

55365

**EKRAN BASKI YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN**  
 **$\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$**   
**ÜSTÜNİLETKEN KALIN FİMLERİN GALVANOMAGNETİK**  
**ÖZELLİKLERİ**

**GALVANOMAGNETIC PROPERTIES OF**  
**SUPERCONDUCTING**  
 **$\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$**   
**THICK FILMS OBTAINED BY SCREEN PRINTING METHOD**

**Ertan ŞAHİN**

Hacettepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin  
Fizik Anabilim Dalı İçin Öngördüğü  
BİLİM UZMANLIĞI TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

1996

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK ANABİLİM DALI'nda BİLİM UZMANLIĞI  
TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : *Necdet Baştürk*  
Doç. Dr. Necdet BAŞTÜRK

Üye : *T. Firat*  
Prof. Dr. Tezer FIRAT

Üye : *H. Zafar Duruso*  
Doç. Dr. Hüseyin Zafer DURUSOY

ONAY

Bu tez ...../...../19.... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri  
üyeleri tarafindankabul edilmiştir.

...../...../19....

*Gültekin Günay*

30-09-1996

Prof. Dr. Gültekin GÜNAY  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

## ÖZET

Bu çalışmada Pb-katkılı  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (BSCCO) üstüniletken kalın filmler hazırlanmış ve elektriksel taşıyıcı (transport) özellikleri araştırılmıştır.

Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde bizmut yerine kısmen kurşun katkılama 2223 fazını kararlı kılar.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , PbO,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , ve CuO bileşikleri uygun stokiometriyi verecek miktarlarda tartılarak karıştırılmıştır. Karışıma triethanoalamin ilave edilerek jel haline getirilmiştir. Hazırlanan jel ekran baskı yöntemi ile MgO altaşlar üzerine sürülmüştür.

MgO üzerine hazırlanan filmlere farklı süre ve sıcaklıklarda ısı işlem uygulanmıştır. Elde edilen filmlerin kalınlıkları 40-100  $\mu\text{m}$  arasında değerler almaktadır.

Direnç ölçümleri standart dört nokta yöntemiyle 1 mA d.a. kullanılarak yapılmıştır. Örneklerin kritik sıcaklık değerleri 78-100 K arasında değişmektedir. Kritik akım yoğunluğu dört nokta yöntemiyle 77 K' in üzerinde 1  $\mu\text{V}/\text{cm}$  ve 10  $\mu\text{V}/\text{cm}$  kriterleri kullanılarak ölçülmüştür. Kritik akım yoğunlukları 80 K' de 3-4  $\text{A}/\text{cm}^2$  olarak bulunmuştur.

Filmlerin mikro yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları kırınımı desenleri ile araştırılmıştır. X-ışınları kırınımı desenlerinden tavlama süresi ve sıcaklığı arttıkça yapıdaki 2223 fazının miktarının arttığı görülmüştür.

Son olarak farklı kurşun-oksit' ler (PbO,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) Bi-tabanlı seramiklere katkılanmış ve  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  katkılamanın 110 K' lik fazın oluşumunda daha etkili olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak ekran baskı yöntemi BSCCO (2223) üstüniletken kalın filmlerin hazırlanmasında başarıyla uygulanmıştır.

## ABSTRACT

In this work high-T<sub>c</sub> Pb-doped Bi<sub>1.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (BSCCO) superconductor thick films were prepared and the electrical transport properties were investigated.

Partial substitution of Pb for Bi is known to stabilize the 2223 phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. A mixture of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and CuO with appropriate proportions is made into a paste using triethanolamine and is printed using the screen printing technique on MgO substrates.

The films formed on MgO were prepared under varying sintering conditions. The fired film thicknesses were found to be in the range of 40-100 μm.

The resistance R(T) was measured by using standard four-probe arrangement with a d.c. current of 1 mA. The zero resistance temperatures are found to be in 78-100 K range. Critical current density was measured using a standard d.c. four-probe method over 77K with 1 μV/cm and 10 μV/cm criterions. Critical current densities are found to be in 3-4 A/cm<sup>2</sup> at ~80 K.

The microstructure of the films was studied using scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction. X-ray diffraction data showed the decrease of 2212 phase amount and the increase of 2223 phase after long time annealing.

Finally we investigated the effects of doping a variety of Pb-oxides (PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) into Bi-based ceramics on the superconductivity. The results may indicate that the Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> doping into Bi-based superconductors are most effective in forming 110 K phase.

In conclusion, screen printing method was used successfully for BSCCO 2223 phase high-T<sub>c</sub> superconductor thick film preparation.

## TEŞEKKÜR

Cumhuriyetimizin kurucusu, çağdaş Türkiye' nin mimarı Ulu Önder ATATÜRK' e şükranlarımı sunarım.

Tez çalışması boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, tez yöneticim Doç. Dr. Necdet BAŞTÜRK' e.

Deneysel çalışmam süresince yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. Tezer FIRAT ve grubu nezdinde başta Arş. gör. Şadan ÖZCAN olmak üzere Alçak Sıcaklıklar Laboratuvarında çalışanlara.

X-ışınları çalışmalarında yardımını gördüğüm Prof. Dr. Dinçer ÜLKÜ, Arş. gör. F. Betül GÜLŞEN ve Arş. gör. Nurcan AKDURAN' a

TBAG-1203 projesi çerçevesinde maddi yardımlarından dolayı TÜBİTAK' a

Yardım ve desteklerini hiç esirgemeyen aileme, Arş. gör. Şeyda PEMBEGÜL ve emeği geçen herkese

sonsuz teşekkürler ederim.

## İÇİNDEKİLER

İçindekiler	sayfa
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	iv
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	vi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	viii

### 1. GİRİŞ

1.1. Üstüniletkenliğin Gelişimi.....	1
2.1. Yüksek Sıcaklık Üstüniletkenliği.....	2

### 2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Kristal Yapı .....	5
2.2. Perovskit ve NaCl Yapıları.....	9
2.3. Bizmut Bakır Oksit (BSCCO) Sisteminin Yapısı .....	10

### 3. DENEYSEL

3.1. Uygun Allttaş Seçimi ve Hazırlanması.....	12
3.2. BiPbSrCaCuO Üstüniletken Örneklerin Hazırlanması ve Isıl İşlem.....	13
3.3. X-ışınları Toz Kırınımı Desenleri ve SEM Fotoğrafları .....	15
3.4. Elektriksel Direnç ve Kritik Akım Ölçümü.....	16

**4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA**

4.1 Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları ve Tartışma.....	20
4.2 Kritik Akım Ölçüm Sonuçları ve Tartışma.....	42
4.3 X-ışınları Toz Kırınımı, SEM Sonuçları ve Tartışma.....	50

**5. SONUÇLAR..... 55****6. KAYNAKLAR DİZİNİ ..... 57****EKLER****EK 1. BiPbSrCaCuO-2223 Fazı Stokiyometri Hesabı**

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. Cu-O üstüniletken yapıların şematik gösterimi .....	8
2.2. (a) Perovskit ve (b) NaCl yapıları.....	11
2.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ sisteminde $n=1, 2$ ve $3$ fazlarına ait üstüniletkenlerin idealize edilmiş kristal yapıları.....	11
3.1. Elektriksel direnç ölçüm düzeneği.....	18
3.2. Akım-gerilim (I-V) ölçüm düzeneği.....	19
4.1. Z2 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	28
4.2. Z3 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	28
4.3. B1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	29
4.4. B2 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	30
4.5. A1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	31
4.6. E1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	32
4.7. C1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	33
4.8. D1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	34
4.9. G1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	35
4.10. H1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	36
4.11. K1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	37
4.12. L1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	38
4.13. M1, M2 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	39
4.14. F1, F2, F3 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	41
4.15. Örnek A1' e ait kritik sıcaklığın altındaki değişik sıcaklıklarda I-V karakteristik eğrileri.....	46
4.16. a) A1 filmi için kritik akım değerinin $(T/T_c)$ ' ye göre değişimi, b) A1 filmi için kritik akım değerinin $1-(T/T_c)$ ' ye göre logaritmik skalada çizimi.....	47

4.17. Örnek K1' e ait kritik sıcaklık yakınında değişik sıcaklıklarda I-V karakteristik eğrileri.....	48
4.18. a) K1 filmi için kritik akım değerinin $(T/T_c)$ ' ye göre değişimi b) K1 filmi için kritik akım değerinin $1-(T/T_c)$ ' ye göre logaritmik skalada çizimi.....	49
4.19. C1 örneğine ait X-ışınları kırınımı deseni.....	51
4.20. K1 örneğine ait X-ışınları kırınımı deseni.....	51
4.21. G1 örneğine ait X-ışınları kırınımı deseni.....	52
4.22. H1 örneğine ait X-ışınları kırınımı deseni.....	52
4.23. Örnek B1' e ait X-ışınları kırınımı deseni.....	53
4.24. B2 örneğinin a) 1000, b) 5000 büyütme oranlarında çekilmiş SEM fotoğrafları.....	54



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
2.1. Bazı yüksek sıcaklık üstüniletkenlerin kimyasal formülleri, gösterimleri, kritik sıcaklıkları ve 'n' değerleri tablosu.....	6
4.1. Yarıiletken özellik gösteren filmlerin tavlama şartları ve T (R=0), R(oda), R(T=77 K) değerleri.....	21
4.2. Metalik davranış gösteren bazı örneklerin tavlama şartları ve elektriksel özellikleri.....	22
4.3. Üstüniletkenlik özelliği gösteren örneklerin tavlama sıcaklığı, süresi, $T_{co}$ , $T_{con}$ , R(250 K) ve $\Delta(T)$ değerleri.....	23
4.4. Aynı ısı işlem uygulanmış farklı kurşun-oksit içeren örneklerin kritik sıcaklık değerleri.....	40

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Üstüniletkenliğin Gelişimi.

Üstüniletkenlik ilk kez H. K. Onnes'in 1908 yılında helyumu sıvılaştırdıktan üç yıl sonra, 4.19 K'de cıvanın elektriksel direncinin aniden sıfır olduğunu gözlemesi ile bulundu. Bu sıcaklığa üstüniletkenliğe geçiş sıcaklığı denildi. Daha sonra Niobium elementinin geçiş sıcaklığı 9.2 K olarak gözlemlendi.

1933 yılında Meissner ve Ochsenfeld bir üstüniletkenin magnetik akı içerisinde soğutularak geçiş sıcaklığına getirilirse, magnetik akının dışarı itildiğini buldular. Aynı zamanda bu maddelerin sıcaklığa bağlı kritik bir magnetik alan değerinde üstüniletkenlik özelliklerini kaybettikleri bulundu.

1934 yılında F. ve H. London üstüniletkenlikle ilgili ilk teoriyi oluşturdular. Ürettikleri bağıntularla üstüniletkenlerin gözlenen sıfır direnç ve mükemmel diamagnetiklik özelliklerini açıkladılar. Takip eden yıllarda Ginzburg ve Landau, üstüniletken elektronların davranışlarını tarif etmek için London kardeşlerin makroskobik dalga fonksiyonu kavramından hareketle düzen parametresi kavramını da içeren teoriyi oluşturdular.

1957 yılında John Barden, Leon N. Cooper ve J. R. Scirierffer tarafından BCS teorisi olarak bilinen ve temelde Cooper çiftleri denilen elektron çiftlerinin oluşumunda içeren temel teori geliştirildi.

1962 yılında D. Josephson ince bir yalıtkan engel ile birbirinden ayrılmış iki üstüniletken arasına gerilim uygulandığında elektron çiftlerinin tünelleme yapabildiğini buldu.

1986'dan önce bilinen ve en yüksek üstüniletkenliğe geçiş sıcaklığına sahip malzeme ( $T_c \approx 23,2 \text{ K}$ )  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  (1973) idi. Bednorz ve Müller aynı yıl geçiş sıcaklığı 30 K olan ve bakır-oksit içeren  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  bileşimini buldular.  $\text{La}^{+3}$  iyonları yerine kısmen  $\text{Ba}^{+3}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ , veya  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları katıldı. Örneğin Sr-katkılı bileşimin kimyasal formülü  $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$  şeklindedir. Kısa bir süre sonra Y-Ba-Cu-O sisteminde 92 K de üstüniletkenliğe geçiş gözlemlendi (Wu M. K., 1987). 1988 yılında geçiş sıcaklığı Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde 110 K (Maeda H., 1988), Tl-Ba-Ca-Cu-O için 120 K (Sheng Z.Z., 1988) olarak bulundu.

## 1.2. Yüksek Sıcaklık Üstüniletkenliği.

Üstüniletkenliğe geçiş sıcaklığı ( $T_c$ ) azotun kaynama sıcaklığının üzerinde olan ve bakır oksit içeren bileşikler bilinmektedir. Bunlardan  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (genel olarak YBCO veya katyon oranına göre 123 bileşiği olarak ifade edilir) hazırlaması en kolay olanıdır. Elektriksel iletkenliği yapıdaki oksijen miktarına bağlıdır. Örneğin  $x \approx 7$  iken malzeme üstüniletken ve  $T_c = 90 \text{ K}$  dir.  $x = 6,0-6,5$  iken YBCO metalik olmayan davranış gösterir. Oksijen konsantrasyonundaki bu değişimler, YBCO sistemini hazırlama aşamasında uygulanan ısıtma işlemine bağlıdır. Yapının ikinci karakteristik özelliği Y katyonunun yalnızca yapının oluşumuna katkıda bulunmasıdır. Y katyonunun yapının elektriksel özelliklerine katkısı yoktur. Y kısmen yada tamamiyle nadir-toprak iyonlarıyla (Sr, Pr, Ce, Tb hariç) değiştirilebilir.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  (BSCCO) ailesi  $n=1,2,3$  olmak üzere üç faza sahiptir. Katyon oranlarına göre bu üç faz (2201), (2212), (2223) şeklinde gösterilir ve sırasıyla 10-20 K, 65-75 K, 100-110 K, aralığında kritik sıcaklığa ( $T_c$ ) sahiptir. Hazırlanan Bi-tabanlı bakır-oksit üstüniletkeninde miktar olarak en fazla oluşan (2212) fazıdır, yine bu faz diğerlerinden daha baskın ve daha kararlı yapıya sahiptir. (2223) fazı yüksek  $T_c$  değerinden dolayı oluşması en çok istenen yapıdır. Bu yapıyı kararlı kılmak için Bi yerine Pb ilavesi yapılır. Bu üç fazı ayrı ayrı elde etmek mümkündür. Bunun için

homojen, uygun stokiyometride hazırlanmış başlangıç malzemesi hazırlanmalı ve uygun atmosferde tavlama şartlarına tam uyularak ısıl işlem uygulanmalıdır. Bu üç faz karakteristik  $T_c$  değerleri yardımıyla kolayca ayırtedilebilmektedir.

Diğer bakır-oksit içeren yapı ise Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) yapısıdır. Bu yapıda (2201), (2212), (2223) fazlarına ek olarak (1212), (1223), (1245) ve mümkün diğer fazlar mevcuttur. Bütün yapılar 80-120 K aralığında üstüniletkenliğe geçiş gösterir. İyi hazırlanmış TBCCO örneğinde bile en az iki farklı fazı görmek mümkündür. Nadiren tek faz hazırlanabilmiş örnekler rapor edilmektedir. Farklı fazları fiziksel ölçümler yardımıyla ayırtedmek oldukça zor bir iştir.

Yukarıda kısaca anlatılan bu üç sistem birbirinden tamamıyla farklı değildir.

- i) Bütün yapılar Cu-oksit tabakaları içerirler, bu tabakaların varlığı yüksek  $T_c$ 'nin oluşması için gereklidir.
- ii) Oldukça anisotropik tabaka yapılardan oluşurlar ve temel perovskit hücreler içerirler.
- iii) Bu yapılar metalik katyonların yardımıyla oluşmakta ve yapı karmaşık oksijen bağlarıyla kararlı hale gelmektedir.
- iv) Normal-durumda hol-tipi iletkenlik gösterirler, oksijen stokiyometrisindeki küçük değişimler iletkenliği etkiler.
- v) Metalik katyonların valans değerleri 2 ve 3 değerlidir.

Bütün deliller BSCCO (2223) fazının termodinamik dengede olmadığı yönündedir. Tek kristal büyütmelerinde, polikristal materyallerin katıhal sentezlerinde veya in-situ ince film tekniklerinde (2212) fazı ilk önce oluşan yapıdır. (2223) fazıda yapıda genelde bulunur. (2223) fazı (2212) fazından yalnızca uygun yerleşmiş Ca-O ve Cu-O tabakaları açısından farklıdır. Uygun şartların ve stokiyometrinin sağlanması durumunda (2223) fazını elde etmek mümkündür. Genelde başarılı örnekler başlangıç malzemesinin uygun

stokiyometride hazırlanması, tavlamanın materyalin erime sıcaklığının hemen altında uzunca süre ve oksijence zengin ortamda yapılması durumunda elde edilebilmektedir.

Bizmut yerine yapıya (BSCCO) kısmen kurşun ilave etmek ( $\sim \%15$ ) (2223) fazının oluşumunu kolaylaştırdığı tekrar tekrar ispatlanmıştır. Kurşun  $750^{\circ}\text{C}$ 'nin üstünde buharlaşma yoluyla belirli bir süre sonra yapıdan uzaklaşmaktadır. (2223) fazının uygun tavlama sıcaklığı  $\sim 850^{\circ}\text{C}$  olduğundan ve tavlama günlerce sürebildiğinden sonuçta yapıda ne kadar kurşun kaldığı önemli bir sorudur. Özellikle hazırlanan ince filmlerde bu soru daha da önem kazanır (Kossowsky R., 1991).

Bu tez çalışmasında 110 K BSCCO (2223) tek faz üstüniletken kalın filmlerin hazırlanması amaç edinilmiştir. Bunun için başlangıç malzemeleri uygun stokiyometriyi sağlayacak miktarlarda alınmış ve homojen başlangıç bileşimi hazırlamaya çalışılmıştır. Sinterleme sıcaklığının ve süresinin üstüniletken fazın oluşumuna etkisi bilindiğinden uygun sıcaklık ve süresinin belirlenmesi, ısıl işlemin uygun atmosferde yapılması çalışmanın önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

Örnek hazırlanmasını takiben X-ışını kırınımı ve SEM (Taramalı elektron mikroskobu) yöntemiyle karakterizasyon çalışması yapılmıştır. 77-300 K sıcaklık aralığında R-T (direnç-sıcaklık) ve I-V (akım-gerilim) ölçümleri yapılarak, elektriksel ölçümlerle örnek hazırlama koşulları arasındaki ilişki araştırılmıştır. Başlangıç bileşimi her hazırlama aşamasında  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  stokiyometrisinde hazırlanmıştır. Ayrıca yine aynı stokiyometriyi verecek farklı kurşun oksitler ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) kullanılarak farklı kurşun oksit içeren başlangıç malzemesi hazırlanmış ve hazırlanan kalın filmlerin R-T ölçüm sonuçları değerlendirilmiştir.

## 2. TEMEL BİLGİLER

### 2.1. Kristal Yapı

Yüksek sıcaklık üstüniletken kristallerinin yapısı katıhal fiziğinde karşılaşılan yapıların en karmaşık olanlarından. Bakır oksit (Cu-O) tabakalarının varlığı ve yığılması önemli sonuçlar doğurur. Bu tabakalardaki elektriksel iletim üstün iletkenliğin oluşmasında önemlidir. Yapısında bakır- oksit tabaka içeren birçok yüksek sıcaklık üstüniletkenleri bulunmaktadır.

Şekil 2.1. (a) da bir bakır atomuna dört oksijenin bağlı olduğu kare tabanlı tek bakır oksit tabakası görülmektedir. Şekil 2.1. (b)' de  $(La_{2-x}Sr_x)CuO_4$ ' ün Cu-O tabaka düzeni görülmektedir. Bu kristalde diğer bütün yüksek sıcaklık üstün iletkenlerinde olduğu gibi Cu-O mesafesi oldukça kısadır ( $\approx 1.90 \text{ \AA}$ ). Bunun yanında Cu-O tabakaları birbirinden oldukça uzaktadır ( $\approx 6.6 \text{ \AA}$ ). Tabakalar arasında iki tane şekil 2.1. (b)' de kesikli çizgilerle gösterilen La-O tabakası mevcuttur.  $La(n=1)$ ,  $x=0$  için yalıtkandır. Yapıya  $La^{+3}$  yerine kısmen Ba, Sr veya Ca katkılayarak iki elektron fazlalık yükü olacak ve bu atomlar alıcı (acceptor) gibi davranacaktır,  $x>0.06$  için  $La(n=1)$  metaldir ve  $x\approx 0.15$  iken üstüniletken ve maksimum  $T_c\approx 40 \text{ K}$ ' dir. Şekil 2.1. (c)  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ' in iskelet yapısını göstermektedir. Bu materyal için doğrudan komşu iki tane Cu-O tabakası ( $\approx 3.2 \text{ \AA}$ ) uzaklığında bulunmaktadır, ve bu iki tabaka ( $n=2$ ) sonraki iki Cu-O tabakasından  $8.2 \text{ \AA}$  daha uzaktadır. Şekil 2.1. (c)' de Y123 için üç metal oksit izolasyon tabakası doğrudan bitişik Cu-O tabakaları arasında kesikli çizgilerle gösterilmiştir.  $Tl_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ' de doğrudan komşu üç ( $n=3$ ) Cu-O tabakası birbirinden  $\approx 3.2 \text{ \AA}$  (iki Ca tabakasıyla) ayrılmıştır. Bu üçlü grup diğer üçlü Cu-O tabakası grubundan dört metal-oksit izolasyon tabakasıyla (iki Tl-O ve iki Sr-O) ayrılmıştır. Üçlü gruplar arasında  $\approx 11.6 \text{ \AA}$  mesafe vardır.

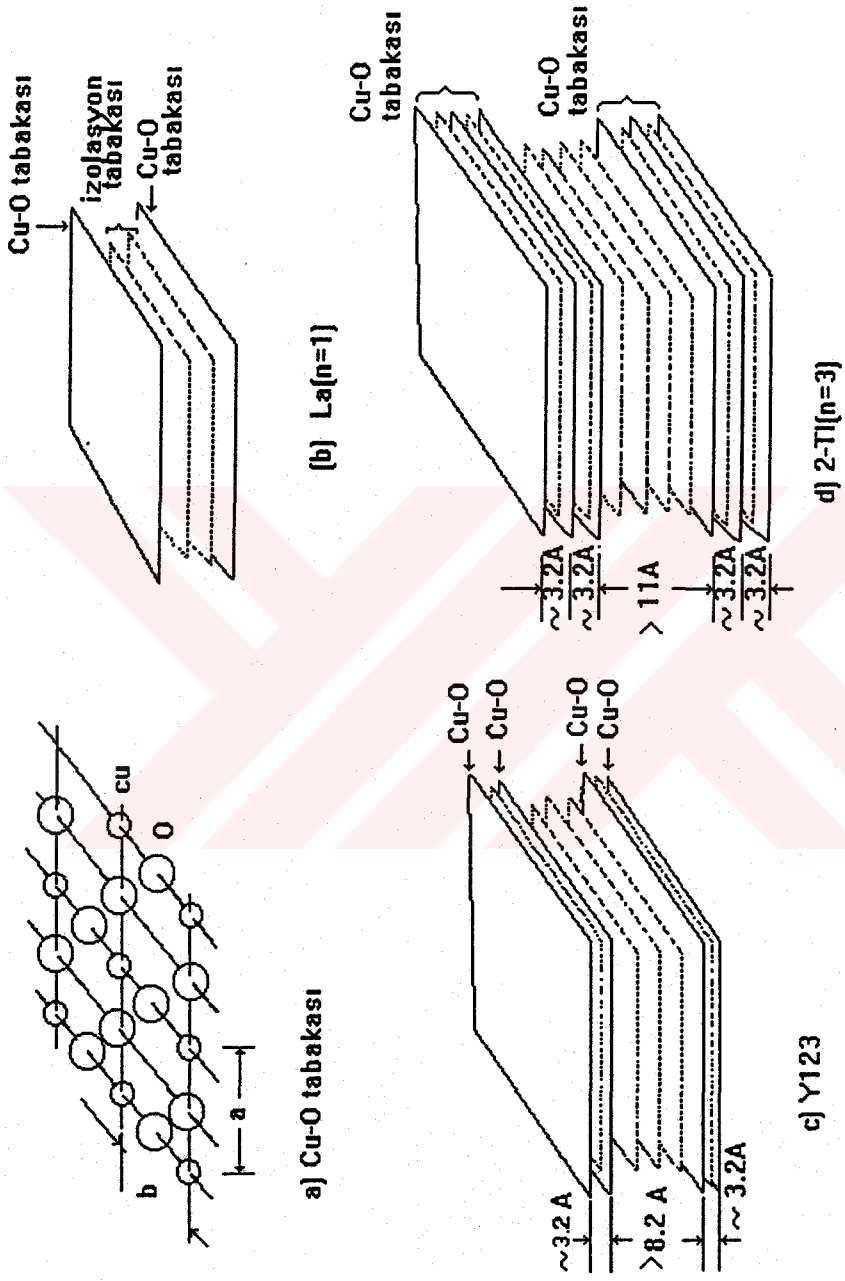
Yüksek sıcaklık üstüniletkenlerin çoğu tetragonal yada yaklaşık tetragonal (küçük ortorombik ve diğer bozukluklar yapıda olabilmekte) yapıdadır. Tetragonal yapıda Cu-O tabakaları daima *c* eksenine diktir yani *ab* düzlemine paraleldir.

Formül	T <sub>c</sub> ( K )	n	Gösterim	
(La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> )CuO <sub>4</sub>	38	1	La(n=1)	214
(La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> )CaCu <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	60	2	La(n=2)	---
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub>	0-80	1	2-Tl(n=1)	Tl2201
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	108	2	2-Tl(n=2)	Tl2212
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	125	3	2-Tl(n=3)	Tl2223
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub>	0-20	1	2-Bi(n=1)	Bi2201
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	85	2	2-Bi(n=2)	Bi2212
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	110	3	2-Bi(n=3)	Bi2223
(Nd <sub>2-x</sub> Ce <sub>x</sub> )CuO <sub>4</sub>	30	1	Nd(n=1)	T'
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	92	2	Y123	YBCO
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	80	2	Y124	---
Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>14</sub>	40	2	Y124	---
TlBa <sub>2</sub> CuO <sub>5</sub>	0-50	1	1-Tl(n=1)	Tl1201
TlBa <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	80	2	1-Tl(n=2)	Tl1212
TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	110	3	1-Tl(n=3)	Tl1223
TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	112	4	1-Tl(n=4)	Tl1234

Çizelge 2.1. Bazı yüksek sıcaklık üstüniletkenlerin kimyasal formülleri, gösterimleri, kritik sıcaklıkları ve 'n' değerleri tablosu.

Çizelge 2.1' de yaygın çalışılan üstüniletkenler gösterimleriyle beraber verilmiştir. Burada ideal yapıların gösterimleri, kimyasal formülleri, yaklaşık üstüniletkenliğe geçiş sıcaklıkları ( $T_c$ ) ve bakır-oksit tabakaları sayısı ( $n$ ) görülmektedir.  $n$  değeri büyüdükçe  $T_c$  değeri büyümekte,  $n=1, 2, 3$  için  $T_c$  sırasıyla  $0-85\text{ K}$ ,  $60-92\text{ K}$  ve  $105-125\text{ K}$  aralığında değerler almaktadır. Bakır-oksit yüksek sıcaklık üstüniletkenler tabakalı kristal yapılarından dolayı uzaysal eşyönsüzlüğe (anisotropy) sahiptir. Özellikle yüklerin iletimi bu eşyönsüzlükten etkilenir.

Yüksek sıcaklık üstüniletkenlerin birçok özelliği BCS teorisi ile uyumludur. Üstüniletkenlik durumunda elektronlar çiftlenmiştir ve temel yük  $2e$  büyüklüğündedir. Fotoemiyon spektroskopisi, elektron tünellemesi ve diğer deneylerle üstüniletken durumda, klasik üstüniletkenlerdeki (Cu-O tabakaları içermeyen) gibi enerji aralığının (gap) bulunduğu gösterilmiştir. Fakat bu enerji aralığı eşyönsüzdür ve  $3.5k_B T_c$  ile  $8k_B T_c$  arasında değerler alır. İkinci tip üstüniletkenlerde gözlenen Josephson tünellemesi ve vorteks yapı bu yeni üstüniletkenlerinde temel özellikleridir (Burns G., 1992).



Şekil 2.1. Cu-O üstüniletken yapıların şematik gösterimi

## 2.2 Perovskit ve NaCl Yapıları

Bütün bakır-oksit üstüniletkenleri perovskit yapı ile ilişkilidir. Bu malzemeler oksijen eksik kaya tuzu yapısıyla beraber oksijen eksik perovskit tabakalar şeklinde büyürler. Bu yapı  $ABO_3$  bileşiği şeklindedir A oldukça büyük bir katyon, B metal olup köşe paylaşımlı üç boyutlu düzende  $BO_6$  octahedrali oluşturma yeteneğindedir. A katyonları böyle bir düzende oluşan küp oktahedral kenarlarda bulunur. Düzgün yapı kübik olup tamamen üç boyutlu karakterdedir. Bir perovskit yapı, bozunmamış durumda kübiktir ve birim hücre parametresi doğrudan A ve B iyonlarının yarıçaplarına bağlıdır. AO ve  $BO_2$  tabakalarından oluşan perovskit yapının özellikleri oksit üstüniletkenlerin sınıflandırılmasında ve bir diğeriyle karşılaştırılmasında kullanılır (Marezio M., 1993). AO düzlemi kaya tuzunun (001) düzlemlerinin iyonik yapısının aynısıdır. AO düzlemine kaya tuzu ve  $BO_2$  düzlemine perovskit düzlemi denir.

Şekil 2.2 (a)' de kübik  $ABO_3$  perovskit yapı görülmektedir. İlk tabaka olan  $BO_2$  tabakası c eksenine diktir. B atomları kare tabakanın köşelerinde, O atomları yan orta noktalarda bulunur. c eksenini boyunca ikinci tabaka AO tabakasıdır. A atomu kare tabakanın merkezinde ve oksijen atomları köşelerde bulunur. Perovskit yapı  $(BO_2)(AO)(BO_2)(AO)(BO_2)$  sırasını takip ederek devam eder.

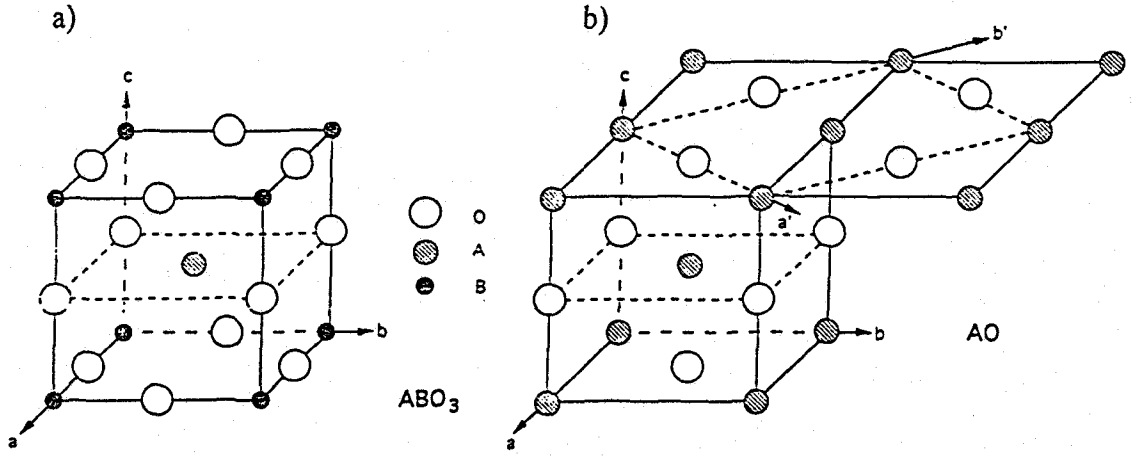
Bitişik tabakaların c eksenini boyunca olan yapısal ilişkisini belirtmek için  $(BO_2)_o$ , (B katyonu tabakanın orijininde), veya  $(BO_2)_c$ , (B katyonu tabakanın merkezinde) gösterimini kullanalım. Aynı gösterimi AO-tipi tabakalar içinde kullanırsak perovskit yapı sıralı biçimde  $[(BO_2)_o (AO)_c (BO_2)_o] (AO)_c (BO_2)_o$  şeklinde ifade edilebilir. Şekil 2.2. (b)' de NaCl-tipi yapı görülmektedir. Yapı  $[(AO)_c (AO)_o] (AO)_c (AO)_o$  sırasını takip eder. Perovskit ve NaCl yapılarının birim hücreleri köşeli parantez içindedir. Perovskit yapıda  $(AO)_c$  tabakasındaki A atomu 12 oksijen atomuyla çevrelenmiştir.

### 2.3. Bizmut Bakır Oksit (BSCCO) Sisteminin Yapısı

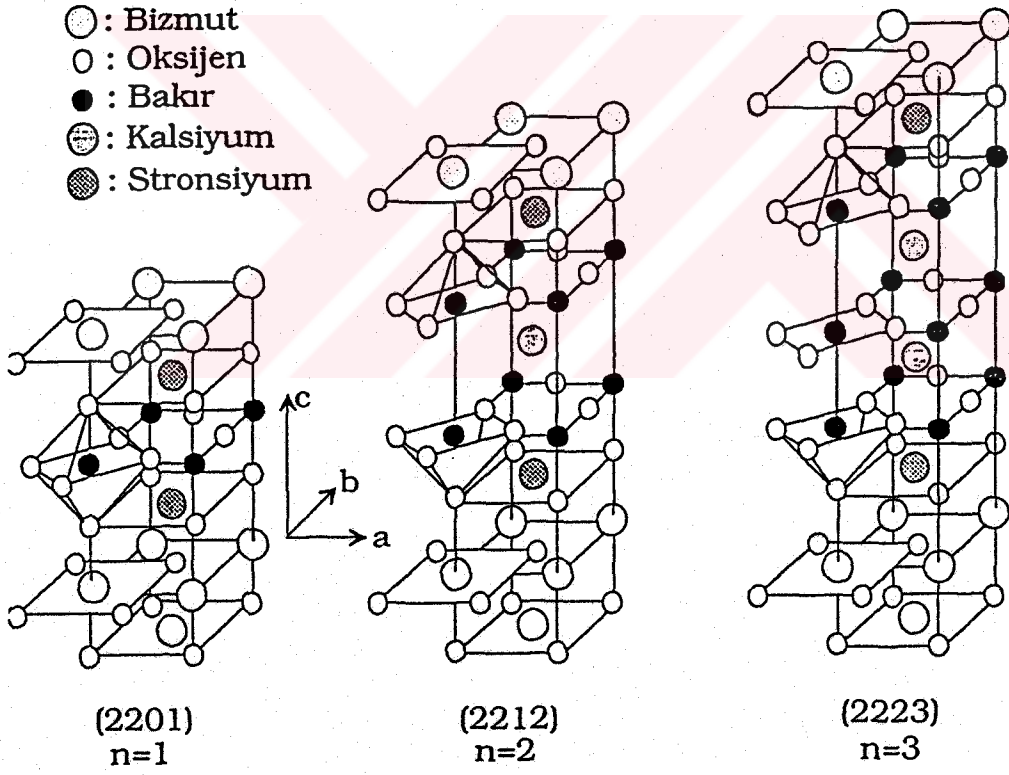
BiSrCuO sisteminde üstüniletken davranışın gözlenmesinden sonra BiSrCaCuO ve (Bi,Pb)SrCaCu sistemlerindeki üstüniletken davranış üzerine yoğun araştırmalar yapılmıştır (Michel C., 1987). Kayatuzu yapısındaki çift Bi-O tabakalarından oluşan  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$  bileşiği Bi-sistemi' nin ilk bileşiğidir. Yapıdaki Sr atomlarının yerine kısmen Bi veya Ca atomları yerleşebilmektedir böyle bir yapı  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Bi})_2\text{CuO}_{6+d}$  formülü ile verilir.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$  ortorombik Amaa gurubu simetrisinde ( $a=0.5392$  nm,  $b=0.5394$ nm,  $c=2.4537$ nm) kristalleşmektedir (Narliakar 1989). Çift Bi-O tabakasından oluşan diğer iki yapı ise  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  ve  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$  bileşikleridir. Bizmut-bakır oksit üstüniletken serisinin üyeleri olan (2201), (2212) ve (2223) bileşiklerinin kristal yapıları şekil 2.3' de gösterilmiştir (Tarascon J.M., 1988). yapıda perovskit tabakalar çift  $(\text{BiO})_2$  tabakası ile ayrılmıştır. Köşelerinden birleşmiş  $\text{CuO}_6$  oktahedraları,  $\text{CuO}_5$  pramitleri veya  $\text{CuO}_4$  kare düzlemleri arasına yerleşmiş Ca iyonları vardır. Tekli  $[\text{SrCuO}_3]$ , çiftli  $[\text{SrCaCu}_2\text{O}_5]$  ve üçlü  $[\text{SrCa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7]$  perovskit tabakaları ile  $[(\text{BiO})_2(\text{SrO})]$  kaya tuzu tipi tabakaların büyümesinden oluşan kristal yapı  $A=\text{Bi}, \text{Sr}, \text{Pb}$  ve  $A'=\text{Sr}$  olmak üzere  $(\text{ACuO}_{3-x})_n(\text{A}'\text{O})_m$  genel formülü ile verilir.

(2212) bileşiğinde her perovskit tabaka iki  $\text{CuO}_2$ , iki SrO ve bir Ca tabakasından oluşmaktadır. Bu bileşikte c ekseni boyunca tabakalar BiO-SrO- $\text{CuO}_2$ -Ca- $\text{CuO}_2$ -SrO-BiO şeklinde sıralanır. (2223) bileşiğinde bu tabakalara ilave olarak CaO ve CuO tabakaları bulunur.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$  sisteminde üç adet CuO düzlemi bulunur.

Bi-tabanlı üstüniletkenlerde Bi-O tabakası Cu-O tabakası için yük deposu olarak davranır. Cu-O tabakasındaki bakır iyonlarının değerliği, bu tabakadaki oksijen konumlarının doluluğuna ve oksijen iyonları ile bakır iyonları arasındaki uzaklığa bağlıdır (Bhargava S. C., 1992).



Şekil 2.2. (a) Perovskit ve (b) NaCl yapıları



Şekil 2.3.  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+x}$  sisteminde  $n=1, 2$  ve  $3$  fazlarına ait üstüniletkenlerin idealize edilmiş kristal yapıları

### 3. DENEYSEL

Bu çalışmada üstüniletken kalın filmlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan ekran baskı yöntemi kullanılarak,  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$  kalın filmler MgO (100) alttaşlar üzerine hazırlanmıştır. Klasik üstüniletken malzeme (seramik) hazırlama yöntemi olan, başlangıç malzemelerinin karıştırılarak sinterlenmesi, malzeme içinde diğer farklı üstüniletken fazların oluşumu ve çok fazlı yapılaşmaya rağmen büyük çaplı uygulamalar açısından önem taşımaktadır.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , PbO,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , CuO bileşiklerinden elde edilen karışımın uygun stokiometriyi verecek şekilde hazırlanması, uygun alttaş seçimi ve hazırlanması, hazırlanan jelin ekran baskı yöntemiyle alttaş yüzeyine tatbiki, bu şekilde hazırlanan filmlere uygun ısıtma işleminin uygulanması film hazırlama aşamalarının temelini oluşturmaktadır.

#### 3.1. Uygun Alttaş Seçimi ve Hazırlanması

BSCCO kalın film hazırlanmasında kullanılan temel alttaş magnezyum oksittir (MgO). (100) düzleminde kesilmiş MgO, NaCl kristal yapısında, kübik sistemli, örgü parametresi  $4.203 \text{ \AA}$  olup ısıtma genleşme katsayısı  $13.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  dir. Film ve alttaş ısıtma genleşme katsayılarının aynı büyüklükte olması, ısıtma işlemi sırasında üstüniletken yapıda mikro çatlakların oluşmasını önleyecektir, ayrıca film alttaş yüzeyine daha iyi yapışacaktır. Safir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) alttaş olarak kullanılmış, fakat istenilen yoğunlukta ve büyüklükte grainler elde edilememiştir. Safir alttaş ile film arasında, arayüzeyde film yapısında etkileyen etkileşimin olduğu gözlenmiştir. Bu oluşumun istenilen yapıda film elde edilmesini güçleştirdiği düşünülmektedir.

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $815 \text{ }^\circ\text{C}$  de erimektedir. BSCCO bileşiği ise yaklaşık  $860\text{-}880 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında erimektedir. Isıtma işlemi süresince Bi iyonları hareketlidir ve film-alttaş arayüzeyine difüzyon ederler. Kuartz, silikon, safir alttaş kullanıldığında Bi iyonları çok reaktiftir. Bu nedenle ara yüzeyde bizmut -oksit bileşikleri oluşur ve tavlama sıcaklığı ve

süresi arttıkça oluşum film içerisine doğru ilerler. Böyle kimyasal oluşumlar ise kısmen yada tamamıyla üstüniletken fazın oluşumunu önlemektedir. MgO ve BSCCO filmler arasındaki etkileşme arayüzeyde olmaktadır, etkileşme bölgesinin kalınlığı 100 Å' dan küçüktür (Kossowsky R., 1991).

MgO altaşlar daha önce kullanılmış, yani üzerleri film kaplı ise nitrik asit banyosunda ultrasonik temizleyici kullanılarak film tabakasından arındırıldı. Altaş yüzeyleri 1 µm' lik alümina parlatma tozu kullanılarak parlatılmıştır. Parlatma işleminden sonra sırasıyla asetik asit, saf su, aseton ve izopropil alkol ile ultrasonik temizleyici kullanılarak altaş temizliği sağlandı. Son kez 800 °C' de yarım saat tutularak kullanıma hazır hale getirildi.

### 3.2. BiPbSrCaCuO Üstüniletken Örneklerin Hazırlanması ve Isıl İşlem

Örnek malzemesi klasik seramik hazırlama yöntemiyle hazırlanmıştır. %99.9 saflıktaki Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, ve CuO başlangıç malzemeleri istenilen stokiyometriyi sağlayacak miktarlarda ±0.1 mg duyarlılıkta tartularak karıştırılmıştır. Agat havanda öğütülerek uzunca süre karıştırılan toz malzemeyi jel haline getirmek için triethanolamin (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>) ilave edildi. İstenilen homojenlikte başlangıç malzemesi elde etmek için hazırlanan jel aralıklarla karıştırılmaya devam edildi.

Temel amaç (2223) tek fazlı BSCCO üstüniletken kalın film elde etmek ve bunun için gerekli şartları belirlemek idi. Bu nedenle her örnek hazırlama aşamasında bizmut yerine % 30 kurşun ilavesi yapılmıştır (Narlikar A., 1990). Dolayısıyla başlangıç malzemeleri reaksiyon sonunda Bi<sub>1.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> stokiyometrisini sağlayacak şekilde uygun miktarlarda tartılmıştır. Ayrıca yine aynı stokiyometriyi verecek farklı kurşun oksitler ( PbO, % 99.8 PbO<sub>2</sub>, % 98.3 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) kullanılarak, farklı kurşun oksit içeren başlangıç malzemesi hazırlanmıştır. Aynı şartlarda ısıl işlem uygulanan fakat farklı kurşun oksit içeren kalın filmler hazırlayarak, bu farkın ölçüm sonuçlarına getirdiği etki incelenmiştir.

Farklı kurşun oksitler için  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  stokiyometrisini sağlayacak başlangıç bileşiklerinin miktarını hesaplayan BASIC programı Ek.1' de verilmiştir .

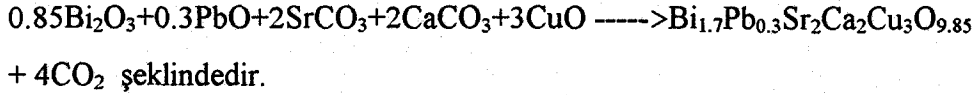
Elde edilen jel santimetre karesinde 240 gözenek bulunan çelik ekran kullanılarak, hazırlanan alttaşlar üzerine sürülmüş ve ısıtılma hazır hale getirilmiştir.

Başlangıç malzemesi hazırlarken farklı bir yöntem daha denenmiştir. Elde edilen toz karışım seramik potaya doldurulmuş ve  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ' de yaklaşık 20 saat ısıtılma işlem (kalsinasyon) uygulanmıştır. Sonuçta elde edilen bileşik öğütülerek toz haline getirilmiştir. Siyah renkteki bu toz karışıma triethanolamin ilave edilerek elde edilen jel çelik ekran yardımıyla MgO alttaşlar üzerine sürülmüştür. Ön ısıtılma işlem uygulanan filmlerin, alttaş yüzeyine yapışmadığı yüzeyden tamamen kalktığı görülmüştür. Defalarca aynı olumsuz sonucun elde edilmesi üzerine bu uygulamadan vazgeçilmiştir (Hoshino K., 1988).

Filmler hazırlandıktan sonra istenilen yapının oluşması için uygun ısıtılma ihtiyaç vardır. Filmlere ilk aşamada yapıdaki istenmeyen organik maddenin (triethanolamin) uzaklaştırılması için ön ısıtılma işlem uygulanmıştır. Örnekler  $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ ' de bir saat tutularak bu ön işlem tamamlanmıştır. İkinci aşama kalsinasyon ve sinterleme işlemidir. Yapıdaki temel bileşiklerin ayrılarak istenilen kimyasal reaksiyonun oluşması bu aşamada gerçekleşir. Isıtılma işlem için direnci  $\sim 30\ \Omega$  olan ve  $\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye çıkabilen fırın kullanılmıştır. Sıcaklık kontrol cihazı fırın sıcaklığını  $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında kontrol edebilmektedir. Sıcaklık kromel-alumel ısılıçifti ile okunmuştur. Fırın içerisine  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye dayanıklı kuartz boru geçirilerek, örnekler bunun içerisine ısılıçiftin eklem (junction) noktasına yakın olacak şekilde yerleştirilmiştir.

Tavlama sıcaklığı ve süresinin üstüniletken yapının oluşmasına etkisi bilindiğinden, ilk aşamada örneklere  $\sim 750\text{-}825\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında değişik sürelerde ısıtılma işlem uygulanmıştır. Bu aralıkta örneklerin daha çok yarıiletken davranış gösterdiği görülmüştür. Bu nedenle bu sıcaklık aralığında yapılan çalışmalar kısa sürede

sonuçlandırılmıştır. Üstüniletken yapının ~840-900 °C sıcaklık aralığında oluştuğunun görülmesi üzerine, elde edilen üstüniletken filmlerin tavlama koşullarını dikkate alarak ısıtma işlem süresi ve sıcaklığı değiştirilmiştir. Isıtma işlem sonucunda oluşması beklenen kimyasal tepkime.



Bazı örnekler düşük sıcaklıklarda (~600 °C) tavlarken ortamdan oksijen gazı geçirilmiş ve gaz akışı fırının çıkışındaki akış ölçer ile kontrol edilmiştir.

### 3.3. X-ışınları Toz Kırınımı Desenleri ve SEM Fotoğrafları

X-ışınları toz kırınımı desenleri, General Electric XRD700 X-ışınları toz kırınım cihazında,  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) radyasyonunda Ni filtre kullanılarak alınmıştır. Tarama hızı, 2°/dk olarak seçilmiştir. Ölçümlerin bir kısmı cihaza ait çizicide grafiğe aktarılmıştır. Bir kısım ölçüm ise cihaza bağlanan voltmetrenin okuduğu gerilim değerlerinin, yansıma şiddeti olarak bilgisayara aktarılmasıyla yapılmıştır. Tarama hızının sabit oluşu ve tarama aralığının bilinmesi ölçümün bilgisayarla yapılmasını mümkün kılmaktadır. Ölçüm sonuçları MgO ile kalibre edilerek, yansıma açısında olabilecek muhtemel kaymalar düzeltilmeye çalışılmıştır. X-ışınları çalışması, malzemelerin içerdikleri fazların belirlenmesi ve üstüniletken fazların kristal yapı parametrelerinin hesaplanması amacıyla yapılmıştır.

SEM fotoğrafları, örneklerin tanecik yapısının hangi düzende olduğu, tanecik büyüklüğü ve geometrisi hakkında bilgi verir. SEM fotoğrafları 20kV gerilimde değişik büyütme oranlarında çekilmiştir.

### 3.4. Elektriksel Direnç ve Kritik Akım ölçümü

Direnç ölçmek için, örnekten akım geçirilerek akım yolu boyunca iki nokta arasındaki potansiyel farkı ölçülür. Ölçüm için genelde düşük akım kullanılır. Burada geometri çok önemli değildir. Ölçümde ortaya çıkan temel hatalar, termoelektrik etkiden ve zayıf kontaklardan kaynaklanmaktadır. Termoelektriksel etki akımın yönü değiştirilerek yok edilebilir. Daha hassas direnç ölçümleri a.c. sürücü akımı ve lock-in yükseltici ile yapılabilmektedir.

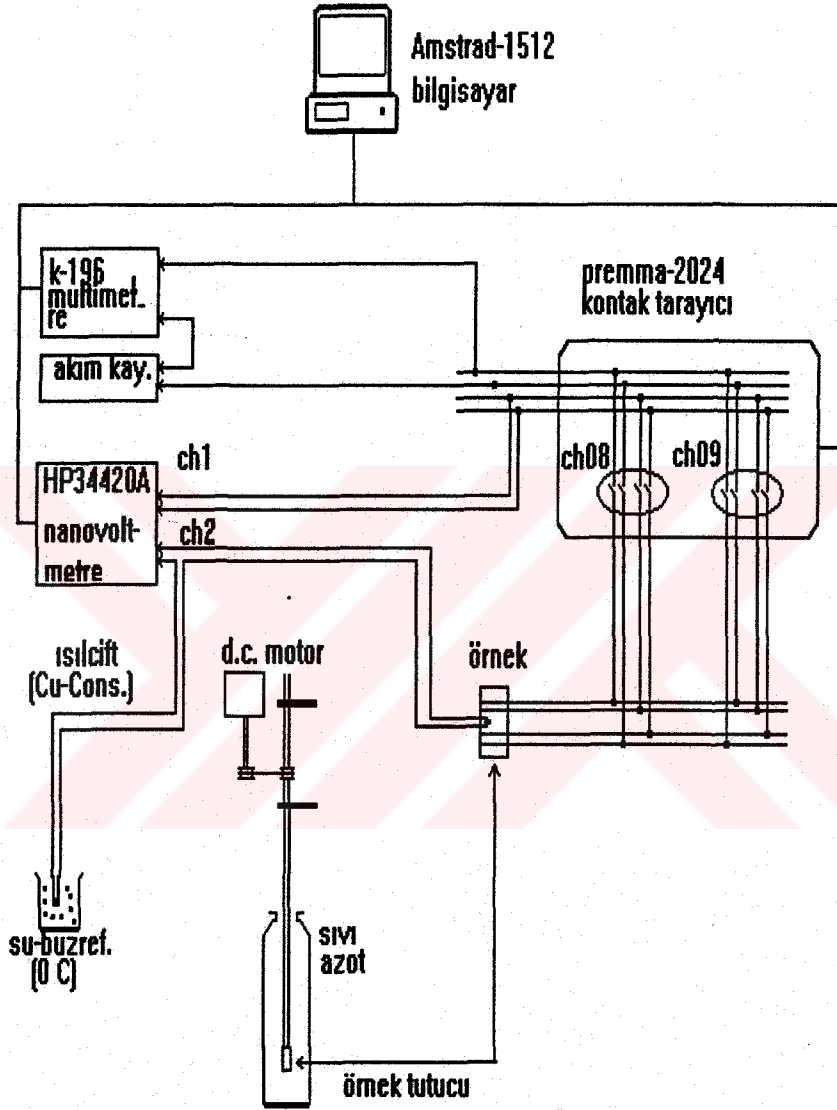
Ekran baskı yöntemi kullanılarak hazırlanan kalın filmlerin akım ve gerilim kontakları,  $\sim 10^{-6}$  Torr vakumda maske yardımıyla film yüzeyine gümüş buharlaştırılarak elde edildi. Kontak noktalarına çapı 0.05 mm olan bakır tel gümüş boya ile yapıştırıldı. Kontakları tamamlanan filmler bakır örnek tutucu üzerindeki yerine yerleştirildi ve lehimle elektriksel bağlantıları sağlandı.

Dört nokta doğru akım yöntemiyle gerçekleştirilen direnç-sıcaklık ölçümlerinde şekil 3.1' deki düzenek kullanılmıştır. Örnek çubuğu d.a motoru yardımıyla sıvı azot kabına daldırılarak 77 K' ne kadar direnç ölçümü yapmak mümkündür. D.a motorunu besleyen kaynağın çıkış gerilimi değiştirilerek, örneğin azot yüzeyine yaklaşma hızı kontrol edilebilmektedir. 77 K' nin altındaki ( $\sim 70$  K ) sıcaklıklara ulaşmak için sıvı azot kabındaki kısmi buhar basıncı mekanik pompa kullanılarak düşürülmelidir.

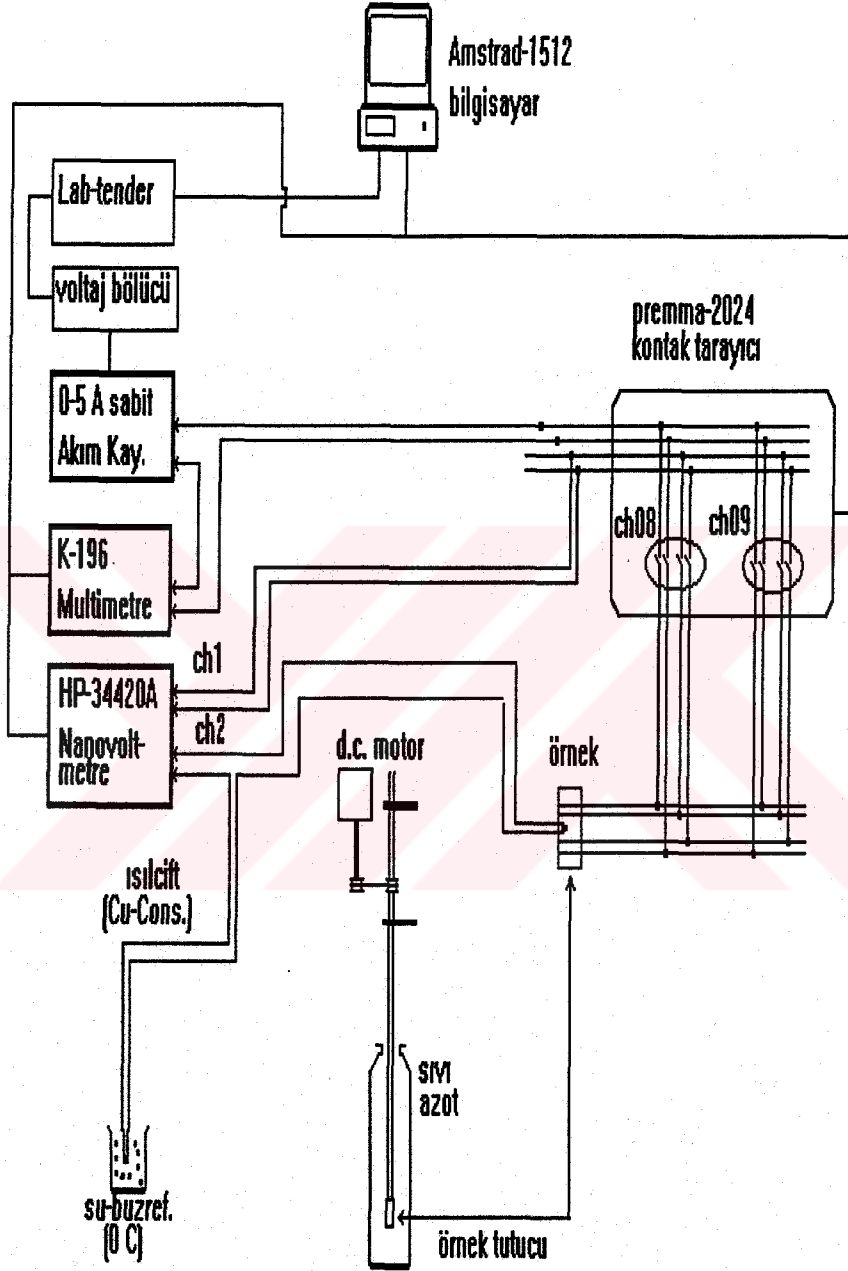
Ölçüm düzeneği Amstrad-1512 bilgisayar ve buna bağlı IEEE-488 ara birimi kullanılarak kontrol edilmiştir. Örnek üzerinden sabit akım kaynağı yardımıyla 1 mA d.a sürüldü ve bu akım 10nA duyarlılıkta Keithley-196 multimetreye okundu. Örneğin gerilim uçları arasındaki potansiyel farkı ise HP-344420A nanovoltmetre' nin birinci kanalından 0.1 nV duyarlılıkta ölçüldü. Örnek sıcaklığını belirlemek için bakır-konstantan ısı çifti kullanıldı ve ısı çifti voltajı ise nanovoltmetre' nin ikinci kanalından okundu. Akımın yönü Premma

2024 kontak tarayıcı kullanılarak değiştirildi . Böylece farklı yönlerde akım sürülerek elde edilen örnek voltajının ortalaması alınarak termoelektriksel etki elimine edildi (şekil 3.1).

Kritik akım ölçümleri için şekil 3.2' deki düzenek kullanıldı. Amstrad-1512 bilgisayara Lab Tender arabirimi takılıdır. Bu kartın DAC (Digital Analog Converter) çıkışı 0.04 volt sabit adımlarla, -5 volt ile +4.96 volt aralığında çıkış gerilimi verebilmektedir. DAC çıkışı 0-5 A aralığında sabit akım sürebilen bir akım kaynağına bağlıdır. Böylece akım kaynağının çıkışı 0 - 5 A aralığında DAC çıkışı ile kontrol edilebilmektedir. 0.04 V aralığının büyük olması nedeniyle, DAC çıkışı önce bir gerilim bölücüye gönderilerek bu aralık 10 eşit parçaya bölünmüştür. Böylelikle -5 ile +4.96 volt aralığı 0.004 V aralığında taratılmaktadır. Örnek üzerinden 0-25 mA aralığında akım artırılarak, sabit sıcaklıklarda  $T_c$ 'nin altında her  $T(K)$  değeri için ~80 adet akım-gerilim ölçümü yapılmıştır. Örneklerin kritik akım yoğunluğu küçük olduğundan bu aralıkta akım sürmek yeterli olmaktadır. Örnek voltajı HP 34420A nanovoltmetre' sinin birinci kanalından, ısıçift voltajı ikinci kanalından okunmuştur. Örnek akımı ise Keithley-196 elektrometresinden okunmuştur. Yine termoelektriksel ve zayıf kontaklardan kaynaklanabilecek voltajları elimine etmek için Prema-2024 kontak tarayıcı kullanılmıştır. Her deneysel veri toplamada bilgisayar programı ile tarayıcı röleleri denetlenmiş, böylece akımın yönü değiştirilerek okunan voltajın ortalaması alınmıştır. Tarayıcının kontaklarında oluşan termoelektriksel gerilim  $1 \mu V$ ' den azdır, dolayısıyla örnek voltajını ölçmedeki hassasiyeti tarayıcı belirlemektedir. Ölçülen akım ve gerilim değerleri sayısal bilgi olarak bilgisayara aktarılırken elde edilen veriler bilgisayar ekranında akım-gerilim grafiği çizdirilerek izlenmiştir.



Şekil 3.1. Elektriksel direnç ölçüm düzeneği



Şekil 3.2. Akım-gerilim (I-V) ölçüm düzeneği

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 4.1 Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları ve Tartışma

Ekran baskı yöntemi ile MgO (100) alttaşlar üzerine hazırlanan filmlerin, sıcaklığa karşı direnç değişimleri dört nokta yöntemiyle ölçülmüştür. Uygun ısıl işlem uygulanması durumunda (2223) fazının tek başına elde edilebileceği R-T ve X-ışınları kırınımı ölçüm sonuçlarından görülmektedir. Üstüniletkenlik özelliği gösteren filmlerin hepsi yüksek sıcaklıklarda ( $T > T_c$ ) metalik davranış göstermektedir. Örneklerin  $T_c(R=0)$  değerleri ~77-100 K sıcaklık aralığında değişmektedir. Tavlama sıcaklığı ve süresi istenilen fazın oluşumunda etkilidir. ~750-830 °C sıcaklık aralığında tavlanan filmler yarıiletken davranış göstermektedir. Sıcaklık ~830-890 °C aralığında olduğunda tavlama süresi artırılarak 77 K' in üzerinde üstüniletken davranış gözlenebilmiştir. Hiçbir filme kontrollü soğutma yapılmamıştır, fırın kendiliğinden soğutulmaktadır.

Safir alttaş olarak kullanılmış fakat istenilen yapıda kaliteli filmler elde edilememiştir. Safir alttaş ile film arasında, arayüzeyde film yapısında etkileyen reaksiyonun olduğu gözlenmiştir.

BSCCO örnekler ~750-900 °C gibi geniş sıcaklık aralığında ısıl işlem uygulanmıştır. Bazı örnekler daha düşük sıcaklıklarda (~600) farklı oksijen ortamında tutulmuştur. ~750-830 °C sıcaklık aralığında ısıl işlem uygulanan örneklerin yarıiletken davranış gösterdiği çizelge 4.1' de görülmektedir. Tavlama süresi ve sıcaklığı arttıkça örneklerin direnci düşmektedir.

Çizelge 4.1. Yarıiletken özellik gösteren filmlerin tavlama şartları  
ve  $T(R=0)$ ,  $R(\text{oda})$ ,  $R(T=77\text{ K})$  değerleri

Örnek no	Altaş	Isıl işlem		$T(R=0)$ (K)	$R(\text{oda})$ ( $\Omega$ )	$R(77\text{ K})$ ( $\Omega$ )
		sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	süre saat			
Y1	MgO(100)	750	1	Yarıiletken	~6000	~14000
		600	5			
Y2	MgO(100)	750	1	Yarıiletken	~5000	~13000
		600	8			
YM1	MgO(100)	775	4	Yarıiletken	~1300	~2500
YN1	MgO(100)	800	2	Yarıiletken	~200	~300
		600	3			
YO1	MgO(100)	825	3	Yarıiletken	~190	~290
		600	5			

Çizelge 4.2. Metalik davranış gösteren bazı örneklerin tavlama şartları ve elektriksel özellikleri.

örnek no	ısıtım işlemi		R(250 K) ( $\Omega$ )	R(77 K) ( $\Omega$ )	T <sub>con</sub> (K)	2223*
	sıcaklık (C°)	süre (saat)				
Z1	850	1	19.5	12	82	yok
	600	3				
Z2	860	2	3.15	1.95	85	yok
	600	3				
Z3	875	1	0.275	0.109	---	var
	850	14				
	600(O <sub>2</sub> )	2				
Z4	890	1	0.32	0.12	83	var
	850	3				

\* Direnç-sıcaklık eğrisinden gözlenmiştir.

Çizelge 4.2' de ~850-890 °C sıcaklık aralığında farklı sürelerde ısıtım işlemi uygulanan örneklerin hepsi metalik davranış göstermektedir. Tavlama sıcaklığı arttıkça örneklerin metalik davranışları iyileşmekte, normal durumdaki dirençleri azalmaktadır. Ayrıca sıcaklık arttıkça tavlama süresine de bağlı olarak 2223 fazının oluşmaya başladığı görülmektedir. Z3 örneği 600 °C' de O<sub>2</sub> akışı altında tavlansmıştır. örneğin normal durumdaki direnci en küçüktür ve direnç-sıcaklık eğrisinde gözlenen basamaklı değişimden (şekil 4.2) 2223 fazının kısmen oluştuğu görülmektedir. Tavlama sıcaklığı düşürüldüğünde bileşenlerin birbiriyle etkileşmediği ve daha basit kristal yapıların oluştuğu düşünülmektedir. İstenilen fazın oluşması için yüksek tavlama sıcaklığının yanında uzun tavlama süresine gerek vardır.

Çizelge 4.3. Üstüniletkenlik özelliği gösteren örneklerin tavlama sıcaklığı, süresi,  $T_{c0}$ ,  $T_{con}$ ,  $R(250\text{ K})$  ve  $\Delta T(K)$  değerleri.

örnek no	ısıtım işlemi		$T_{c0}$ (K)	$T_{con}$ (K)	$R(250\text{ K})$ ( $\Omega$ )	$\Delta T(K)$
	sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	süre (saat)				
A1	890	1	93	110	0.103	17
	850	23				
D1	890	1/2	98	111	0.090	13
	850	24				
B2	880	3	100	108	0.121	8
	850	24				
B1	600( $O_2$ )	9	97	106	0.121	9
H1	880	2	97	106	0.121	9
	830	18				
L1	885	1	84.8	108	0.199	25
	850	19				
K1	885	2	82.5	110	0.463	27.5
	840	20				
G1	875	2	87.0	110	0.108	23
	830	25				
C1	880	3	89.5	109	0.134	19.5
	830	21				
E1	860	2	78.5	105	0.414	26.5
	850	22				
M1	880	3	83	106	0.848	23
	850	20				

Çizelge 4.3' de üstüniletkenlik özelliği gösteren kalın film örneklerin elektriksel direnç ölçüm sonuçları görülmektedir. Bu çizelgede  $T_{co}$ , direnç-sıcaklık eğrisinin sıcaklık eksenini kestiği değerdir.  $T_{con}$  değerinin bulunması için ilk olarak eğrinin metalik davranış gözlenen kısmından bir doğru geçirilmiştir. Geçiş noktası civarındaki dönüm noktasından çizilerek elde edilen teğet ile bu doğrunun kesim noktası bulunmuş ve teğet uzunluğunun % 90' ına karşı gelen sıcaklık değeri alınmıştır (Akduran N., 1995).  $\Delta T$  değeri  $T_{con}-T_{co}$  farkına eşit olan geçiş sıcaklığı aralığıdır. R(250 K) 250 K sıcaklığında örneğin direncidir.

Bütün örnekler normal durumda metalik davranış göstermektedirler ve hepsi MgO alttaş üzerine hazırlanmıştır. B1 ve B2 örneği düşük sıcaklıkta tavlarken ( $\sim 600$  °C) üzerlerinden oksijen geçirilmiştir. K1 örneği  $PbO_2$  diğer örnekler PbO katkılıdır.

Elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi üstüniletken fazların birbirine nasıl bağlandıkları ve tanecik sınırlarındaki bağların elektriksel özellikleri hakkında bilgi verir. Tanecik sınırlarında yer alan düşük sıcaklık fazlarının veya yalıtkan tabakaların kalınlığı elektron çiftlenim uzaklığından büyük ise direnç eğrilerinde basamaklar oluşacaktır (Özdaş E.,1992). Yalıtkan ve düşük sıcaklık fazlarının artması  $\Delta T$ ' yi artıracaktır. Tanecik sınırlarındaki bu tabakaların varlığı direnç eğrilerinde kuyruk oluşturmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda ( $\sim 850$  °C) uzunca süre tavlanan filmlerin doğrudan oda sıcaklığına getirilmesi (söndürme) veya oksijen akışı altında düşük sıcaklıklarda ( $\sim 600$  °C) tavlama devam edilmesi, örneklerin üstüniletkenlik özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Çizelge 4.3' de  $\sim 850$  °C' de yirmi saat tutulduktan sonra doğrudan fırının dışına alınan (quenched) M1 örneğinin oda sıcaklığındaki direncinin  $\sim 1$  ohm olduğu görülmektedir. Bu değer benzer ısıl işlem uygulanan örneklerden daha büyüktür. Söndürme işlemi sonrası yapıdaki oksijen eksikliğinin korunması ve tanecik içi kusurların artması örneğin direncini yükseltmektedir.

