Alanı Kodu: 604.02.07	ISIC Kodu:
11- Dağıtım (*): <input type="checkbox"/> Sınırlı <input checked="" type="checkbox"/> Sınırsız	
12- Raporun Gizlilik Durumu : <input type="checkbox"/> Gizli <input checked="" type="checkbox"/> Gizli Değil	

(*) Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz