

45471

Sevgili
Anneme-Babama
ve
Eşim Benan'a

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$Y_2Ba_3Cu_5O_x$ BİLEŞİĞİNİN SENTEZLENEREK YAPISAL VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

H. İBRAHİM ADIGÜZEL

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

MALATYA

1995

“Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne”

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan.....Prof.Dr.Hikmet.USLU.....

Hikmet USLU

Üye.....Doç.Dr.Bülent.ULUĞ.....

Bülent ULUĞ

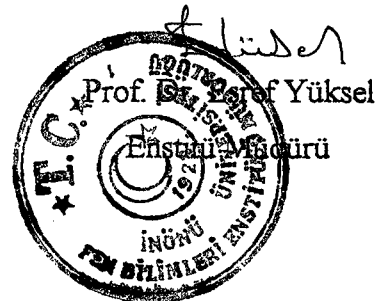
Üye.....Doç.Dr.Rahmi.YAĞBASAN.....

Rahmi YAĞBASAN

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

..11./06/1995



ÖZET

Bu çalışmada, $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ bileşiğinin eldesine yönelik olarak farklı stokiyometri ve şartlarda hazırlanan örneklerin yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

İlk olarak, $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ bileşiğinin eldesine farklı tavlama sıcaklığının (850-1000°C aralığında) etkisi incelenmiştir. Örneklerin yapısal ve elektriksel karakterizasyonları sonucunda karışık faza sahip oldukları ve reaksiyonların $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ + safsızlıklar şeklinde ilerlemeyi tercih ettiği görülmüştür. DTA verileri ve SEM incelemeleri, 980°C ve üzerindeki tavlama sıcaklıklarında örneklerde erimenin oluştuğunu, 950°C'in altındaki tavlama sıcaklıklarının ise reaksiyonun herhangi bir oluşuma yönelimi için yetersiz olduğunu göstermiştir.

İkinci olarak, 12 farklı stokiyometride hazırlanan örneklerin özellikleri incelenerek stokiyometri etkisi araştırılmıştır. Direnç ölçümleri, tüm örneklerin sıfır direnç durumunun 90K'de gerçekleştiğini, $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$, $Y_2Ba_3Cu_6O_x$, $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneklerinde ise sırası ile 143K, 142K ve 110K'de termal çevrime dayanıksız direnç geçişlerinin olduğunu göstermiştir. Bazı örneklerin EDAX incelemelerinde $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ stokiyometrisi belirlenmiştir.

Son olarak, termal özellikleri birbirine yakın olan fazlar, DTA/TGA verilerinin ayrıntılı incelenmesi ile edinilen bilgiler ışığında örnekler hazırlanarak ayrılmaya çalışılmıştır.

Örneklerin DTA sonuçları, 950-970°C aralığında görülen endotermik piklerin bazılarının iki veya daha fazla karakteristik pikin iç içe geçmesinden oluştuğunu veya simetrik olmayan bir yapılaşmaya sahip olduğunu göstermiştir. Karakteristik piklerin görüldüğü veya simetrisinin bozulduğu sıcaklık aralıkları düşük(0.1°C/dak.), diğer sıcaklık bölgeleri ise yüksek(20°C/dak.) soğuma hızıyla geçilerek örnekler hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneklerinde geniş bir sıcaklık aralığında(130-204K) anormal direnç geçişleri gözlenmiştir. Termal çevrime dayanıksız bu geçişler 5-10mA'den büyük akımlar için gözlenememiştir. Direnç anormallikleri gösteren örneklerin EDAX analizlerinde

$Y_2Ba_3Cu_5O_x$ stokiyometrisinin görülme sıklığı artmış bununla birlikte, $YBaCu_2O_x$ stokiyometrisi belirlenmiştir. Bu örneklerin IR spektrumlarının Gaussian pik analizleri de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 ve CuO 'in pik analizlerinde görülemeyen $483cm^{-1}$, $540cm^{-1}$, $642cm^{-1}$, $645cm^{-1}$ ve $690cm^{-1}$ dalga sayılarında pikler göstermiştir.

Sonuç olarak, bu veriler yapı içerisinde flamentar akım yolları boyunca düşük termal kararlılığa sahip bir oluşumun varlığını göstermektedir.

ABSTRACT

In this work, structural and electrical properties of samples, which were prepared at different stoichiometries and conditions in order to obtain $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ compounds, were investigated.

Firstly, the effect of different annealing temperature (between 850-1000°C) in obtaining the $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ compound was investigated. It has been understood that the samples were mixed phase and the reactions preferred to take a route as $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ + impurities. DTA data and SEM investigations indicated that melting has occurred for the annealing temperatures above 980°C and annealing temperatures lower than 980°C have been found to be insufficient for the formation of the desired reactions.

Secondly, the effect of stoichiometry was investigated on the samples prepared at 12 different stoichiometries. Resistance measurements show that the zero resistance state of all samples has been reached at 90K, though the samples $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$, $Y_2Ba_3Cu_6O_x$, $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$, showed thermally unstable resistance transition at 143K, 142K and 110K respectively. $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ stoichiometry was rarely determined in EDAX inspection of the samples.

Finally, the phases with close thermodynamic properties tried to be dominated within the samples by heat-treating the samples as suggested by their DTA/TGA data.

DTA results of the samples showed that some of the endothermic peaks around 950-970°C have a asymmetric structure consisting of two or more overlapped peaks. Samples were prepared by employing a slow cooling rate (0.1°C/min.) within the temperature range in which the characteristic peaks and asymmetric structure have been observed. Outside the above temperature range a cooling rate of 20°C/min. was utilized. Sample having the nominal composition of $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ prepared as desired above showed anomalous resistance transition within a wide temperature range of 130-204K. These transitions were all found to be unstable under thermal cycling and were not

observe at measuring currents higher than 5-10mA. $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ stoichiometry was appeared frequently in the EDAX inspection of the samples showing resistance anomalies. Some unidentified peaks at 483cm^{-1} , 540cm^{-1} , 642cm^{-1} , 645cm^{-1} , and 690cm^{-1} were appeared after the Gaussian peak analysis were employed to the IR spectra of the samples. Results indicate the existence of a structural formation with a low thermal stability along the elementary current paths within the structure.



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde çok değerli yardımları ve sürekli desteği için tez yöneticisi Sayın Hocam Doç. Dr. Bülent Uluğ'a,

DTA/TGA ve SEM ölçümlerinin bir kısmının alınmasında yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Ertuğrul Arpaç'a ve TÜBİTAK/GEBZE Malzeme Birimi elemanlarına,

DTA/TGA ölçümlerinin bir kısmının alınmasında yardımcı olan Çimento Sanayi elemanlarına ve

SEM ölçümlerinin bir kısmının alınmasında yardımcı olan ODTÜ Metalurji Bölümü elemanlarına en içten teşekkürlerimi sunarım.

<u>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</u>	<i>Sayfa</i>
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	4
2.1. Üstüniletkenliğin Tanımı	4
2.2. Üstüniletkenliğin Tarihçesi	5
2.3. Üstüniletkenliğin Deneysel Gösterimleri	8
2.3.1. Sıfır direnç özelliği	8
2.3.2. Mükemmel diamagnetizm özelliği	9
2.4. Üstüniletken Türleri ve Özellikleri	10
2.4.1. I. Tip üstüniletkenler	11
2.4.2. II. Tip üstüniletkenler	12
2.4.3. Tünelleme ve Josepshon olayı	14
2.5. Teorik Gelişmeler	17
3. YÜKSEK SICAKLIK ÜSTÜNİLETKEN SİSTEMLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	22
3.1. Seramik Üstüniletkenlerin Kristal Yapıları	22
3.1.1. $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ sistemlerinin kristal yapıları	23
3.1.2. Y-Ba-Cu-O sistemlerinin kristal yapıları	26
3.1.2.1. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'in kristal yapısı	27
3.1.2.2. $YBa_2Cu_4O_8$ 'in kristal yapısı	32
3.1.2.3. $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-x}$ 'in kristal yapısı	34
3.1.3. Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemlerinin kristal yapıları	36
3.1.4. Ta-Ba-Ca-Cu-O sistemlerinin kristal yapıları	38
3.2. Yüksek Sıcaklık Seramik Üstüniletkenlerde Direncin Sıcaklığa Bağımlılığı	40