M2 ve M1 örneğine aynı ısı işlem uygulanmıştır. M2 örneği fırın içerisinde bırakılarak, fırın kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır. Şekil 4.13’de M2 örneğinin oda sıcaklığında daha küçük direncinin olduğu görülmektedir. Yapıdaki 2223 fazının oranı daha azdır ve  $T_{c0}$  77 K’den küçüktür. M2 örneğinin yavaş soğumaya bırakılması ile yapıdaki 2223 fazının kısmen bozulduğu düşünülmektedir.

Oksijen stokiyometrisinin Sr, Ca ve Cu tabakaları arasındaki kusur (defect) dağılımını değiştirmesi, ve Bi-oksit tabakalarına fazlalık oksijenin yerleşmesi üstüniletkenliği belirgin şekilde etkilemektedir. Genel olarak kurşun katkısız örneklerin Tc değeri, katkılı örneklerle oranla oksijen stokiyometrisine daha bağlıdır (Yanrong L., 1992).

Örgü kusurlarını kontrol etmek ve düzgün yönelimli yapı elde etmek yüksek Tc elde edilmesine yardım edecektir. Farklı ısı işlem sırasında farklı Tc değerleri gözlemek büyük oranda örgü kusurlarının değişiminden kaynaklanmaktadır. Sr, Ca, ve Cu tabakalarında büyük miktarlarda örgü kusurlarının bulunması, oksijen eksikliğinin yarattığı katyon boşlukları üstüniletkenliği önemli ölçüde etkilemektedir.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ve  $La_2CuO_{4+x}$  üstüniletkenlerin Tc değeri önemli ölçüde oksit yapıdaki oksijen stokiyometrisine bağlıdır. Yapısal olarak çok daha karmaşık olan Pb katkılı Bi-sisteminde ise oksijen stokiyometrisindeki değişimin  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  bileşiğine göre daha az olduğu bilinmektedir.  $CuO_2$  tabakalarındaki hole yoğunluğunun  $Bi_2O_2$  tabakalarına yerleşmiş fazlalık oksijen atomlarıyla ilgili olduğu ileri sürülmektedir (Zhou C. J., 1991).

Tek kristal büyütme işlemlerinde, katıhal reaksiyonu sonucu elde edilen çoklu kristal örneklerde, in-situ ince film çalışmalarında 2212 fazı ilk oluşan yapıdır. 2223 fazının yapısı 2212 fazından uygun yerleşmiş Ca-O ve Cu-O tabakaları açısından farklıdır. 2223 fazının kristal yapısı daha karmaşık ve kritik sıcaklığı daha yüksek olduğundan 2212 fazı diğer yapıyı izole eder (Kossowsky R., 1991).

Bütün deliller BSCCO (2223) fazının termodinamik dengede olmadığı yönündedir. Örnekler farklı süre ve sıcaklıklarda uygulanan ısı işlem sırasında 2212 fazı ilk oluşan yapıdır. Fakat Örnekler 840-865 °C sıcaklık aralığında uzun süre ve uygun oksijen ortamında ısı işlem uygulanması durumunda, 2223 yapısının elde edilebileceği elde edilen R-T sonuçlarından görülmektedir. Ayrıca bileşikteki bizmut yerine kısmen kurşun ilave etmenin 2223 fazını kararlı kıldığı yine elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır.

Şekil 4.3 ve 4.4' de aynı stokiometri ve koşullarda hazırlanarak aynı şartlarda tavlanan B1 ve B2 örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri görülmektedir. B1 örneği oda sıcaklığında daha büyük dirence sahiptir ve Tc değeri daha düşüktür. Bu, örneklerin aynı fazda (2223) olmalarına rağmen tanecik yönelimlerinin farklı olabileceği sonucunu vermektedir. B2 örneği daha iyi tanecik yönelimine sahiptir ve daha iyi metalik davranış göstermektedir ( $(dR(B2)/dT) > (dR(B1)/dT)$ ).

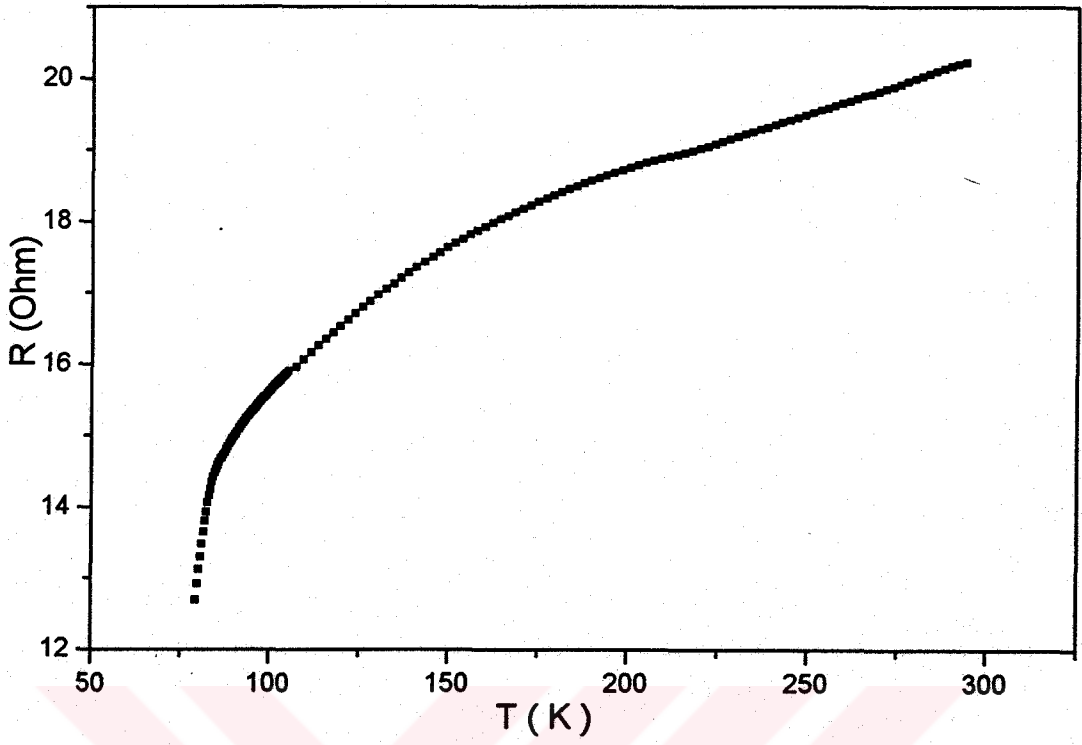
BSCCO üstüniletken filmlerin uzun süre açık havada bekletilmesi ve ~77-300 K sıcaklık aralığında tekrarlanan direnç-sıcaklık ölçümleri sırasında örneklerin farklı koşullara maruz kalması, kritik sıcaklığın düşmesine, örneğin normal durumdaki direncinin artmasına neden olduğu görülmüştür. Ayrıca normal durumdan üstüniletkenliğe geçiş sıcaklık aralığı ( $\Delta T$ ) büyümektedir. Böyle bir değişime sebep olarak özellikle yüzeyde oluşabilecek  $SrCO_3$ ,  $Bi_2CuO_4$ ,  $CuO$ ,  $CaCO_3$ , bileşikleri sebep gösterilebilir. Su buharının etkisiyle kararlı bir perovskit yapı yüzeyden başlayarak oksitli ve karbonatlı bileşiklere ayrışmaktadır (Balvinder G., 1993).

Bizmut yerine yapıya kısmen kurşun ilave etmek 2223 fazının oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Fakat ısı işlem sonrası yapıda ne kadar kurşun kaldığı önemli bir sorudur. BSCCO bileşiğine ilave edilen kurşun oksit ( $PbO$ ) karışımının erime sıcaklığını ~20-30 °C düşürmektedir. Diğer yandan sıcaklık çok yüksekse 2223 yapısı tamamıyla

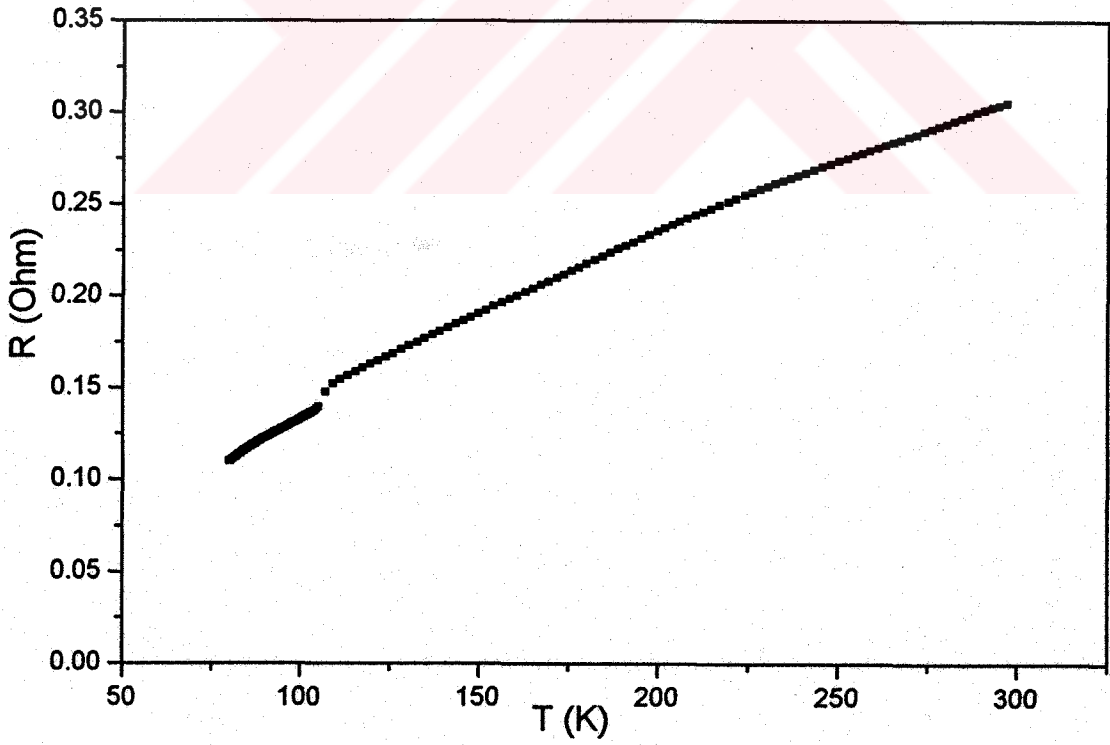
kararsız olmaktadır. Bu açıdan bakıldığında, erime sıcaklığını kurşun ilave ederek düşürmek 2223 fazı için arzulanan koşulların teminini sağlar (Kossowsky R., 1992).

Bi atomlarının yerine kısmen kurşun atomlarının yerleşmesi, atomların farklı yüklere sahip olması nedeniyle hole sayısında dolayısıyla örneklerin üstüniletkenlik davranışında değişime neden olur (Schneck J., 1989).

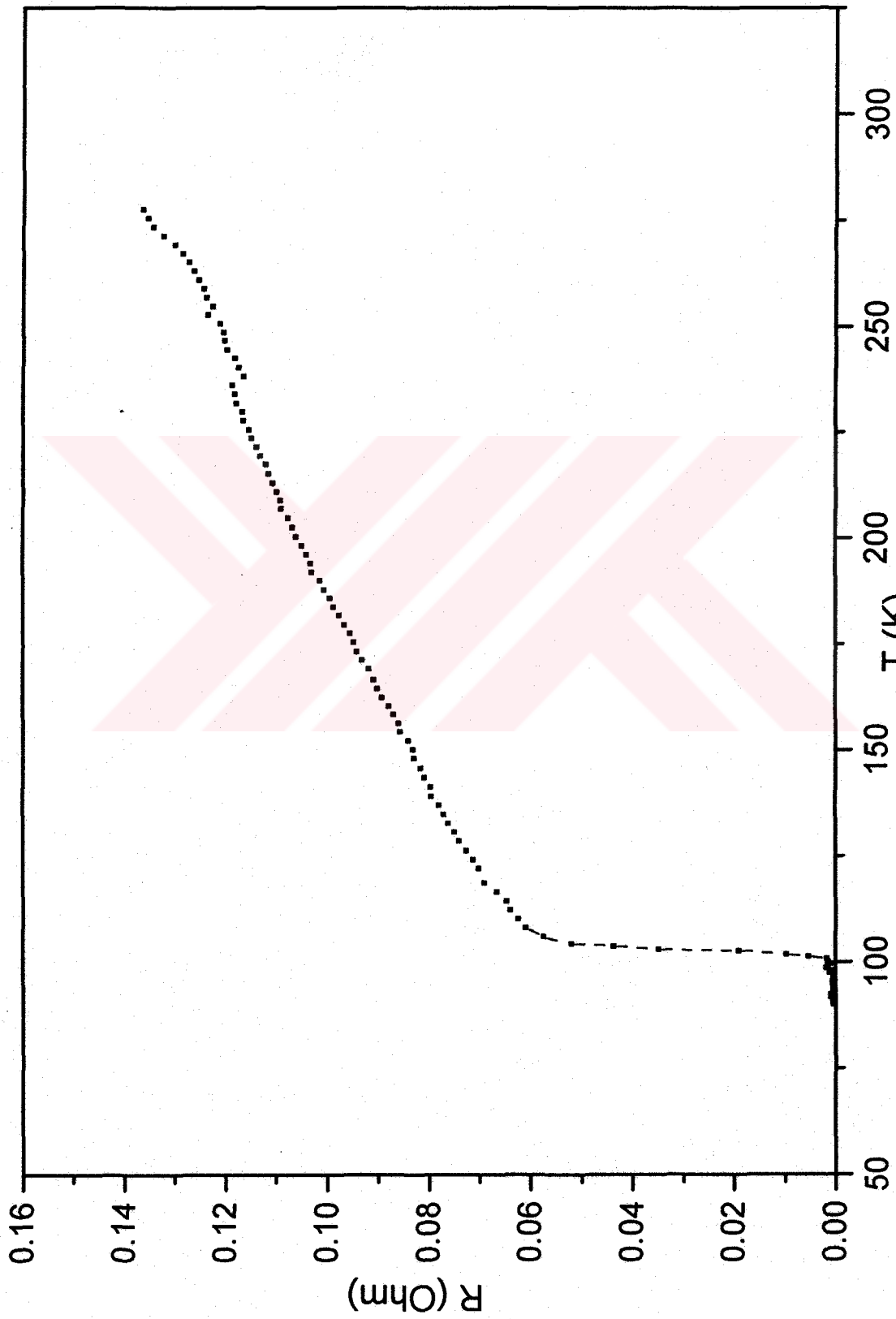




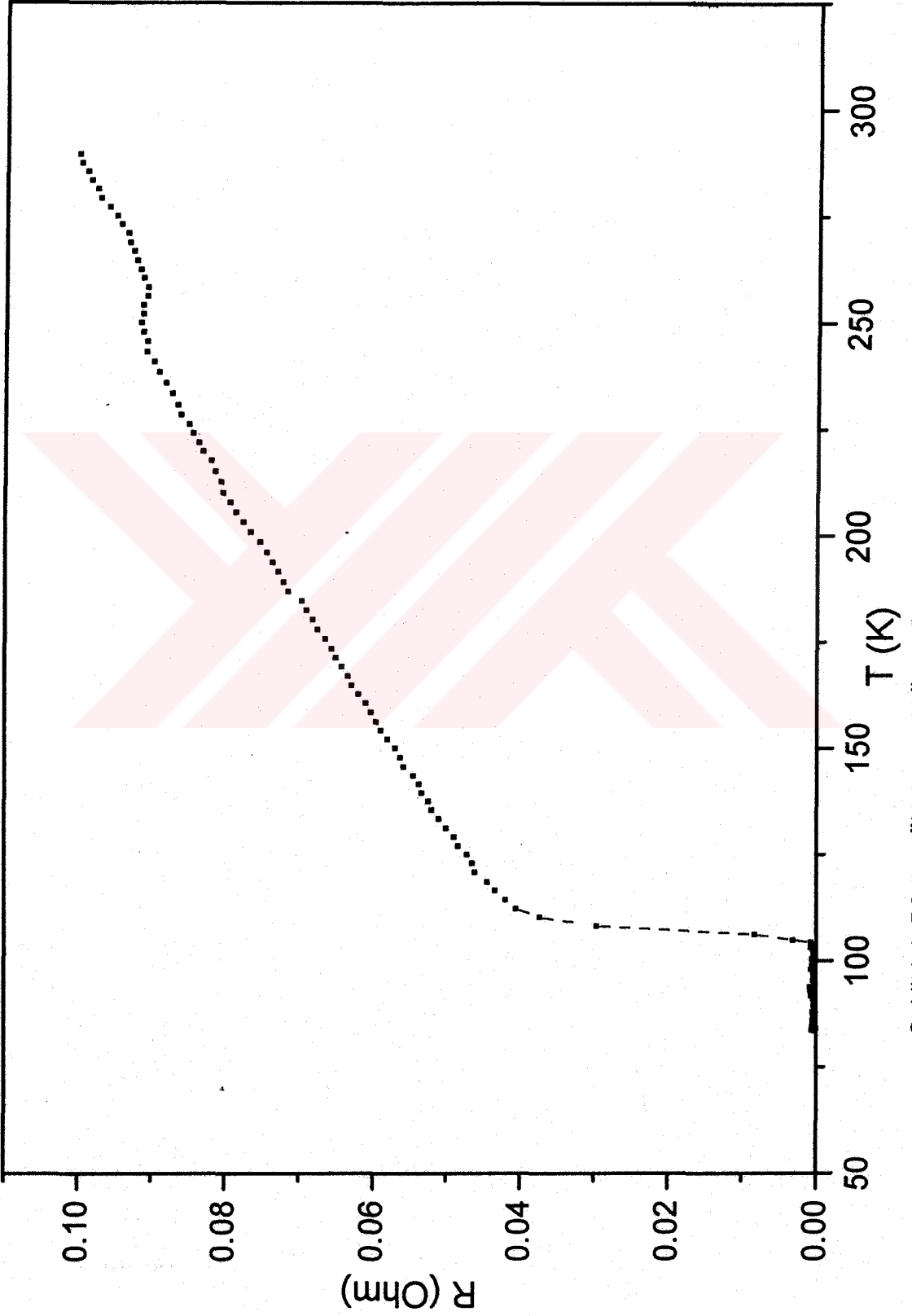
Şekil 4.1. Z2 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi



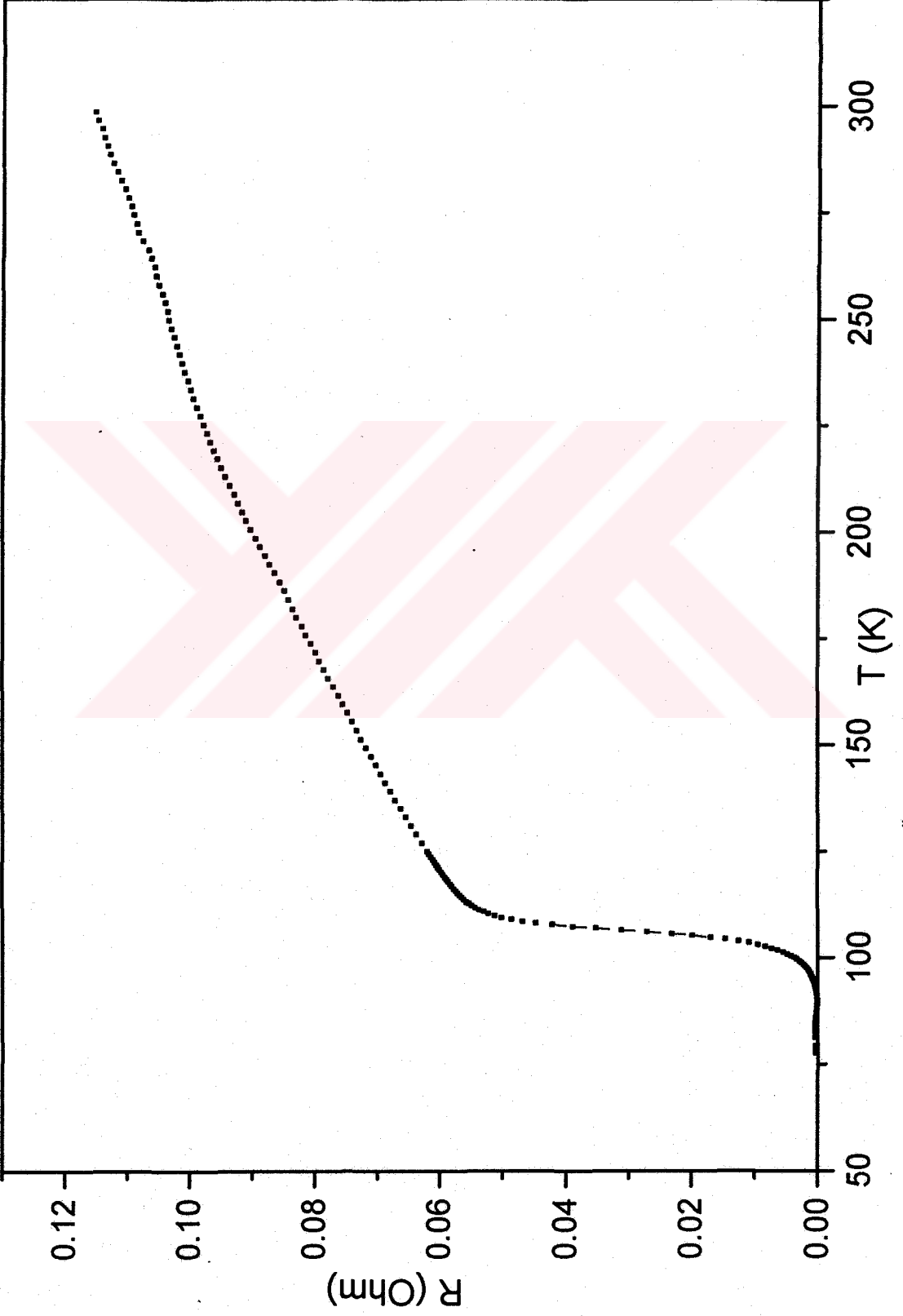
Şekil 4.2. Z3 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi



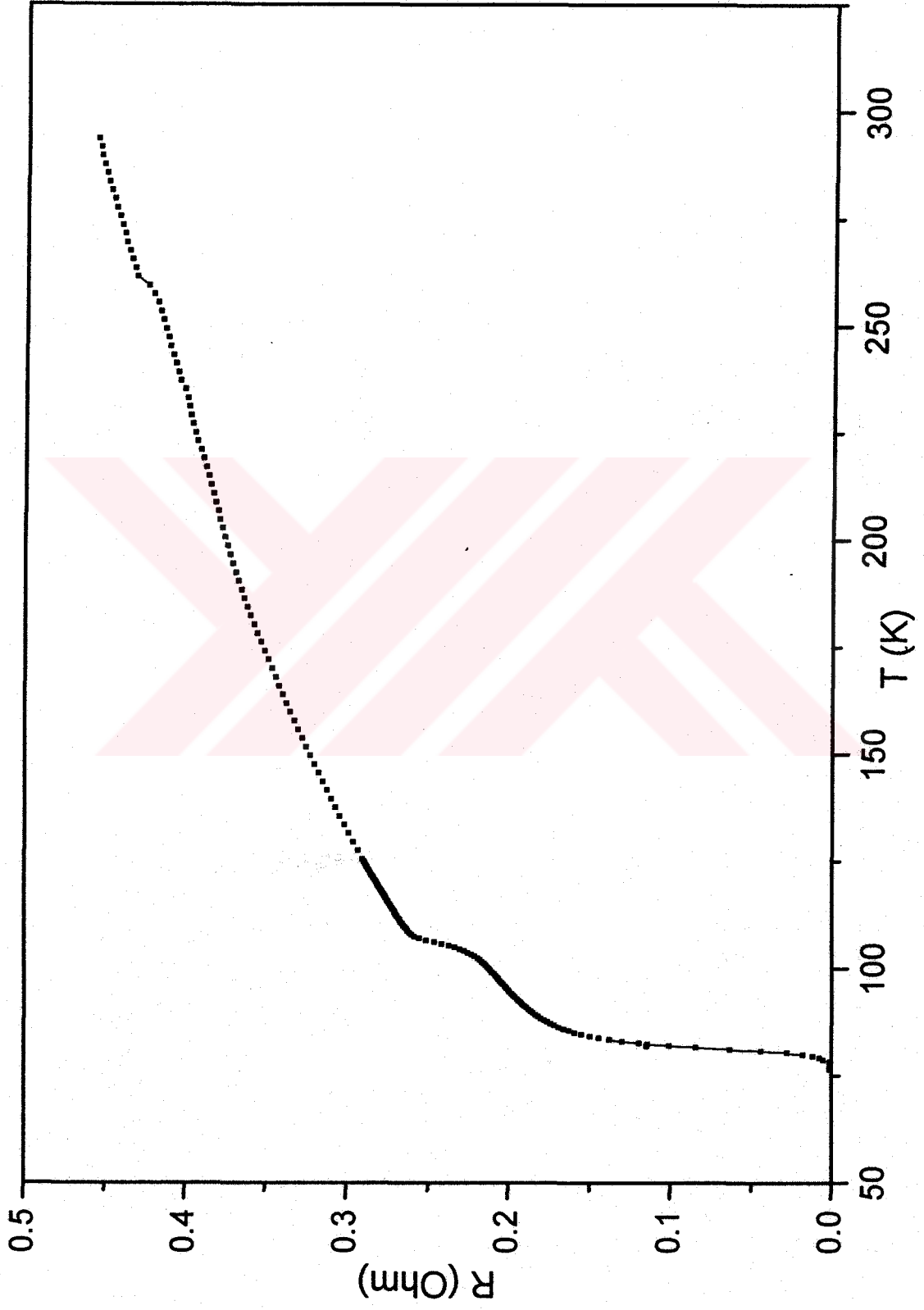
Şekil 4.3. B1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi



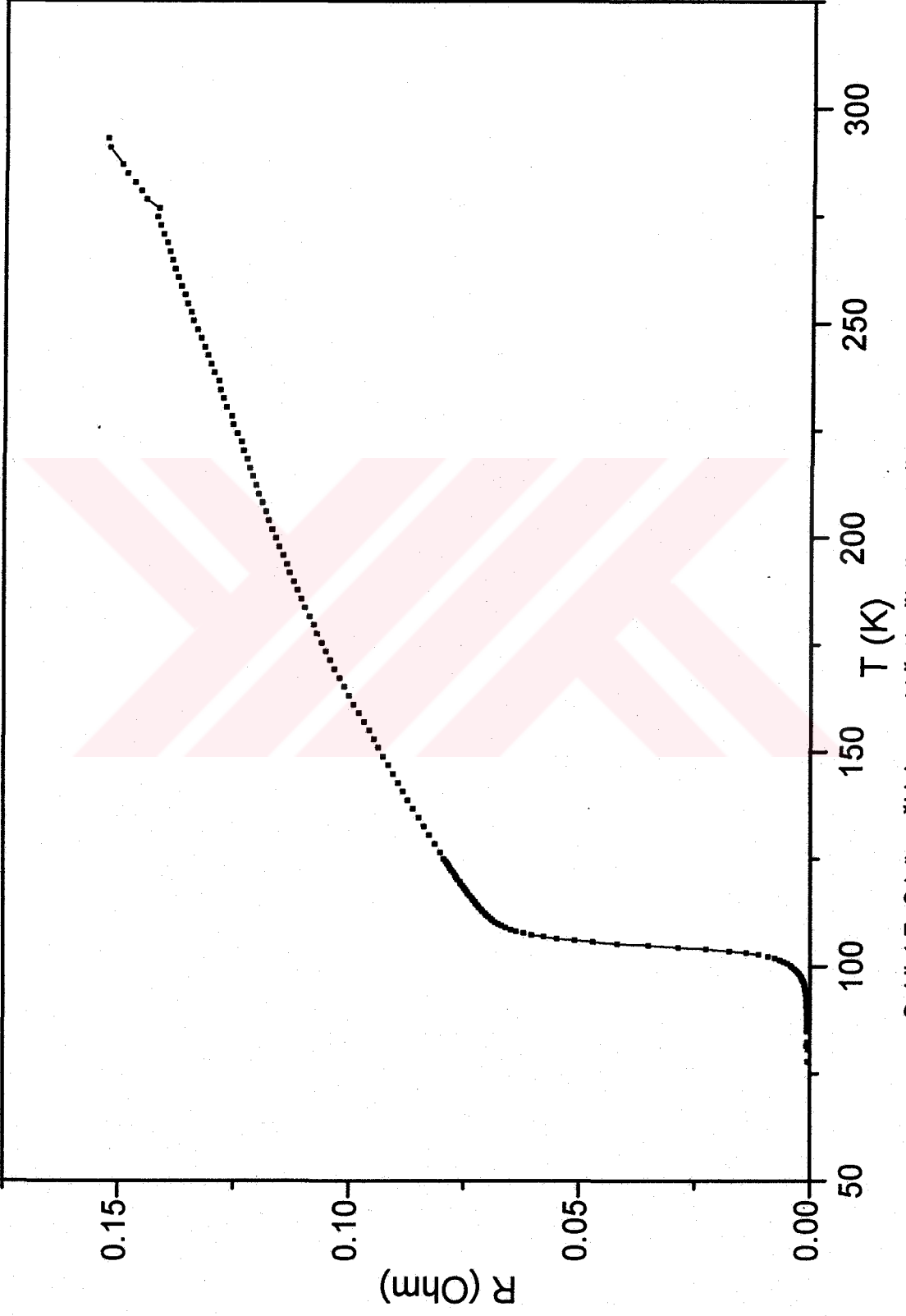
Şekil 4.4. B2 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi



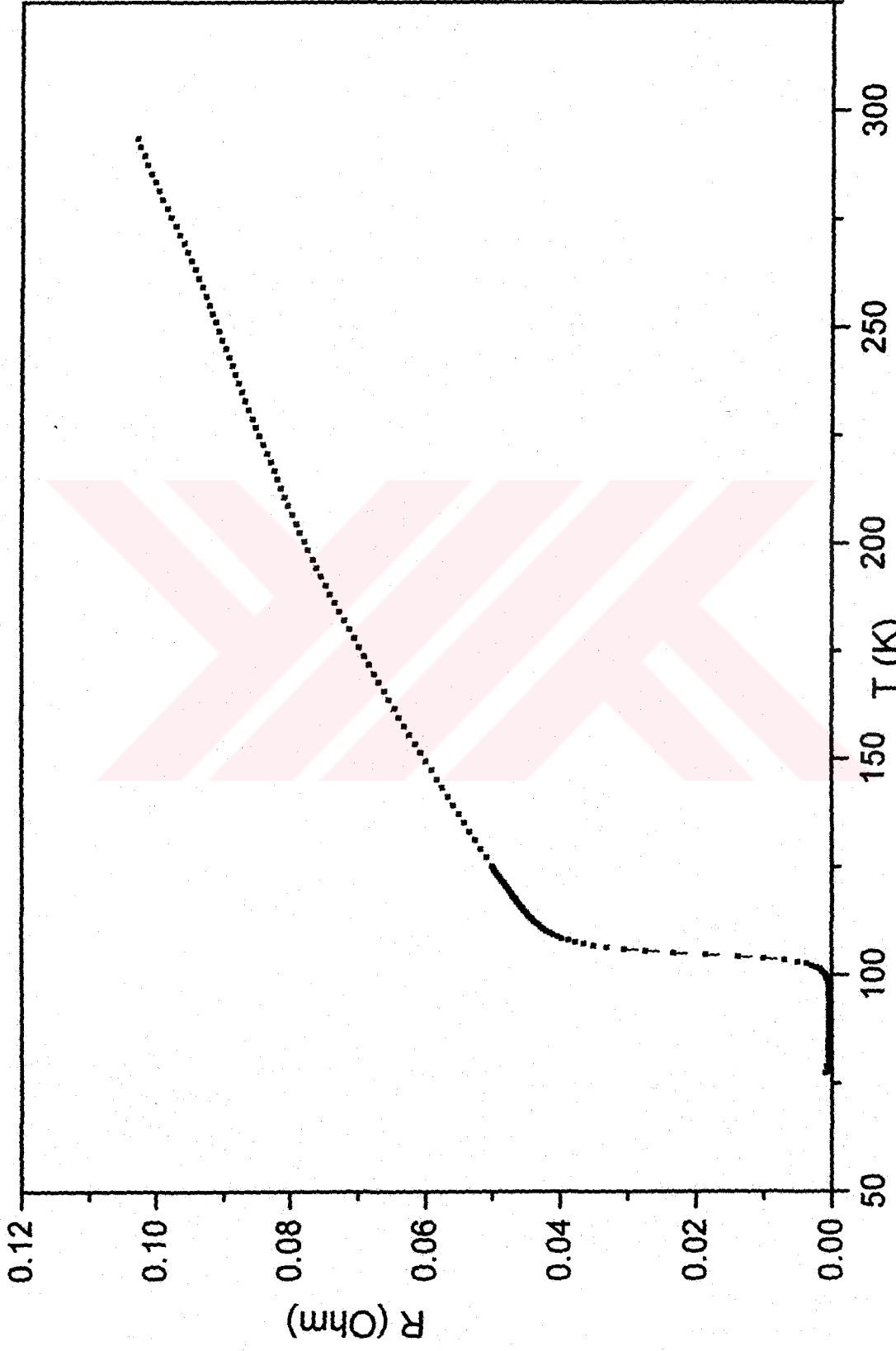
Şekil 4.5. A1 Örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi



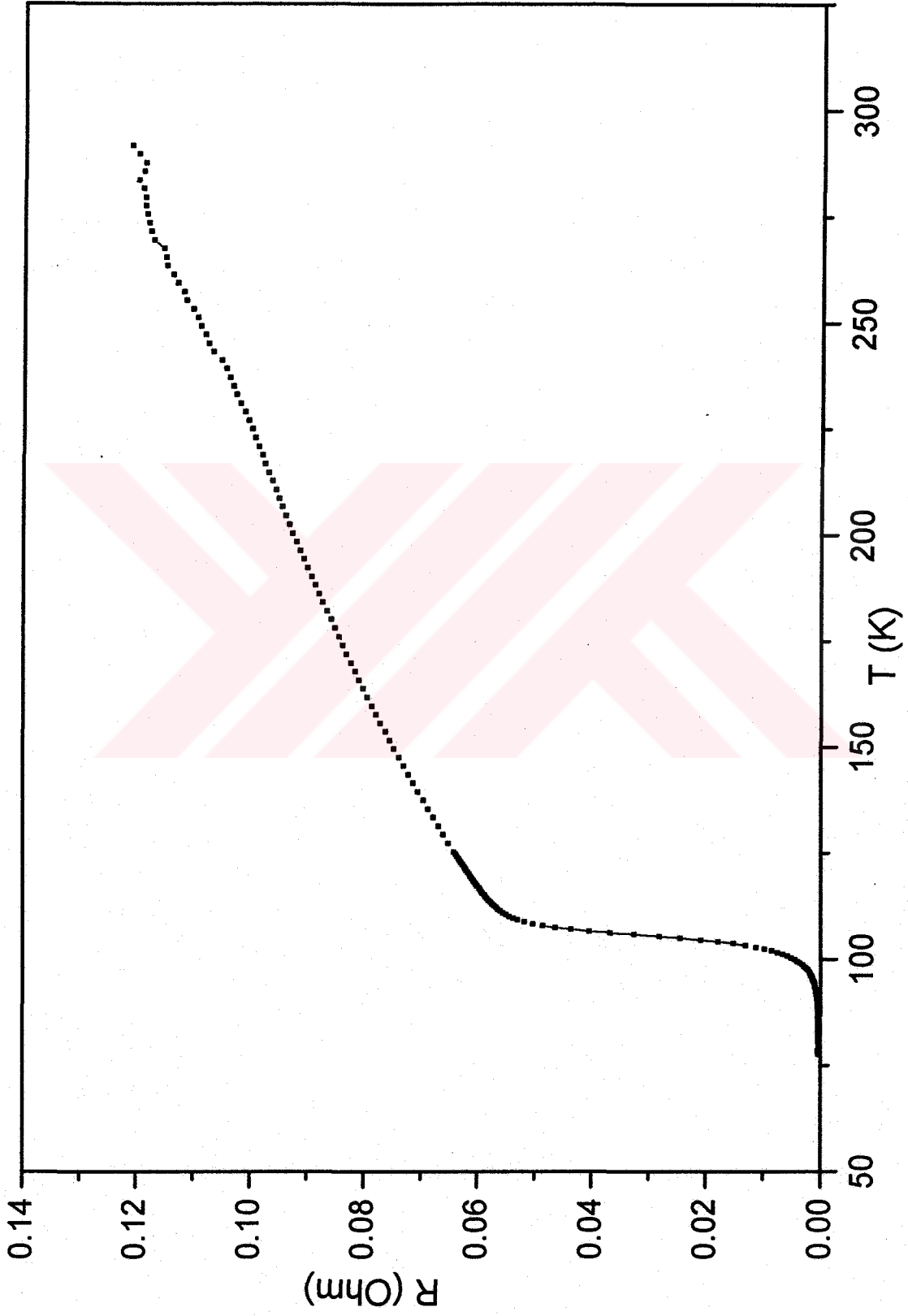
Şekil 4.6. E1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi



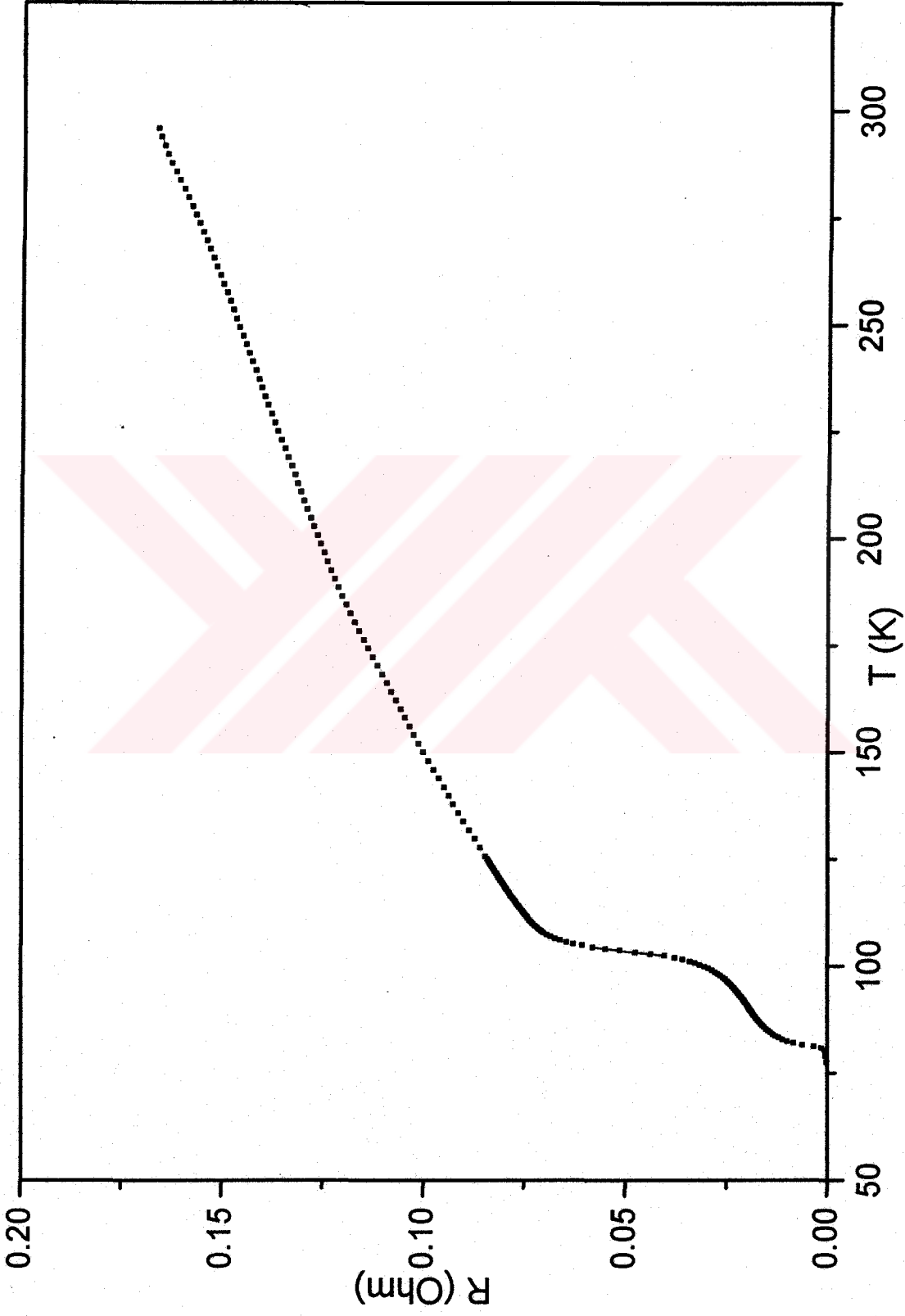
Şekil 4.7. C1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi



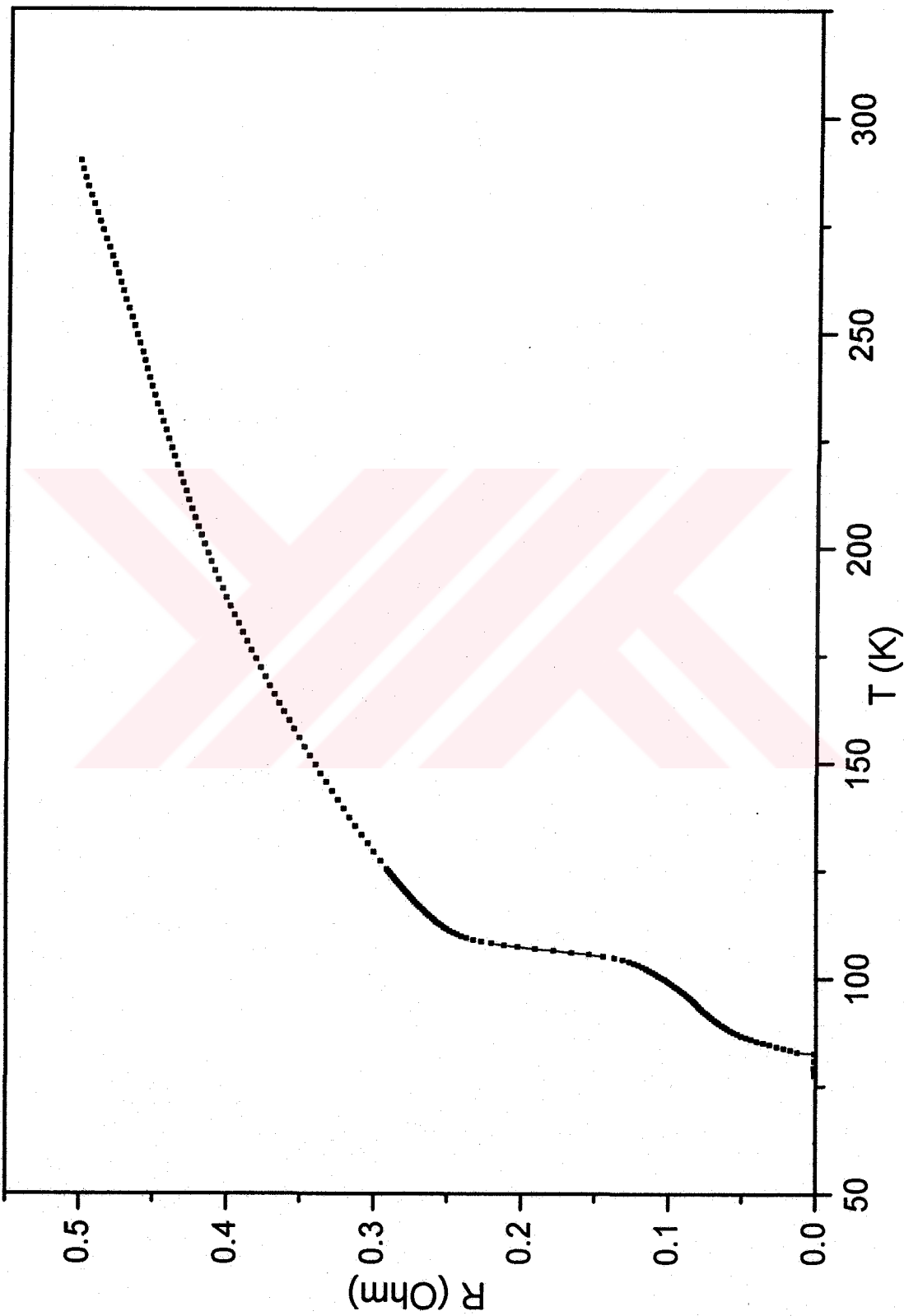
Şekil 4.8. D1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi



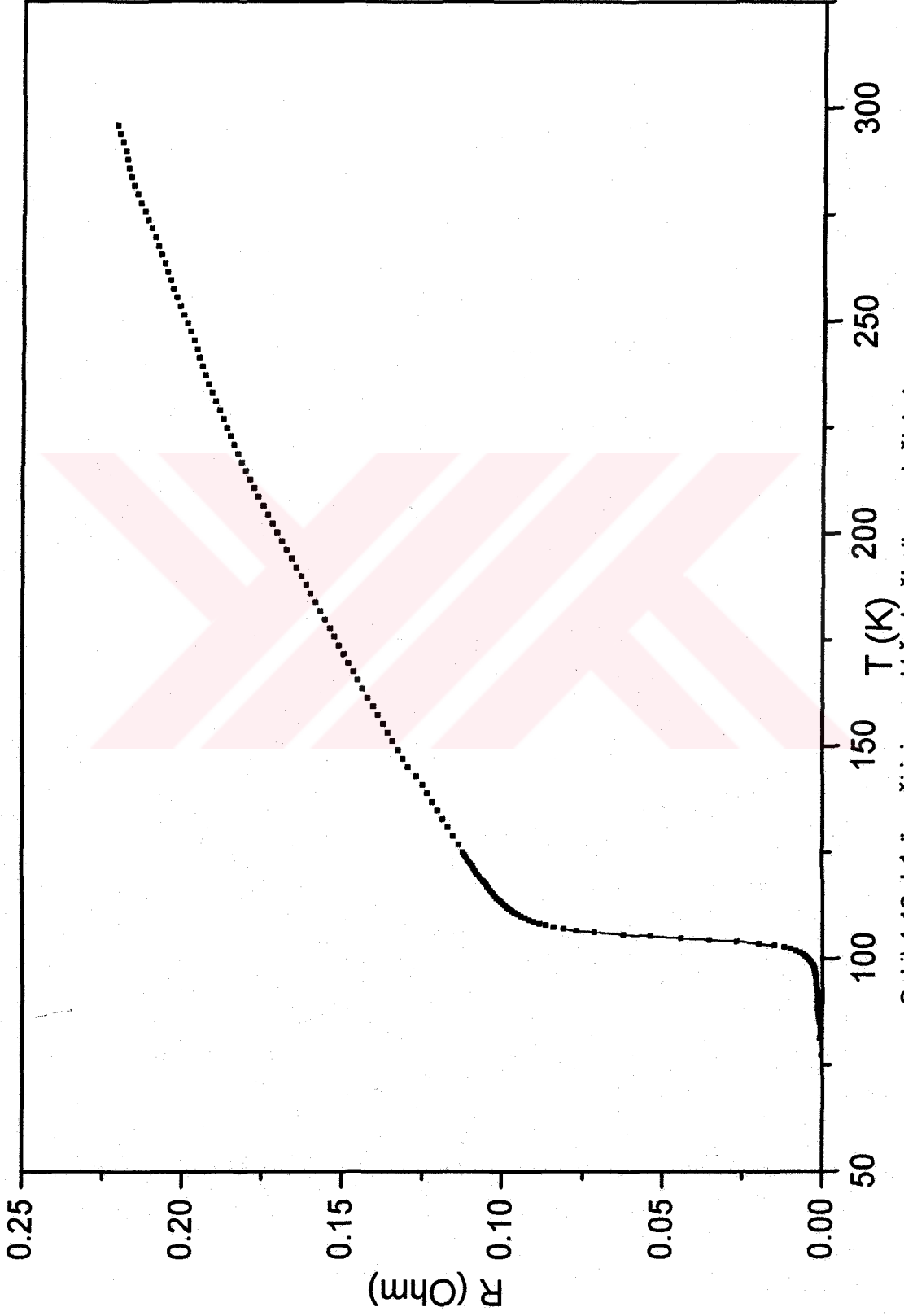
Şekil 4.9. G1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi



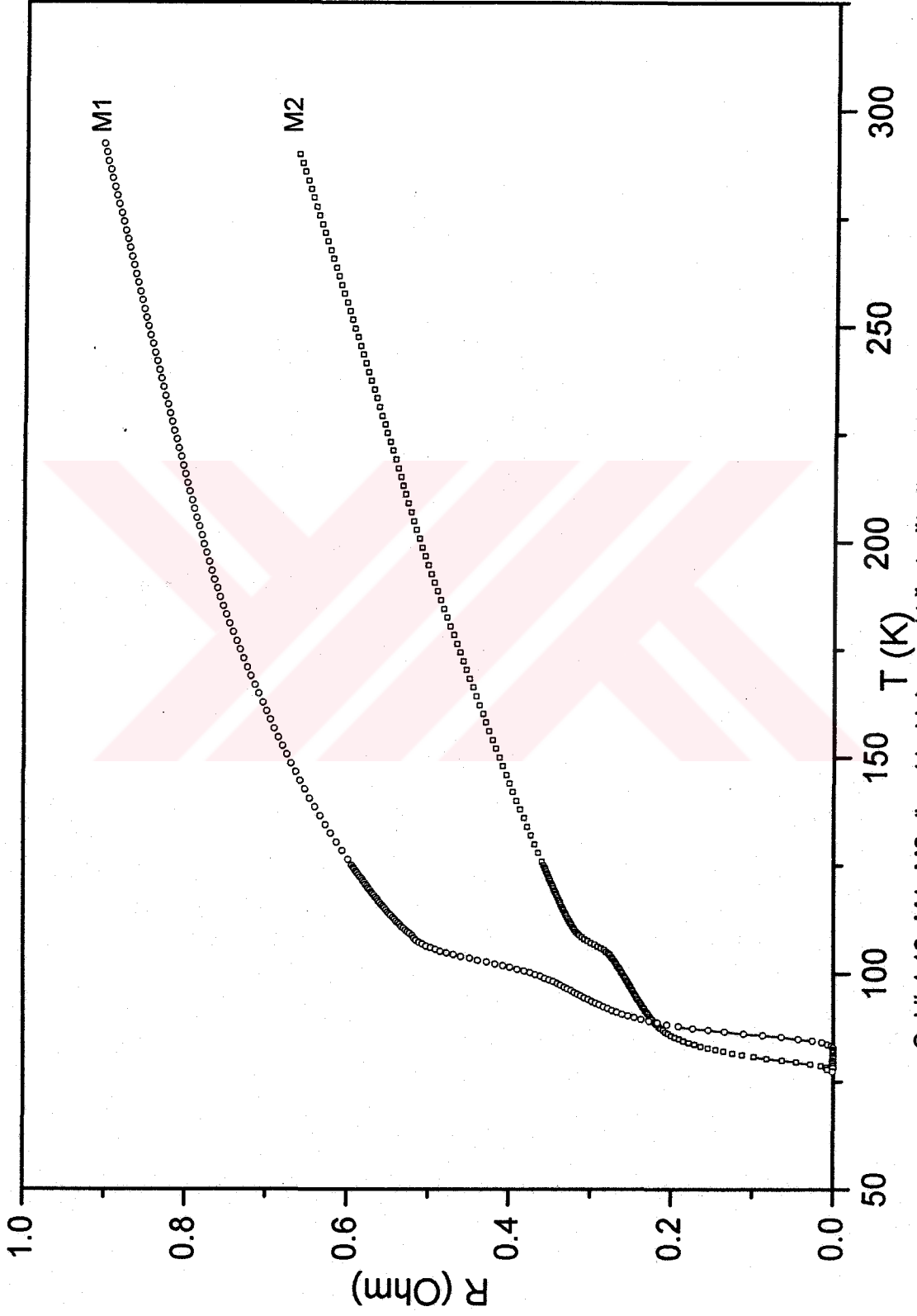
Şekil 4.10. H1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi



Şekil 4.11. K1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi



Şekil 4.12. L1 örneği için sıcaklığa bağlı direnç değişimi



Şekil 4.13. M1, M2, örnekleri için sıcaklığa bağlı direnç değişimi

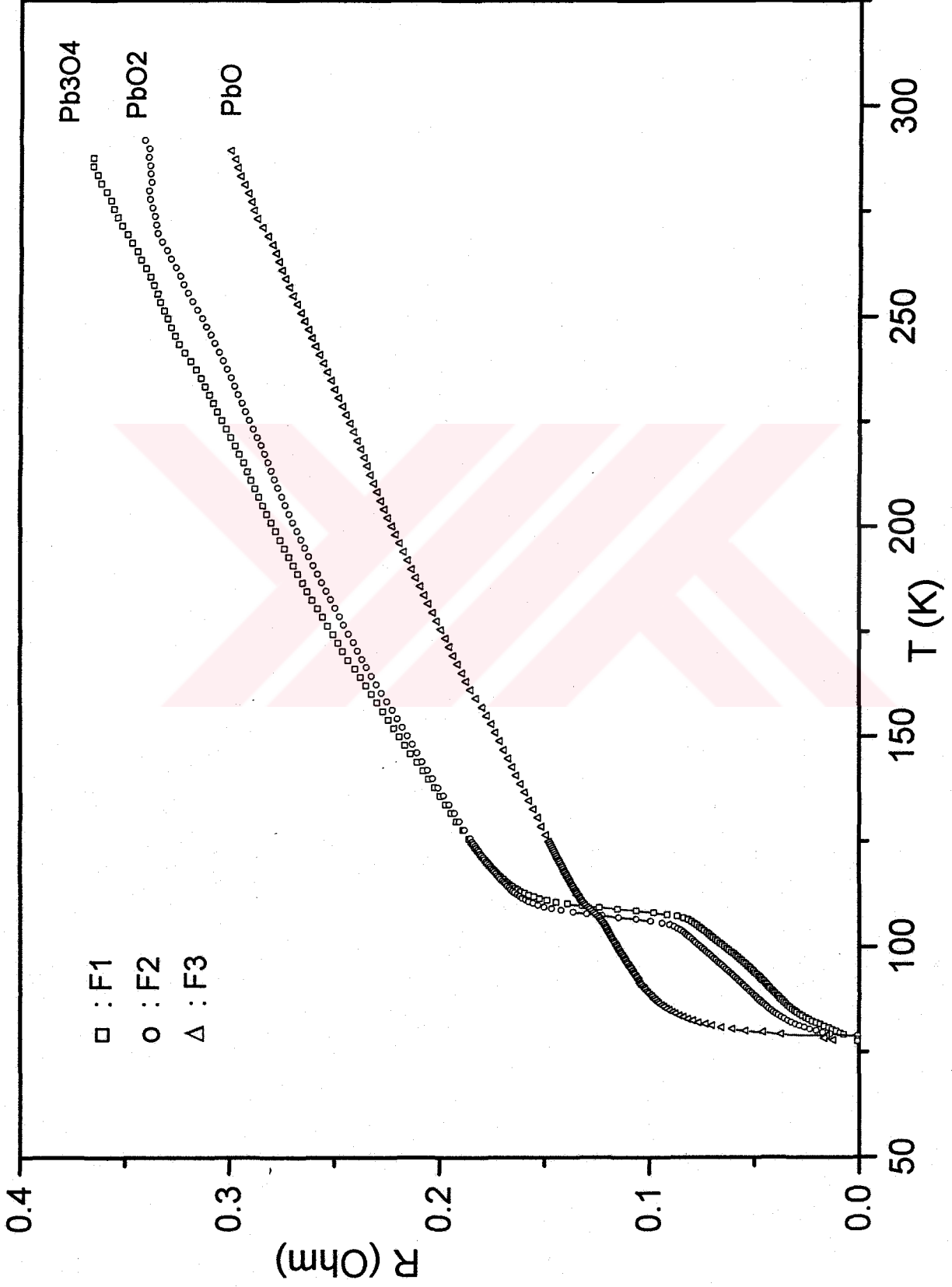
Çizelge 4.4. Aynı ısıtım işlem uygulanmış farklı kurşun-oksit içeren örneklerin kritik sıcaklık değerleri.

Örnek no	ısıtım işlem		$T_{c0}$ (K)	$T_{con}$ (K)
	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)		
F1 (Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	890	2	79.0	113
F2 (PbO <sub>2</sub> )			78.7	108
F3 (PbO)			<77	80

Şekil 4.14' de aynı şartlarda ısıtım işlem uygulanan, başlangıç bileşiminde aynı oranlarda farklı kurşun-oksit' ler bulunan F1, F2, F3 örneklerinin direnç-sıcaklık değişimleri gösterilmiştir. Üç örnekte'de 2223 fazının kısmen oluştuğu görülmektedir. Sırasıyla Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, PbO katkılı örneklerdeki yüksek  $T_c$  li fazın artan oranlarda oluştuğu görülmektedir. Örnekler normal durumda benzer metalik davranış göstermektedirler. Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve PbO<sub>2</sub> katkılı örneklerin normal durumdaki direnç değerleri birbirine çok yakındır. Çizelge 4.4' de F1, F2, F3 örneklerinin  $T_{c0}$  ve  $T_{con}$  değerleri görülmektedir. F1 örneği en büyük  $T_{con}$  değerine sahiptir. Örneklerin  $T_{c0}$  değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. sonuç olarak 2223 fazı hiçbir örnekte tekbaşına elde edilememiştir.

Başlangıç bileşiminde Bi yerine Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ilave etmenin daha etkili olduğu görülmüştür. Kurşun-oksit bileşiklerinden bir molünde daha fazla sayıda kurşun ve oksijen atomu içeren,  $T_{con}$  u daha yüksek sıcaklıklara yükseltmekte ve yüksek kritik sıcaklığa sahip fazın miktarı artmaktadır (Imao H., 1994).

Bu konuda daha kesin sonuçlara varabilmek için, yüksek safılıkta başka kurşun oksitlerinde kullanıldığı ayrıntılı çalışmaların yapılması gerekmektedir.



Şekil 4.14. F1, F2, F3, örnekleri için sıcaklığa bağlı direnç değişimi

## 4.2. Kritik Akım Ölçüm Sonuçları ve Tartışma

Üstüniletkenden geçen akımın yoğunluğu belirli bir kritik değere (  $J_c$  ) ulaştıktan sonra üstüniletkenlik bozular. Kritik akım yoğunluğu  $J_c(T)$   $T=T_c$ ' de sıfır,  $T=0$  K' de maksimum değerini alır.

Üstüniletkenlerin kritik akım değerleri iki farklı yoldan bulunabilir. Doğrudan yöntem olan ilk yöntemde, dört nokta ölçümünde olduğu gibi elektriksel bağlantılar yapılır. Elektrik alan değeri  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  değerine ulaştığında, örnek üzerinden sürülen akımın değeri, kritik akım olarak kaydedilir.  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  bir standart değer olmamakla beraber, genelde kabul gören bir değerdir. Kritik akım, magnetizasyon deneyleriyle de bulunabilir. Sabit sıcaklıkta magnetik alan değiştirilerek magnetizasyon hysteresis' leri belirlenir. Kritik akım, hysteresis eğrilerinden bilinen modeller yoluyla hesaplanır. Bu yöntemin eksikliği örnek geometrisinin (örneğin boyutları, grain büyüklüğü film kalınlığı, vb) bir parametre olarak yöntemde yer almasıdır ( Poole C. P., 1988).

Polikristal üstüniletken filmlerde kritik akımın sıcaklığa bağlılığı üstüniletkenin taşıyıcı ( transport ) özelliklerinin araştırılmasında bir yöntem olarak kullanılır. Üstüniletken grainler arasında üstüniletken olmayan yapıların bulunması akımı sınırlayan faktörlerdir. Kritik akım (  $I_c$  ),  $T_c$  yakınında  $(1-T/T_c)^n$  ile orantılıdır. Bardeen - Cooper - Schrieffer ( BCS ) teorisine göre,  $n$  (  $n$  ) üstüniletken grainler arası çiftlenime bağlı olan bir sayıdır.  $n=1$  ise grainler arasında üstüniletken-yalıtkan-üstüniletken ( S-I-S ) tipi Josephson eklemi.  $n=2$  için ise üstüniletken-metal-üstüniletken (S-N-S) eklemi mevcuttur. Metal ve yalıtkan eklemin her ikisinin bulunduğu eklem türü (S-N-I-S) için ise  $n=1.5$  olarak verilir (Horng H. E., 1989).

Yukarıdaki teoriden hareketle tanecikler arası yapıyı anlamak için farklı filmler kullanarak,  $T_c$ ' ye yakın sıcaklıklarda I-V ölçümleri yapılmıştır. Al örneğinin akım-gerilim ölçümü farklı sıcaklıklar için Şekil 4.15' de verilmiştir. Örneğin yüksek

sıcaklıklarda direnç-sıcaklık eğrisi metaliktir (şekil 4.5). Filmin kalınlığı  $\approx 40 \mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Kritik sıcaklığı ( $T_c$ )  $93 \text{ K}$ 'dir.  $80.3 \text{ K}$ 'de örneğin kritik akım yoğunluğu  $\approx 4 \text{ A/cm}^2$  dir.  $1 \mu\text{V/cm}$  kriteri kullanılarak bulunan kritik akım değeri sıcaklık düştükçe artmaktadır. Bu sıcaklıkta bulunan kritik akım değeri oldukça düşüktür.  $I_c$ ' nin  $(1 - T/T_c)$ ' ye karşı, logaritmik eksenlerdeki değişimi şekil 4.16 (b)' de verilmiştir. Grafiğin eğiminden  $n \approx 1$  olarak bulundu. Bu sonuca göre taneciklerin birbirine yalıtkan eklemlerle bağlandığı varsayılabilir.

Şekil 4.17' de K1 örneğinin I-V karakteristikleri farklı sıcaklıklar için görülmektedir. Yapısında büyük oranda (2223) fazında bulunduğu bu örneğin,  $T_c (R=0)$  değeri  $83 \text{ K}$ ' dir (şekil 4.11). Film kalınlığı  $\approx 50 \mu\text{m}$  olarak bulundu. Kritik akım yoğunluğunun düşük olması nedeniyle,  $10 \mu\text{V/cm}$  kriteri kullanılarak  $81 \text{ K}$ ' de kritik akım yoğunluğu  $\approx 3 \text{ A/cm}^2$  olarak hesaplanmıştır. Logaritmik skalada çizilen  $I_c - (1 - T/T_c)$  grafiğinin eğiminden  $n \approx 0.8$  olarak bulundu (şekil 4.18 (b)). Yine ilk örneğe benzer olarak bu örnek içinde üstüniletken tanecikler arasındaki birleşimin yalıtkan eklemlerle sağlandığı söylenebilir.

Şekil 4.16 (b) ve 4.18 (b)' de deneysel noktalarda hernekadar doğrusal değişim gözlenememişse de teorinin uygulanması yoluna gidilmiştir. Örneklerin kritik akım yoğunluğunun küçük olması ( $3-4 \text{ A/cm}^2$ ) ve çok iyi tesbit edilememesi nedeni ile deneysel noktalarda bu tür sapmaların olduğu düşünülmektedir. Ayrıca K1 filmi için küçük sıcaklık aralığında ( $\Delta T=3.5 \text{ K}$ ) kritik akım yoğunluğunun ( $I_c(T)$ ) belirlenmesi uygun doğrunun geçirilmesini güçleştirmektedir.

Kritik sıcaklık değeri ( $T_c$ ),  $I_c - T$  ilişkisine hangi sıcaklık aralığında bakıldığı, kritik akımın hangi kriter kullanılarak ölçüldüğü  $n$ 'nin değerini etkileyen faktörlerdir. Ayrıca  $n$ ' nin film kalitesine olan muhtemel bağlılığı, üstüniletken grainler arası çiftlenim özelliklerini belirlerken dikkate alınması gereken niceliktir (Lee L., 1990).

Film yapısının homojen olmaması, yapının gözenekli olması, grain sınırları boyunca farklı fazların bulunması, tetragonal yapıdan ortorombik yapıya geçişlerde ve farklı kristalografik yönelimler boyunca, anizotropik termal genleşmeler nedeniyle mikro çatlakların oluşması kritik akım yoğunluğunun düşük çıkmasına neden gösterilebilir (Kitazava K., 1989).

İdeal bir Josephson eklemi, iki üstüniletkenin yeterince ince yalıtkan bir tabakayla ayrılması şeklinde tanımlanır. Tabakanın kalınlığı elektronların kuantum mekaniksel tünelleme olasılığı sonlu olacak büyüklükte olmalıdır. Ambegaokar (1963) böyle bir eklem için  $I_c(T)$ 'nin

$$I_c(T) = I_c(0) \left( \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \right) \tanh \left( \frac{\Delta(T)}{2k_B T} \right) \quad (4.1)$$

$$\Delta(T) = \Delta(0) \left( 1 - T/T_c \right)^{1/2} \quad (4.2.a)$$

$$I_c(0) = \pi \Delta(0) / 2eR_n \quad (4.2.b)$$

şeklinde olduğunu gösterdi. Burada  $\Delta(T)$  sıcaklığa bağlı enerji aralığıdır.  $I_c(0)$   $T=0$  K' deki kritik akım değeri olup,  $R_n$  normal durum direncidir.

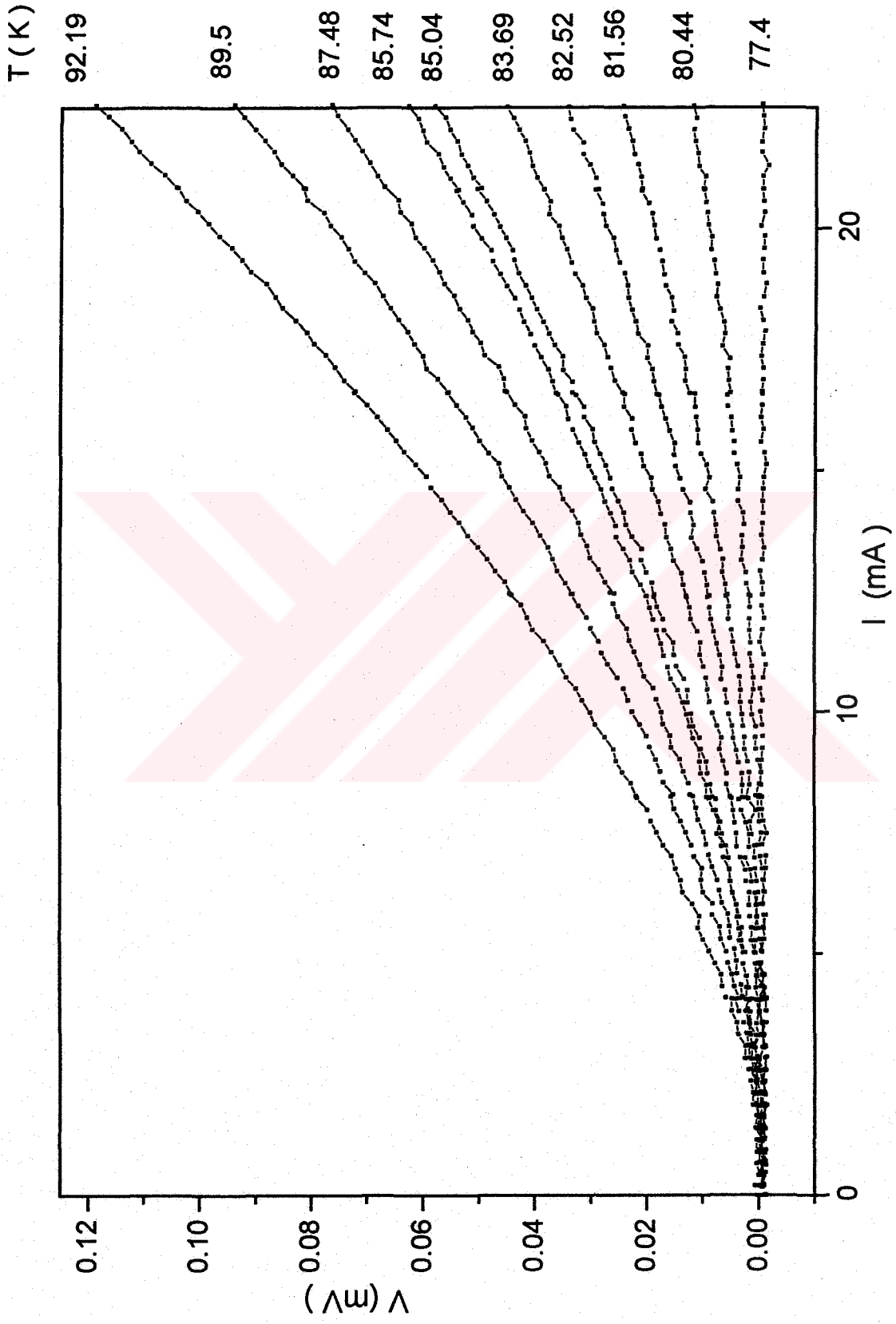
Bakır-oksit üstüniletkenler genelde tanecikli (granular) yapıdadırlar ve tanecikler arasında Josephson eklemleri oluşmaktadır. Hatta örgü kusurlarının merkezleride (defect centers) Josephson eklemi olarak düşünülebilir.