3.3. YBCO Sisteminin İnfrared Özellikleri	42
3.4. Yüksek Sıcaklık Seramik Üstüniletken Hazırlama Yöntemleri	45
3.4.1. Katı hal reaksiyon yöntemi	46
3.4.2. Çözelti-jel yöntemi	47
3.4.3. Cam seramik yöntemi	47
3.4.4. İnce filim hazırlama yöntemleri	48
3.4.5. Kalın filim hazırlama yöntemleri	49
3.5. YBCO Üstüniletken Bileşiklerin Reaksiyon Kinetiği	49
3.6. Tanecikli Yapının Üstüniletkenliğe Etkisi	51
4. DENEYSEL YÖNTEMLER	53
4.1. Örneklerin Hazırlanması	53
4.2. Direnç Ölçümleri	55
4.3. IR Soğurma Ölçümleri	58
4.4. X-Işınları Toz Kırınım Ölçümleri	59
4.5. DTA/TGA Ölçümleri	60
4.6. SEM-EDAX Analizleri	61
4.7. Oksijen Miktarının Belirlenmesi	61
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI	65
5.1. Tavlama Sıcaklığının $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ Eldesine Etkisi	65
5.2. Farklı Stokiyometrilere Sahip Örneklerin İncelenmesi	74
5.2.1. Deneysel sonuçlar	76
5.2.2. Sonuçların tartışılması	90
5.3. DTA/TGA Verilerine Göre Isıl İşlem Uygulanan Örneklerin İncelenmesi	91
5.3.1. Deneysel sonuçlar	92

5.3.2. Sonuçların tartişılması	116
6. SONUÇ	115
7. EK	121
8. KAYNAKLAR	124



SEKİLLER DİZİNİ**Sayfa**

- Şekil 1.1.** a) $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'in kristal yapısı b) $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ bileşiğinin önerilen kristal yapısı. 2
- Şekil 2.1.** Üstüniletken bileşiklerin ve kritik sıcaklıklarının zamanla değişimi 6
- Şekil 2.2.** Uygulanan sabit bir magnetik alanda küresel bir üstüniletkendeki Meissner etkisi a) $T > T_c$ b) $T < T_c$ için 9
- Şekil 2.3.** I. tip üstüniletkenlerin a) Magnetizasyonunun, b) İç magnetik alanının uygulanan magnetik alanla değişimi. 11
- Şekil 2.4.** II. tip üstüniletkenlerin, a) Magnetizasyonunun, b) İç magnetik alanının, uygulanan magnetik alanla değişimi. 13
- Şekil 2.5.** a) Girme derinliğine eşit kalınlıktaki filimin içerisine magnetik alanın (B) girişi, b) Vortex durumunda, homojen yığın yapı içerisine magnetik alanın girişi (Burada üstüniletken bölgeler λ ile karşılaştırılabilir inceliktedir). 14
- Şekil 2.6.** a) Josephson eklemi, b) Bir tünel eklemi için I-V karakteristiği. 15
- Şekil 2.7.** a) Elektronun pozitif iyonlar tarafından örtülmesi, b) Elektron-elektron etkileşimi ile q dalga vektörlü bir fononun yayılması. 19
- Şekil 2.8.** Üstüniletkenler için enerji durum yoğunluğunun enerji bağımlılığı 20
- Şekil 3.1.** $BaTiO_3$ bileşiğinin a) kübik, b) Tetragonal, c) ortorombik perovskit yapısı 23
- Şekil 3.2.** La_2CuO_{4-y} bileşiğinin kristal yapısı. 24
- Şekil 3.3.** $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$ bileşiğinin kristal yapısı. 25
- Şekil 3.4.** $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'in, a) Ortorombik b) Tetragonal kristal yapısı. 27
- Şekil 3.5.** $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinin kristal yapısı. 30

Şekil 3.6. $YBa_2Cu_4O_8$ bileşiğinin kristal yapısı.	33
Şekil 3.7. $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-x}$ bileşiğinin kristal yapısı.	35
Şekil 3.8. BSCCO sisteminin kristal yapıları.	37
Şekil 3.9. TBCCO sisteminin kristal yapıları.	39
Şekil 3.10. Üstüniletkenin öz direncinin sıcaklıkla değişimi. T_{c0} sıfır direnç durumunun gözlemlendiği sıcaklık, T_{cb} direncin düşmeye başladığı sıcaklık, ΔT ise geçiş bölgesi genişliğidir.	42
Şekil 3.11. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinde Cu-O infrared titreşim frekanslarının oksijen miktarı x ile değişimi.	44
Şekil 3.12. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinde görülen safsızlıkların $400-800cm^{-1}$ aralığındaki IR spektrumları.	45
Şekil 3.13. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinin sentezi süresince $BaCO_3$ 'ün Y_2O_3 ve CuO ile reaksiyona girme kesrinin sıcaklık ve zamanla değişimi.	51
Şekil 4.1. Örneklerin a) Sinterleme, b) Tavlama sıcaklık profilleri.	54
Şekil 4.2. Örneklerin ısı işlemlerinin gerçekleştirildiği tüp fırın ve sistemi	55
Şekil 4.3. Fırın sıcaklığının, sıcaklık eksenini boyunca değişimi.	55
Şekil 4.4. Direnç ölçüm sisteminin şematik gösterimi.	56
Şekil 5.1. $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.	66
Şekil 5.2. Farklı sıcaklıklarda tavlanan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneklerinin SEM fotoğrafları a) $950^\circ C$ b) $960^\circ C$ c) $980^\circ C$ d) $1000^\circ C$.	67
Şekil 5.3. Farklı sıcaklıklarda tavlanan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneklerinin direnç eğrileri.	68
Şekil 5.4. Farklı sıcaklıklarda tavlanan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneklerinin x- ışınları kırınım desenleri.	70
Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda tavlanan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneklerinin IR spektrumları.	71

Şekil 5.6. 960°C'da tavlanan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneğinin SEM fotoğrafları	
a) Genel görünüm b,c) Faz bölgeleri.	73
Şekil 5.7. a) Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve CuO 'in üçlü faz diagramı	75
Şekil 5.8. Farklı yitrium oranına sahip örneklerin direnç-sıcaklık eğrileri.	77
Şekil 5.9. Farklı baryum oranına sahip örneklerin direnç-sıcaklık eğrileri.	78
Şekil 5.10. Farklı bakır oranına sahip örneklerin direnç-sıcaklık eğrileri.	79
Şekil 5.11. Gümüş bağlantılardan kaynaklanan direnç anormallikleri.	80
Şekil 5.12. Farklı yitrium oranlarına sahip örneklerin x-ışınları kırınım desenleri.	81
Şekil 5.13. Farklı baryum oranlarına sahip örneklerin x-ışınları kırınım desenleri.	81
Şekil 5.14. Farklı bakır oranlarına sahip örneklerin x-ışınları kırınım desenleri.	82
Şekil 5.15. Farklı yitrium oranına sahip örneklerin IR spektrumları.	83
Şekil 5.16. Farklı baryum oranına sahip örneklerin IR spektrumları.	84
Şekil 5.17. Farklı bakır oranına sahip örneklerin IR spektrumları.	85
Şekil 5.18. Farklı yitrium oranına sahip örneklerin SEM fotoğrafları.	86
Şekil 5.19. Farklı baryum oranına sahip örneklerin SEM fotoğrafları.	87
Şekil 5.20. Farklı bakır oranına sahip örneklerin SEM fotoğrafları.	88
Şekil 5.21. $Y_{2.14}Ba_3Cu_5O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.	93
Şekil 5.22. $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.	93
Şekil 5.23. $Y_2Ba_3Cu_{4.5}O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.	94
Şekil 5.25. $Y_2Ba_{3.33}Cu_5O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.	94
Şekil 5.25. $Y_2Ba_3Cu_{5.4}O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.	95
Şekil 5.26. $Y_{1.66}Ba_3Cu_5O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.	95
Şekil 5.27. $Y_{2.33}Ba_3Cu_5O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.	96
Şekil 5.28. $Y_2Ba_{2.85}Cu_5O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.	96
Şekil 5.29. $Y_2Ba_3Cu_{4.66}O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.	97