Şekil 4.15' deki  $I_c$  ve  $T$  değerleri kullanılarak 4.1 eşitliğine uydurulması için çalışma yapıldı. Sonuçta A1 örneği için kritik akım değerlerinin,  $T=0$  K'e ekstrapolasyonu ile kritik akım yoğunluğu  $J_c(0)=22$  A/cm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Aynı örneğin  $T=0$  K' deki enerji aralığı ise  $\Delta(0) = 11$  meV olarak hesaplanmıştır. BCS teorisi  $T=0$  K' de, üstüniletken tanecikler arası zayıf çiftlenimin bulunması durumunda  $2\Delta(0) = 3.53k_B T_c$

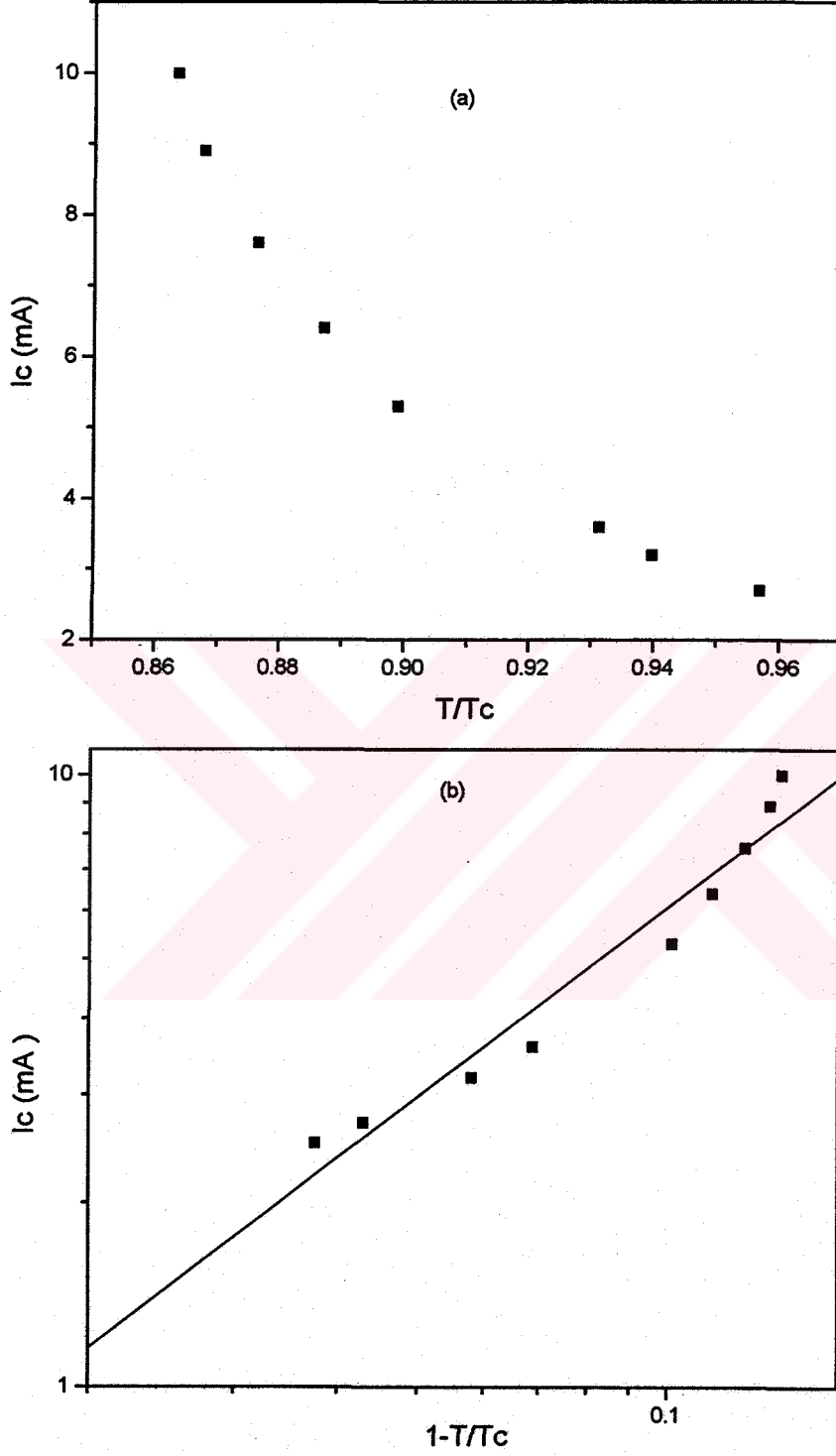
eşitliğinin geçerli olacağını öngörmektedir. Bu teoriye göre Al örneği için  $T_c=93$  K değeri kullanılarak  $\Delta(0)=14$  meV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuç teoriyle uyumludur.

Yüksek sıcaklık üstüniletkenlerde  $\Delta(0)$  geniş enerji aralığında değerler alabilmektedir.  $((2\Delta(0))/(kT_c))$  oranının, 3 ile 8.5 arasında değerler alabildiği fotoelektron spektroskopisi (PES) ölçümlerinde gösterilmiştir (Burns G., 1992). Enerji aralığı klasik üstüniletkenlerden çok daha eşyönsüzdür. Bileşiklerde çok sayıda farklı atomun bulunması, yapıdaki oksijen dağılımı, tanecik büyüklüğü ve dağılımı enerji aralığını etkileyen faktörlerdir (Poole C. P., 1988).

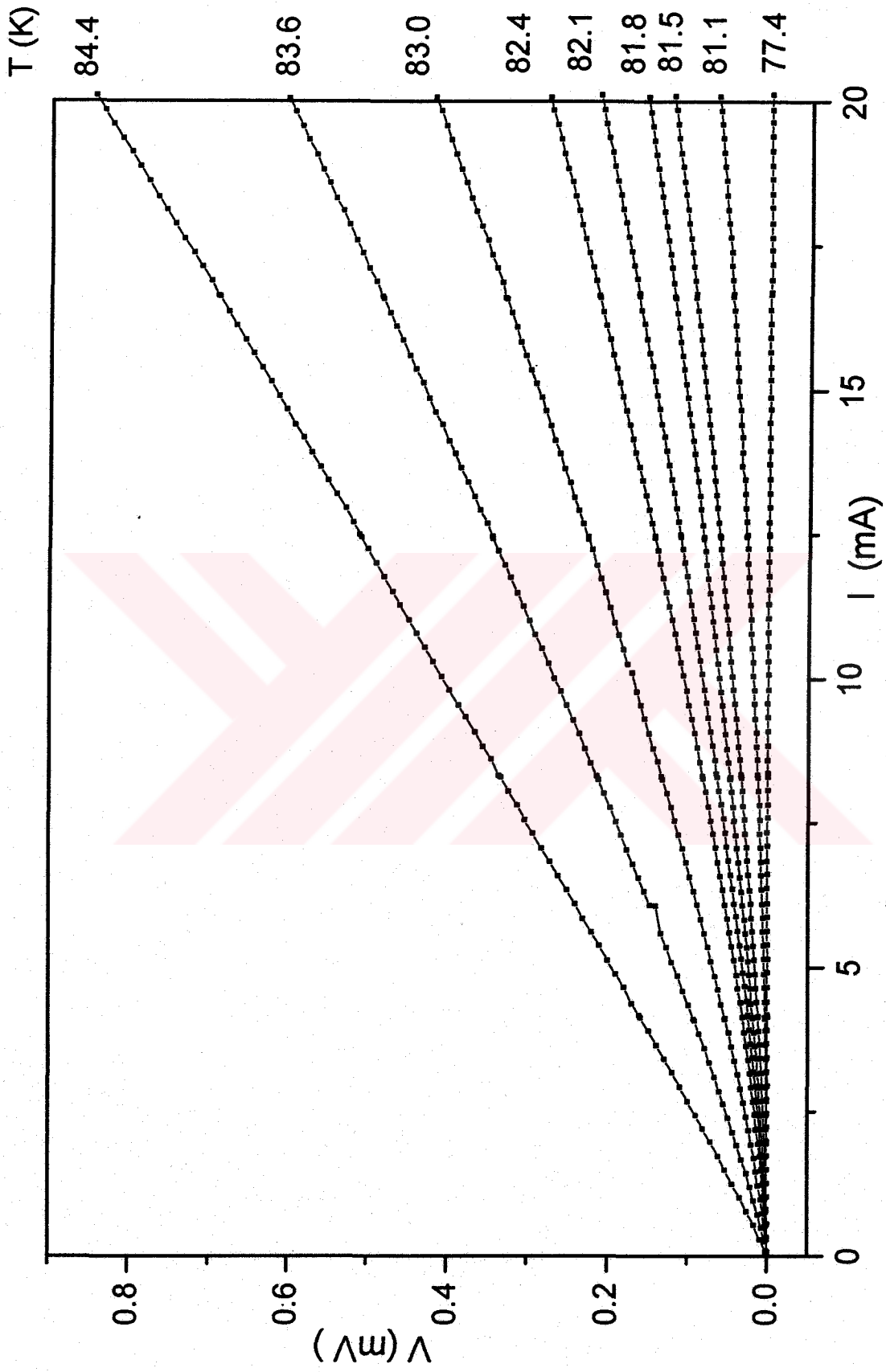
Filmlerin direnç-sıcaklık eğrilerine bağlı olarak I-V karakteristik eğrileride farklı sonuçlar vermektedir. Belirli bir 'T' sıcaklığındaki kritik akım değeri örneklerin  $T_c$  değerine göre değişim göstermektedir.



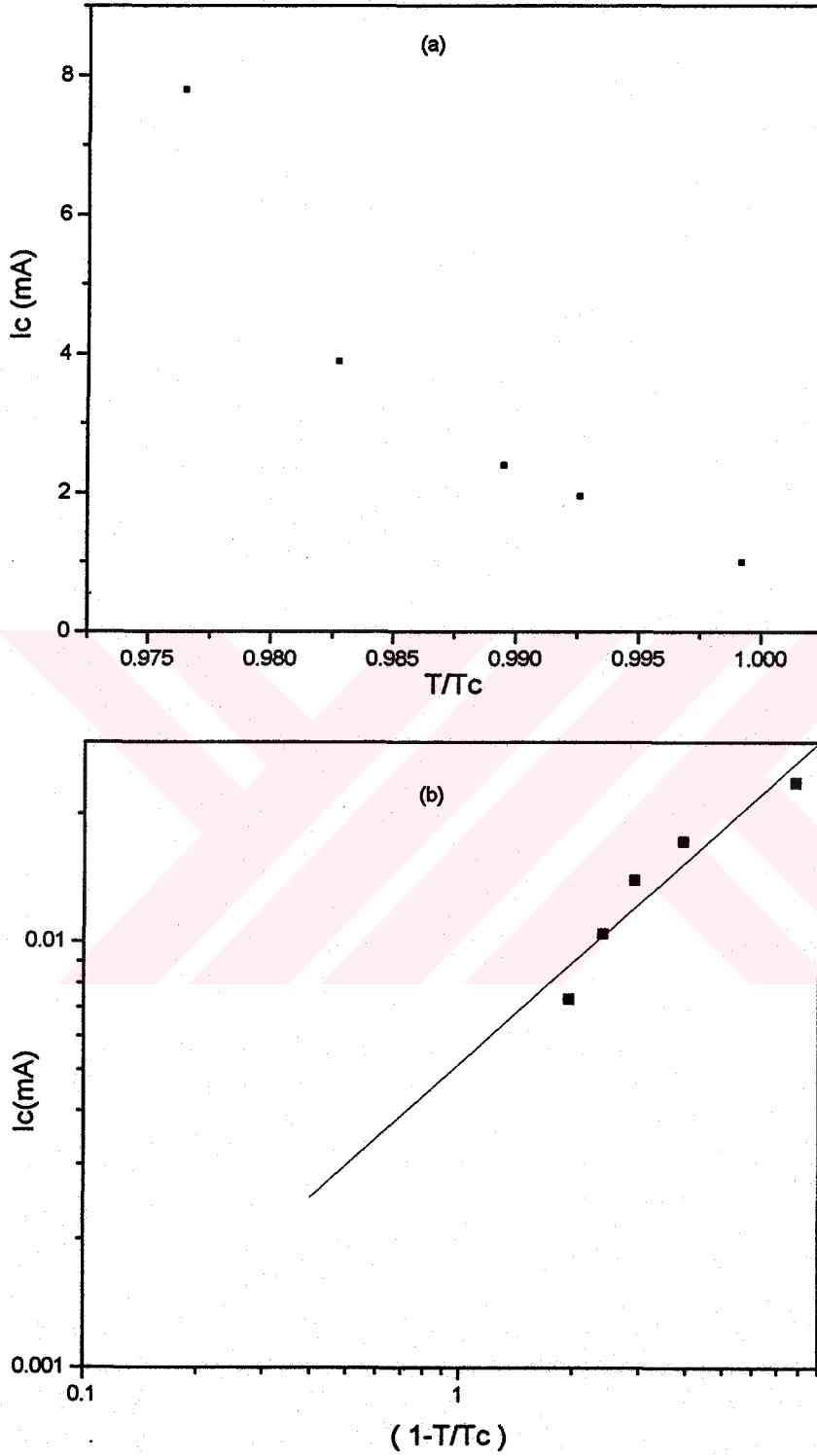
Şekil 4.15 Örnek A1'e ait kritik sıcaklığın altındaki değişik sıcaklıklarda I-V karakteristik eğrileri



Şekil 4.16. a) Al filmi için kritik akım değerinin ( $T/T_c$ )'ye göre değişimi, b) Al filmi için kritik akım değerinin  $1-(T/T_c)$ 'ye göre logaritmik skalada çizimi



Şekil 4.17. Örnek K1' e ait kritik sıcaklık yakınında değişik sıcaklıklarda I-V karakteristik eğrileri



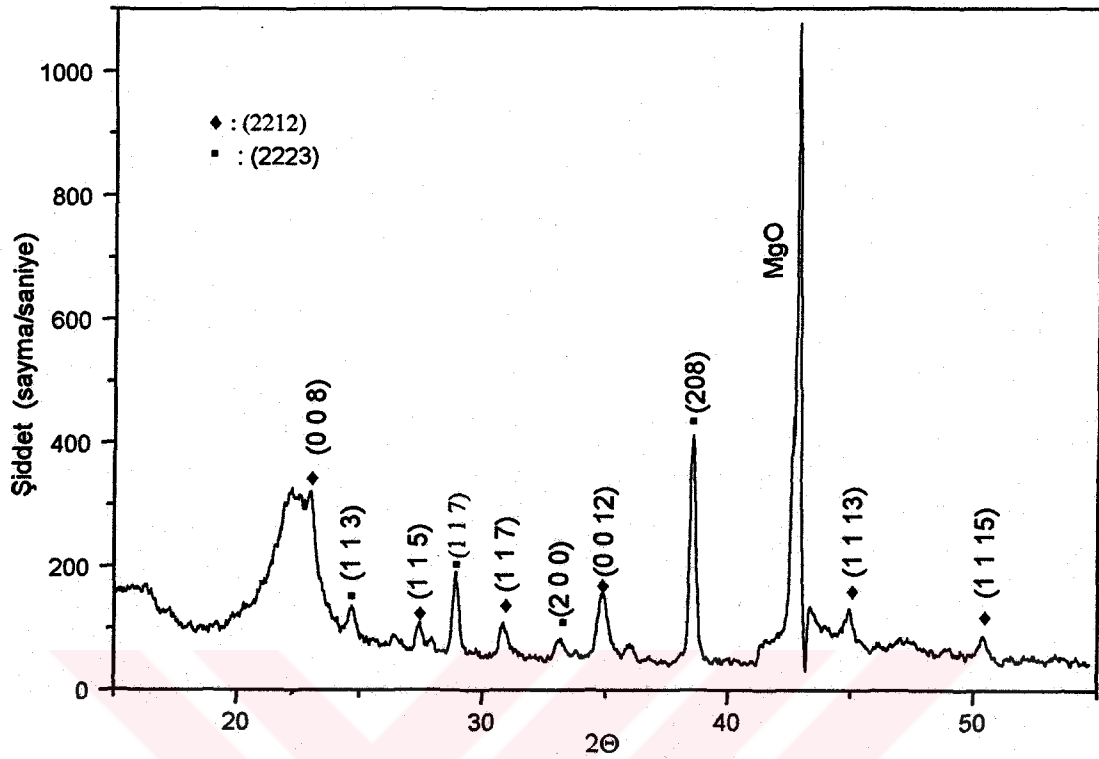
Şekil 4.18. a) K1 filmi için kritik akım değerinin ( $T/T_c$ )'ye göre değişimi b) K1 filmi için kritik akım değerinin  $1-(T/T_c)$ 'ye göre logaritmik sızalada çizimi

### 4.3. X-ışınları toz kırınımı, SEM sonuçları ve tartışma

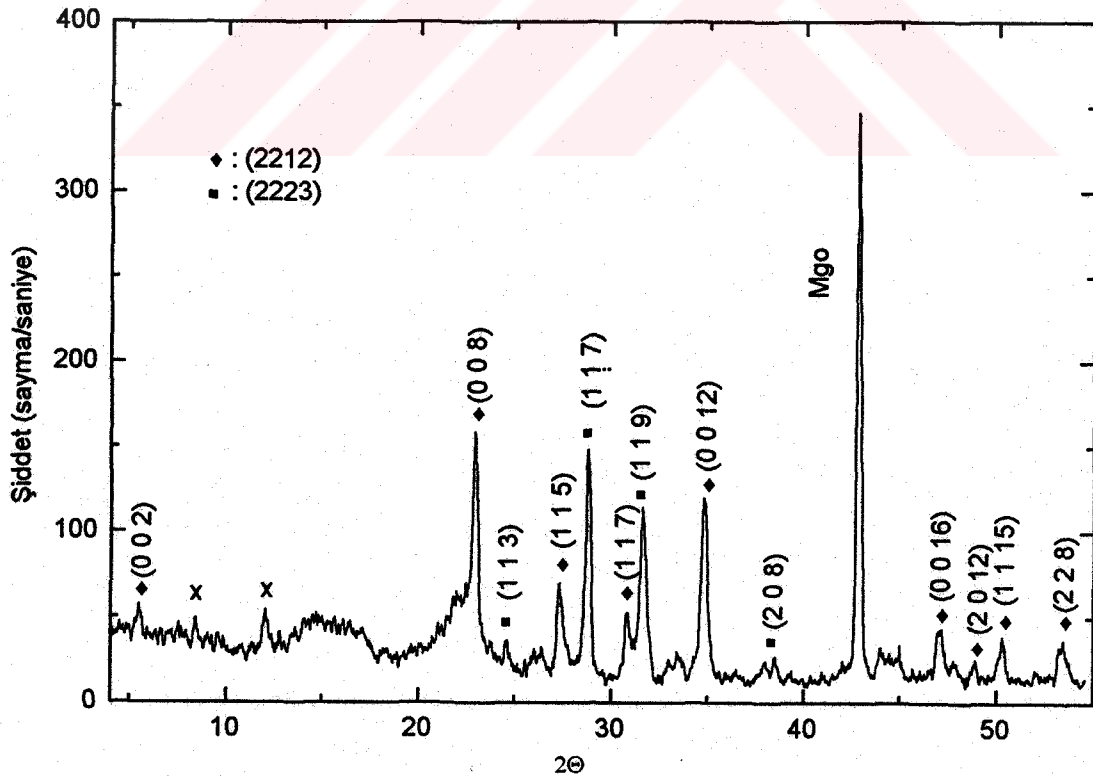
BSCCO filmlerin Cu-K $\alpha$  ışınımı kullanılarak 2 $\theta$ ' ya bağlı olarak çekilen X-ışını kırınımı desenleri şekil 4.19-23' de verilmiştir. Kırınım desenlerinde 2212 ve 2223 fazına ait yansımalar birarada görülmektedir. Tavlama şartlarına bağlı olarak şiddet oranları değişmektedir. Belirlenemeyen yansımalar 'x' ile işaretlenmiştir ve yapıda kısmen oluşmuş safsızlıklar bu yansımalara neden olmuş olabilir. Yüksek sıcaklıklarda tavlanan B1 örneğine ait kırınım deseninde büyük oranda 2223 fazına ait yansımalar görülmektedir. Tavlama sıcaklığının ve süresinin artması yapıdaki 2223 fazının oranını artırmaktadır.

Şekil 4.24. de MgO alttaş üzerine hazırlanan B2 örneğinin 1000, 5000 büyütme oranlarında çekilmiş SEM fotoğrafları görülmektedir. Film yüzeyi pürüzlüdür, tanecik sınırlarında ara boşluklar bulunmaktadır. Bunun yanında yüzeyi oldukça düzgün ve yoğun ara bölgeler bulunmaktadır. Tavalama işlemi sırasında malzemenin eritilmesi ara bölgelerde yoğun, düzgün yüzeyli kristal blokların oluşmasına neden olmuş olabilir. Kristal büyümesi sırasında tercihli yönelmenin olmadığı görülmektedir.