Şekil 5.30. $Y_2Ba_{2.77}Cu_{4.5}O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.	97
Şekil 5.31. Çizelge 5.4’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri.	100
Şekil 5.32. Çizelge 5.4’de soğuma koşulları verilen $Y_{2.14}Ba_3Cu_5O_x$ örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri.	101
Şekil 5.33. Çizelge 5.4’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri.	102
Şekil 5.34. Çizelge 5.4’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_{3.33}Cu_5O_x$ örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri.	103
Şekil 5.35. Çizelge 5.4’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri.	104
Şekil 5.36. Çizelge 5.4’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_3Cu_{5.4}O_x$ örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri.	105
Şekil 5.37. DTA/TGA bilgilerine göre hazırlanmış $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneklerinin x-ışınları desenleri.	106
Şekil 5.38. Bölüm 5.2.’de incelenen ve anormal direnç geçişi gösteren $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneğinin IR spektrumunun Gaussian pik analiz sonucu.	107
Şekil 5.39. Çizelge 5.4’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ -B örneğinin IR spektrumunun Gaussian pik analiz sonucu.	108
Şekil 5.40. Çizelge 5.4’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ -C örneğinin IR spektrumunun Gaussian pik analiz sonucu.	109
Şekil 5.41. Çizelge 5.4’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ -D örneğinin IR spektrumunun Gaussian pik analiz sonucu.	110

- Şekil 5.42.** Bölüm 5.2.'de incelenen ve anormal direnç geçişi gösteren $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ örneğinin IR spektrumunun Gaussian pik analiz sonucu 111
- Şekil 5.43.** Bölüm 5.2'de incelenen ve anormal direnç geçişi gösteren $Y_2Ba_3Cu_6O_x$ örneğinin IR spektrumunun Gaussian pik analiz sonucu. 112
- Şekil 5.44.** DTA/TGA bilgilerine göre hazırlanmış ve direnç anormallikleri gösteren $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneklerinin SEM fotoğrafları. 114



ÇİZELGELER DİZİNİ**Sayfa**

Çizelge 2.1. Bazı yüksek sıcaklık seramik üstüniletkenleri ve kritik sıcaklıkları.	7
Çizelge 3.1. Ortorombik $YBa_2Cu_3O_7$ bileşiğindeki atomik konumlar ve atomların birim hücredeki sayıları.	28
Çizelge 3.2. Tetragonal $YBa_2Cu_3O_6$ bileşiğindeki atomik konumlar ve atomların birim hücredeki sayıları.	29
Çizelge 3.3 $YBa_2Cu_4O_8$ bileşiğindeki atomik konumlar ve işgal edilme olasılıkları.	34
Çizelge 3.4. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'in sentezlenmesi süresince oluşan reaksiyon ürünleri ve oluşum sıcaklıkları.	50
Çizelge 5.1. YBCO sisteminde yaygın olarak gözlenen safsızlıkların en kuvvetli 6 kırınım piklerinin 2θ değerleri ve relatif şiddetleri.	69
Çizelge 5.2. Şekil 5.6'da işaretlenmiş bölgelerin EDAX sonuçları.	72
Çizelge 5.3. Üçlü faz diagramından belirlenen örnekler.	75
Çizelge 5.4. Şekil 5.18-Şekil 20'deki $Y_{2.14}Ba_3Cu_5O_x$, $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ ve $Y_2Ba_3Cu_{4.5}O_x$ bileşiklerinin işaretlenmiş bölgelerinin EDAX sonuçları.	90
Çizelge 5.5. DTA/TGA bilgilerine göre hazırlanan örneklerin soğuma koşulları.	98
Çizelge 5.6. Direnç anormallikleri gösteren örneklerin IR spektrumlarının Gaussian analiz sonuçları.	113
Çizelge 5.7. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 ve CuO 'in IR spektrumlarının Gaussian analiz sonuçları.	113
Çizelge 5.8. Şekil 5.44'de işaretlenmiş bölgelerinin EDAX sonuçları.	90

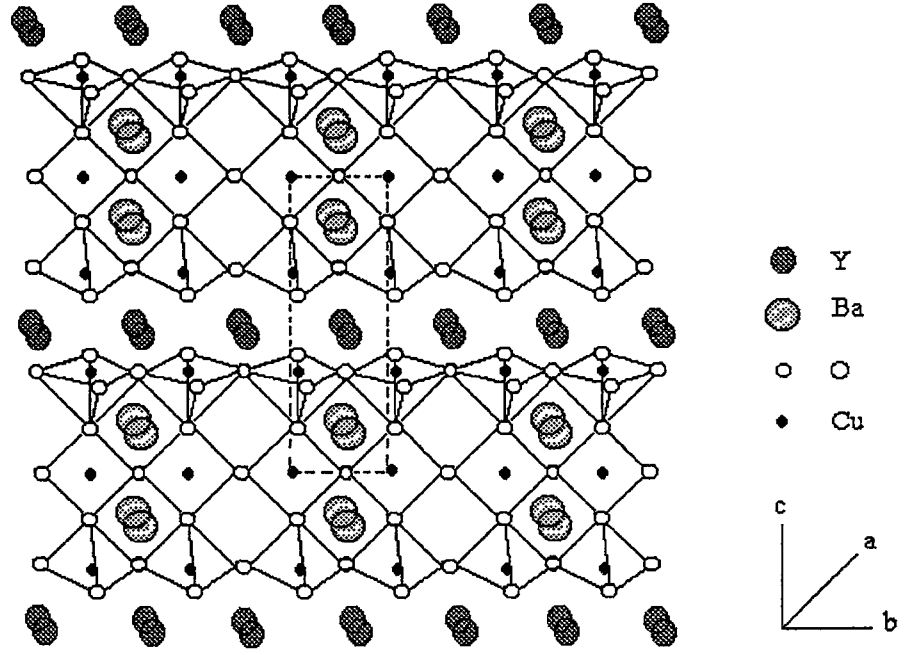
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

T_c	Üstüniletkenliğe geçiş sıcaklığı (kritik sıcaklık)
B_c	Kritik magnetik alan
$YBCO$	Yttrium bazlı üstüniletkenler
$BSCCO$	Bizmut bazlı üstüniletkenler
$TBCCO$	Talyum bazlı üstüniletkenler
J_c	Kritik akım yoğunluğu
$J_{c\perp}$	c-örgü parametresine dik yöndeki kritik akım yoğunluğu
$J_{c\parallel}$	c-örgü parametresine paralel yöndeki kritik akım yoğunluğu
$H_{c\perp}$	c-örgü parametresine dik yöndeki kritik magnetik alan
$H_{c\parallel}$	c-örgü parametresine paralel yöndeki kritik magnetik alan
T_{cb}	Üstüniletkenliğe geçişin başladığı sıcaklık
T_{c0}	Sıfır direnç durumunun gözleendiği sıcaklık
ΔT_c	Geçiş bölgesi genişliği
IR	İnfrared
TGA	Thermo Gravimetric Analysis
DTA	Differential Thermal Analysis
SEM	Scanning Electron Microscope
$EDAX$	Energy Dispersive Analysis of X-ray