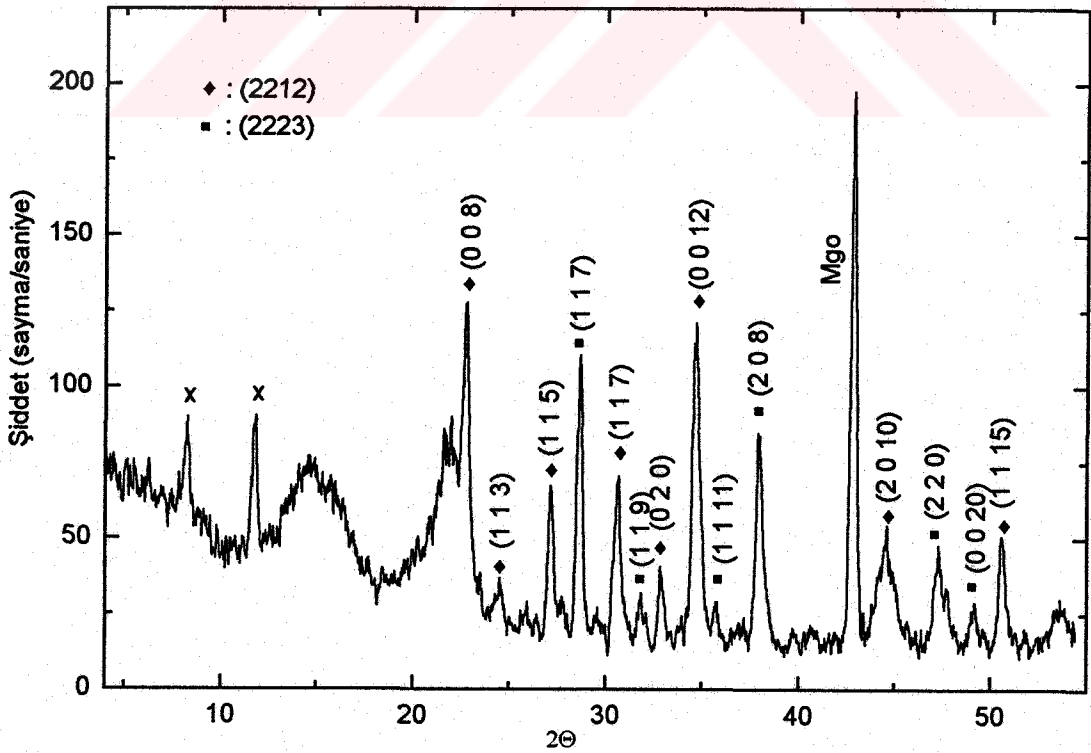
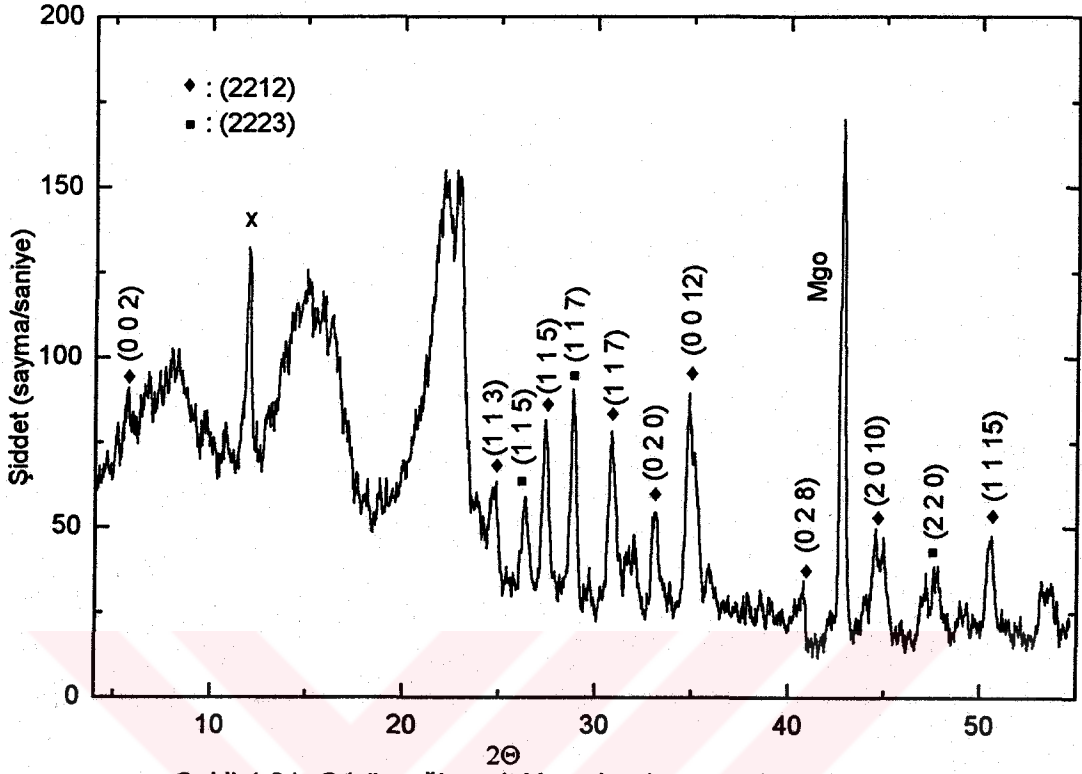
Şekil 4.24. (a)' da düzgün yüzeyli, blok bölgeler içerisine kısmen gömülmüş, sütun şeklinde büyümüş kristaller görülmektedir. Bu yapı daha koyudur. Sütun şeklinde olan bu kristallerin Bi-eksik (Bi-poor) faz olduğu düşünülmektedir (Chen F. H., 1990).

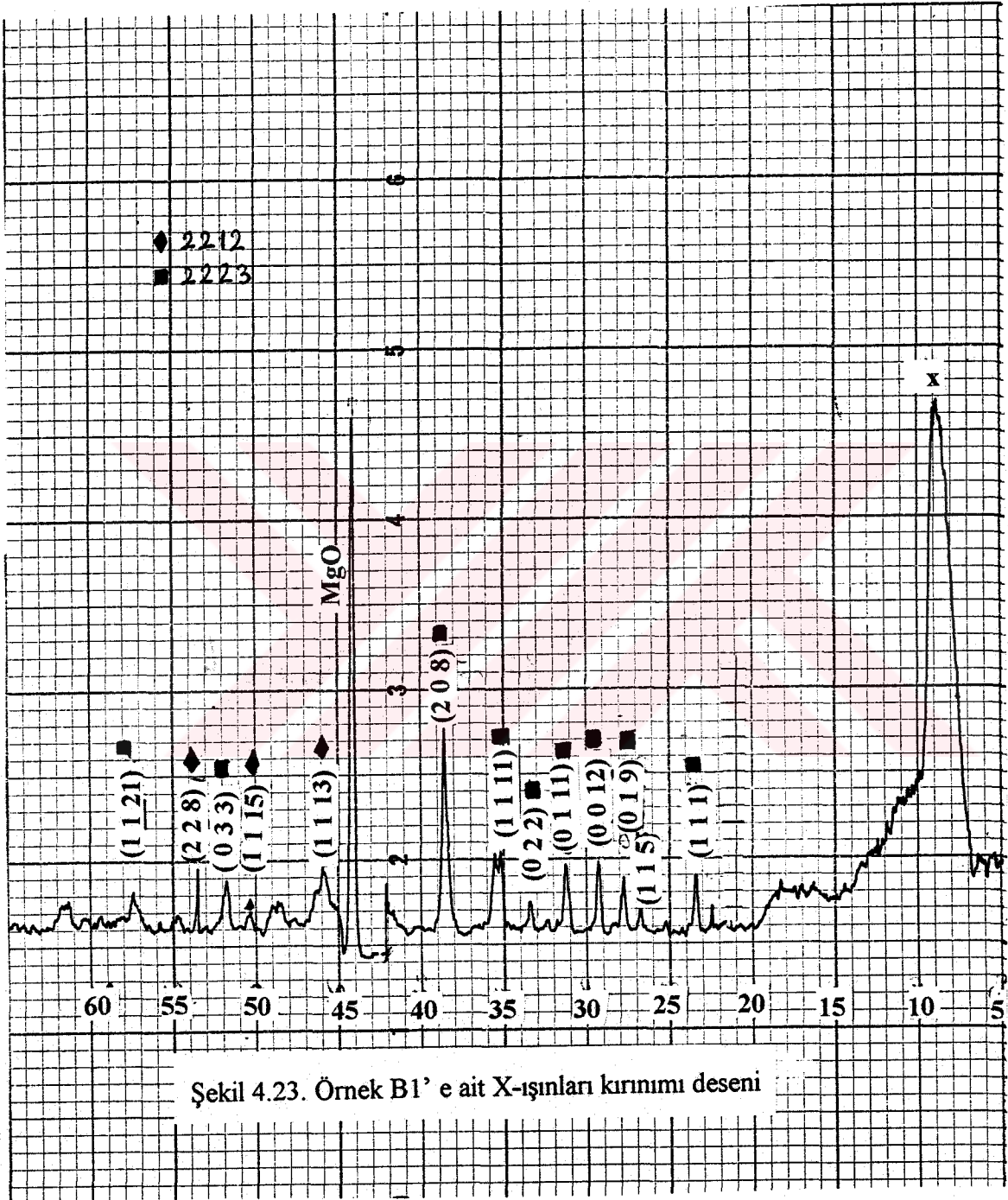


Şekil 4.19. C1 örneğine ait X-ışınları kırınımı deseni



şekil 4.20.K1 örneğine ait X-ışınları kırınımı deseni



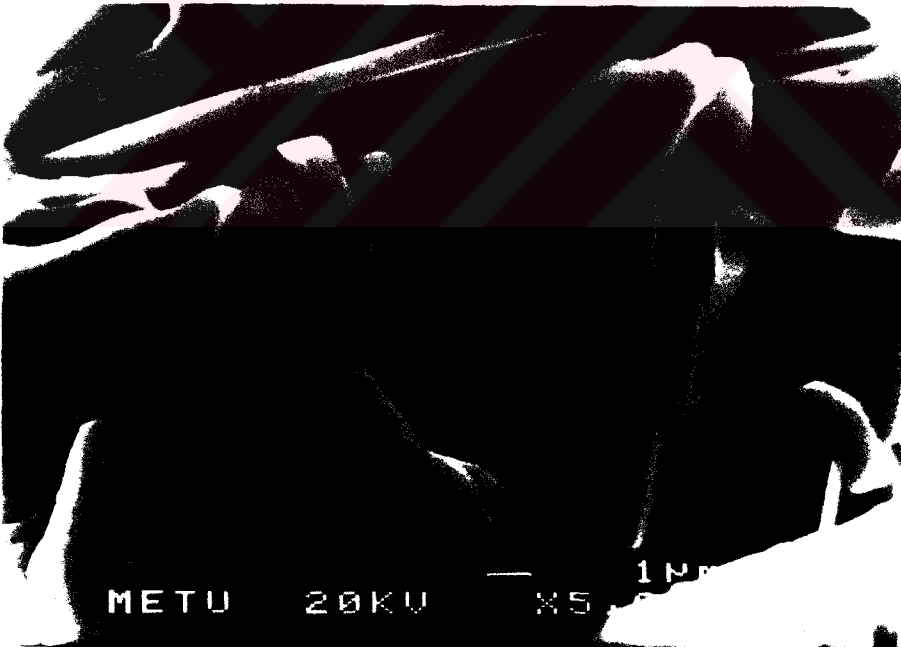


Şekil 4.23. Örnek B1' e ait X-ışınları kırınımı deseni

(a)



(b)



Şekil 4.24. B2 örneğinin a) 1000, b) 5000 büyütme oranlarında çekilmiş SEM fotoğrafları

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada üstüniletken kalın filmlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan ekran baskı yöntemi ile  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$  kalın filmler MgO (100) alttaşlar üzerine hazırlanmıştır. safir alttaş olarak kullanılmış fakat istenilen yoğunlukta ve büyüklükte tanecikler elde edilememiştir. Örneklere  $\sim 850-890$  °C sıcaklık aralığında ısıl işlem uygulandığında safir alttaş ile film arasında, arayüzeyde film yapısında değiştiren etkileşmenin olduğu gözlenmiştir.

Tavlama sıcaklığı ve süresi değiştirilerek hazırlanan örnekler için direnç ölçümleri sıcaklığın fonksiyonu olarak 77-300 K aralığında dört nokta doğru akım yöntemiyle yapılmıştır. Direnç ölçümlerinden  $830-890$  °C sıcaklık aralığında  $\sim 20-25$  saat tavlanan filmlerde metalik davranış gözlenmiştir. Kritik sıcaklıklar 78-100 K aralığında değerler almaktadır. Düşük sıcaklıklarda ( $600$  °C) oksijen akışı altında ısıl işlem uygulanan örneğin en yüksek kritik sıcaklığa sahip olduğu görülmüştür. Ayrıntılı çalışma yapılarak 2223 fazının oluşumu farklı oksijen basıncında incelenmelidir.  $\sim 750-830$  °C sıcaklık aralığında tavlanan filmler yarıiletken davranış göstermektedir. Tavlama sıcaklığı ve süresi istenilen fazın oluşumunda etkilidir.

Hazırlanan örneklerin  $\sim 80$  K' de kritik akım yoğunluğu  $3-4$  A/cm<sup>2</sup> arasında değerler almaktadır. Örneklerin tanecikli yapıda olmaları, stokiyometriden sapma nedeniyle oluşan safsızlıklar kritik akım yoğunluğunu etkilemektedir.  $I_c$ ' nin kritik sıcaklık civarındaki sıcaklığa bağımlılığından tanecikler arası çiftlenimin kısmen yalıtkan eklemlerden oluştuğu ve  $T=0$  K' deki enerji aralığı  $\sim 11$  meV olarak bulunmuştur.

Bi-tabanlı seramik üstüniletkenlerde 2223 fazını kararlı kılmak için yapıya bizmut yerine kısmen kurşun-oksit ilave edilmektedir. Farklı kurşun-oksit' lerin ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )  $110$  K' lik fazın oluşumuna etkisi incelenmiş ve  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  katkılamanın bu yapıyı oluşturmada daha etkili olduğu görülmüştür. Bu konuda daha kesin sonuçlara varabilmek

için, yüksek saflıkta başka kurşun-oksit' lerinde kullanıldığı ayrıntılı çalışmaların yapılması gereklidir.

Hall etkisi ölçümü ile taşıyıcı yoğunluğu, taşıyıcı tipi, iletim mekanizması ve taşıyıcı hareketliliği hakkında bilgiler edinilebilir. Bu doğrultuda kapsamlı deneylerin yapılması gereklidir.



## KAYNAKLAR DİZİNİ

Akduran N., 1995, D. A. Kopartma sisteminin kurulması ve üstüniletken ince filmlerin hazırlanması, H. Ü. Yük. Müh. Tezi

Ambegaokar V. and Baratoff A., (1963), Tunneling Between Superconductors: Phys. Rev. Lett. 10, 11, 104,486,

Balvinder G., Kashyap S. C., Pandya D.K. and ChopraK. L., 1993, Possible Degradation Mechanism of BSCCO Superconductors, Supercond. Sci. Technol 6, 495-506

Bhargava S. C., Sequeria A., Chakrabarty J. S., Rajagapol H., Sinha S. K. and Malik S. K., 1992, Characterization of Lead Free 2212 Phase of Bizmuth & With Tc of 93 K, Solid State Commun., 83, 11, 905-913

Burns G., 1992, High Temperature Superconductivity, Acedemic Press, London, 122

Gogia B. ; Kashyap S. C., Pandya D. K, 1993, Possible Degradation Mechanism of BSCCO Superconductors, Supercond. Sci. Technol. , 6, 495

Horng H. E., Jao J. C., Chen H. C., (1989) Critical Current in Polycrystalline Bi-Ca-Sr-Cu-O Films , Phys. Rev B39, 962

Hoshino K., Takahara H., Fukutomi M., 1988, Preparation of Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O Printed Thick Films on MgO Substrate and Ag Metal Tape, Jpn. J. Appl. Phys 27 , No:7, L1297-L1299

Imao H., Kishida S. and Tokutaka H., 1994, Effect of a Various Pb-Oxides Doping on the Superconductivity of Bi-Sr-Ca-Cu-O Ceramics: Physica C 235-240, 475-476

Kitazawa K., Ishiguro T., 1989, Advances in Superconductivity, Springer-Verlag Tokyo, 247

Kossowsky R., B. Raveau, Wohlleben D. and Patapis S. K., 1991, Physics and Materials Science of High Temperature Superconductors II, NATO ASI Series, E, V.209, 495-509

Lee L. S., Kim Y. H., Park J. H., (1990), Effect of the Critical Current Criteria on the  $I_c$  vs T Relation Near  $T_c$  in Polycrystalline Y-Ba-Cu-O Thin Films, Appl. Phys. Lett. 56(4), 403

Maeda H., Tanaka Y., Fukutami M., Asano T., 1988, A New High Tc Oxide superconductor Without Rear Earth Element, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 27, L209

Marezio M., Challaout C., 1993, A Classification of the Copper Oxide Superconductors and the Relationship Between the Cu Valence and the Superconducting Properties: Materials and Crystallographic Aspects of High Tc Superconductivity, NATO ISA, 378

Michel C., Hervieu M., Borel M. M., Gardin A., Deslandes F., Provost J. and Raveu B., 1987, Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O System: Z. Phys. B-Condensed Matter 68, 421-423

Narlikar A. , 1990, Studies of High Temperature Superconductors 5, 294p. 171-197

Özdaş E., 1992, BiPbSrCaCuO Sisteminde 110 K' lik Fazın Oluşumu ve Fiziksel Özelliklerin Oksijen ile Taşıyıcı Yoğunluğuna Bağlılığı, H. Ü. Doktora Tezi

Poole C. P. , Datta Jr. T. , Farach H. A., 1988, Copper Oxide Superconductors, John Wiley & Sons, 199, 171

Schneck J., Pierre L., Toledano J. C. and Daguet C., 1989, Space Symmetry of the Basic Structure and Incommensurate Modulations in  $(\text{Pb,Bi})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  Superconductor Single Crystals: Phys. Rev. B 39, No.13, 9625

Sheng Z. Z., Kiehl W., Bennet J., El Ali A., Marsh D., Mooney G. D., Arammash F., Smith J., Viar D., Hermann A. M., 1988, New 120 K  $\text{Tl-Ca-Ba-Cu-O}$  Superconductor, Appl. Phys. Lett., 52, 1738

Tarascon J. M., Page Y. Le, McKinnon W. R., Hull G. W., Giroud M. and Hwang D. M., 1988, Crystal Substructure and Physical Properties of the Superconducting Phase  $\text{Bi}_4(\text{Sr,Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$ : Phys. Rev. B 37, No.16 9382-9389

Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y., Chu C.W., 1987, Superconducting at 93 K in a New Mixed-phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure, Phys. Rev. Lett., 58, 908

Yanrong L. , Youmo L. , 1992, The Relationship Among Oxygen Content, Defect Distribution and Superconductivity in BiSrCaCuO Systems, J. of Superconductivity vol 5, no.1. 1

Zhou C. J. , Tao D. L. , and Chen T.G. , 1991, Effect of Oxygen on Superconductivity and Structure of Bi-system superconductor, Physica C, 180, 365

## EK 1

CLS

PRINT TAB(10); "BiPbSrCaCuO - 2223 FAZI Stokiyometri hesabı"

Bi = 208.9806: Sr = 87.62: C = 12.011: O = 15.9994: Pb = 207.19

Cu = 63.546: Ca = 40.08

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2 \* Bi + 3 \* O: SrCO<sub>3</sub> = Sr + C + 3 \* O: CaCO<sub>3</sub> = Ca + C + 3 \* OPbO = Pb + O: PbO<sub>2</sub> = Pb + 2 \* O: Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = 3 \* Pb + 4 \* OCO<sub>2</sub> = C + 2 \* O: CuO = Cu + O:'PRINT "Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>="; Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, "SrCO<sub>3</sub>="; SrCO<sub>3</sub>, "CaCO<sub>3</sub>="; CaCO<sub>3</sub>, "PbO=";

PbO, "CuO="; CuO

PRINT "Bi(2-x)PbxSr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> bağıntısındaki "

PRINT "Pb katkı oranını verin(0-1)";

INPUT x

PRINT "kullanılan kursun oksit türünü verin"

PRINT TAB(10); " PbO ----- (1)"

PRINT TAB(10); " PbO<sub>2</sub> -----(2)"PRINT TAB(10); " Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -----(3)"PRINT TAB(10); " Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -----(4)"

INPUT t

IF t = 1 THEN

q = 1: s = 1

ELSEIF t = 2 THEN

q = 1: s = 2

ELSEIF t = 3 THEN

q = 2: s = 3

ELSE

q = 3: s = 4

END IF

PbO = q \* Pb + s \* O

bpscco = (2 - x) \* Bi + x \* Pb + 2 \* Sr + 2 \* Ca + 3 \* Cu + (10 + (s / q - 1.5) \* x) \* O

PRINT "Pb("; q; ")O("; s; ") olarak hesaplanıyor"

PRINT bpscco, q, s, t

PRINT (1 - .5 \* x); "Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +"; x; "Pb"; q; "O"; s; "+2SrCO<sub>3</sub>+2CaCO<sub>3</sub>+3CuO = Bi"; 2 - x; "Pb"; x; "Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O"; (10 + (s / q - 1.5) \* x); " + 4CO<sub>2</sub>"

```

PRINT "bağıntısı kullanılıyor"
PRINT "Hazırlanacak madde miktarı nedir(gram)";
INPUT m
n = m / bpscco
PRINT TAB(10); n; " mole BPSCCO hazırlanıyor"
MBi2O3 = n * (1 - .5 * x) * Bi2O3
MPbO = n * x * PbO / q
MSrCO3 = n * 2 * SrCO3
MCAACO3 = n * 2 * CaCO3
MCuO = n * 3 * CuO
MCO2 = n * 4 * CO2
PRINT TAB(10); m; "gram BPSCCO(2223) hazırlayabilmek için"
LPRINT TAB(10); m; "gram BPSCCO(2223) hazırlayabilmek için"

PRINT
PRINT TAB(10); "Bi2O3: "; TAB(30); MBi2O3; TAB(50); " gram"
PRINT TAB(10); "Pb"; q; "O"; s; " "; TAB(30); MPbO; TAB(50); " gram"
PRINT TAB(10); "SrCO3: "; TAB(30); MSrCO3; TAB(50); " gram"
PRINT TAB(10); "CaCO3: "; TAB(30); MCAACO3; TAB(50); " gram"
PRINT TAB(10); "CuO: "; TAB(30); MCuO; TAB(50); " gram"
LPRINT TAB(10); "Bi2O3: "; TAB(30); MBi2O3; TAB(50); " gram"
LPRINT TAB(10); "Pb"; q; "O"; s; " "; TAB(30); MPbO; TAB(50); " gram"
LPRINT TAB(10); "SrCO3: "; TAB(30); MSrCO3; TAB(50); " gram"
LPRINT TAB(10); "CaCO3: "; TAB(30); MCAACO3; TAB(50); " gram"
LPRINT TAB(10); "CuO: "; TAB(30); MCuO; TAB(50); " gram"

PRINT
PRINT TAB(10); "toplam madde :"; TAB(30); MBi2O3 + MPbO + MSrCO3 +
MCAACO3 + MCuO; " gram"
PRINT TAB(10); "CO2: "; TAB(30); MCO2; " gram; "

```