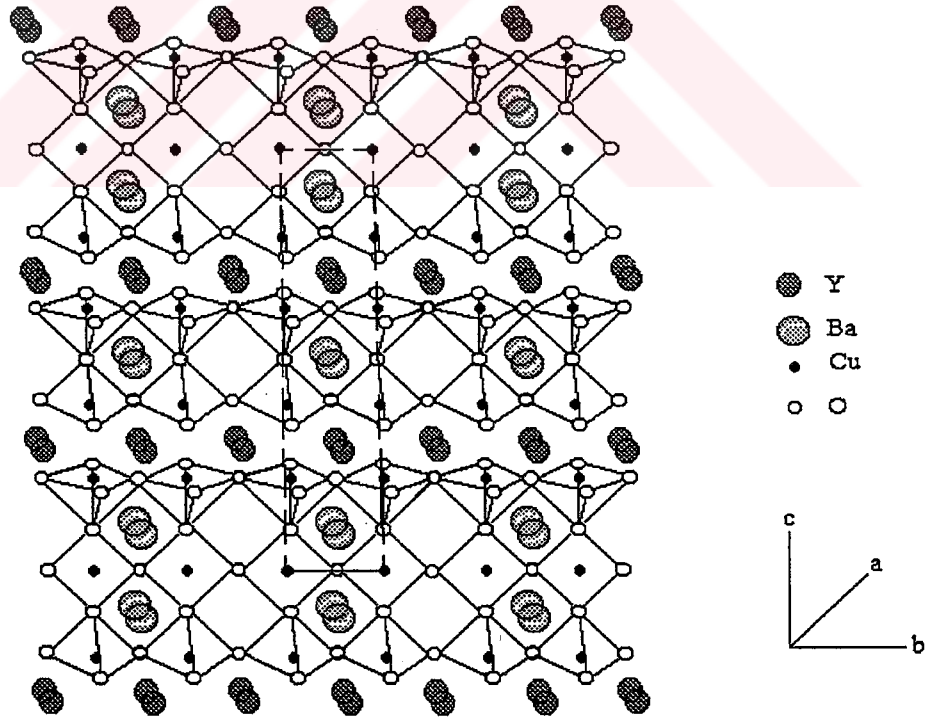
1. GİRİŞ

Bednorz ve Müller'in[1] 1986 yılında La-Ba-Cu-O sisteminde üstüniletkenliği keşfinden sonra, Wu ve arkadaşları[2] 1987 yılında Y-Ba-Cu-O sisteminde üstüniletkenliği bulmuşlardır. 1988 yılında ise Bi-Sr-Ca-Cu-O[3] ve Tl-Ba-Ca-Cu-O[4] sistemlerinin sırası ile $\sim 110\text{K}$ ve $\sim 125\text{K}$ 'de üstüniletkenlik gösterdikleri belirlenmiştir. Bu gelişmeler katı hal fiziğinde ve teknolojiye yeni gelişmelere neden olurken, üstüniletkenliğe neden olan olayların belirlenmesi gibi önemli bir problemi de beraberinde getirmiştir.

Üstüniletkenlik mekanizmasının anlaşılabilmesi için üstüniletkenlik gösteren maddelerin kristal yapılarının bilinmesi oldukça önemlidir. Kristal yapı ile üstüniletkenlik arasındaki ilişki ilk olarak $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 'in kristal yapısının belirlenmesi ile kurulabilmiştir. $\sim 90\text{K}$ kritik sıcaklığa sahip ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 'in yapısı, b-örgü parametresi boyunca uzanan bir boyutlu Cu-O zincirleri ile iki boyutlu Cu-O düzlemlerinin ard arda tekrarlanmaları sonucu oluşmaktadır(Şekil 1.1a). Üstüniletkenlik gösteren başka Y-Ba-Cu-O bileşiklerinin de olmasına rağmen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ yapı içerisinde diğer Y-Ba-Cu-O bileşikleri bulunmaksızın kolayca elde edilebilmektedir. Bi-Sr-Ca-Cu-O ve Tl-Ba-Ca-Cu-O sistemlerinde ise farklı stokiyo-metrikler, farklı c-örgü parametrelerine ve farklı sayıda Cu-O düzlemlerine sahip fazların yapı içerisinde bir arada bulunduğu belirlenmiştir. Artan Cu-O düzlem sayısı ile de kritik sıcaklığın arttığı gözlenmiştir. Aralarındaki birtakım farklılıklara rağmen yüksek sıcaklık üstüniletkenler birçok ortak özelliklere de sahiptirler. Örneğin, birim hücredeki oksijen boşluklarından dolayı bozunmuş perovskit yapıda kristallenmekte, ortorombik veya tetragonal kristal simetrisi göstermekte, birim hücrelerindeki oksijen miktarına bağlı olarak +1 ve +3 arasında değişen bakır değerliklerine sahip olabilmekte, kristalografik doğrultular arasında yapısal ve elektronik olarak kuvvetli bir anizotropi göstermekte ve sayısı üstüniletken sistemine göre değişmekle birlikte hepsinde Cu-O düzlemi bulunmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 1.1. a) $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinin kristal yapısı, b) $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ bileşiğinin önerilen kristal yapısı. [5].

Y-Ba-Cu-O bileşiklerinden $YBa_2Cu_4O_8$ 'in kristal yapısı, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ birimine b boyunca b/2 kadar kaymış bir Cu-O zincirinin ilave edilmesiyle, $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-x}$ ise ard arda gelmiş iki $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ birimine bir Cu-O zincirinin ilave edilmesiyle elde edilebilmektedir. $YBa_2Cu_4O_8$ ve $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-x}$ bileşiklerinin $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'den farklı birim hücre boyutlarına ve farklı sayıda Cu-O zincirine sahip oluşu Bi-Sr-Ca-Cu-O ve Tl-Ba-Ca-Cu-O sistemlerinde olduğu gibi farklı sayıda Cu-O düzlemlerine sahip bileşiklerin elde edilebileceği olasılığını akla getirmiştir.

İlk olarak 1990 yılında, iki çift Cu-O düzlemine sahip olduğu düşünülen $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ bileşiği Cava[5] tarafından önerilmiş fakat bugüne kadar yapılan çalışmalarda elde edilememiştir. $Y_nBa_{n+1}Cu_{2n+1}O_x$ genel formülünden n=2 için elde edilen $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ 'in yapısı, ard arda gelen iki $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ biriminden bir Cu-O zincirinin çıkarılması ile elde edilebilmektedir(Şekil 1.1b). Aynı genel formülden n=5 için bulunan ve elde edildiği ileri sürülen[6,7] $Y_5Ba_6Cu_{11}O_y$ 'nin yapısının da benzer yolla elde edilebilebileceği düşünülebilir. Genel formülden farklı n değerleri için bulunacak bileşiklerde farklı sayıda Cu-O düzlemlerinin oluşu, Cu-O düzlemlerinin üstüniletkenliğe etkisinin aydınlatılabilmesi açısından ayrı bir öneme sahip olacaktır.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sisteminin birçok fiziksel özelliğinde gözlenen[8-12] yüksek sıcaklık anormallikleri ile $Y_5Ba_6Cu_{11}O_y$ bileşiğinde geniş bir sıcaklık aralığında gözlenen(>90K)[6,7] anormal direnç geçişleri, yapı içerisinde yeni faz veya fazların $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ile beraber bulunduğunu ve Tl-Ba-Ca-Cu-O ve Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemleri gibi kritik sıcaklıklarının artan Cu-O düzlem sayısı ile değişebileceğini düşündürmektedir.

Bu çalışmada $Y_nBa_{n+1}Cu_{2n+1}O_x$ genel formülünden n=2 için elde edilen ve $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (n=1) ile $Y_5Ba_6Cu_{11}O_y$ (n=5) arasında bir faz olan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ bileşiği sentezlenerek elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Üstüniletkenliğin Tanımı

Katıların düşük sıcaklıklarda gösterdiği ilginç özelliklerinden biri, önceleri metal, alaşım ve geçiş metallere daha sonra seramik oksitlerde gözlenen ve maddeden maddeye değişen bir kritik sıcaklıkta direncin tamamen sıfıra düşmesidir. Bu olay üstüniletkenlik olarak adlandırılır.

Kritik sıcaklığın(T_c) üzerinde direnç küçük ve sonludur. Kritik sıcaklığa gelindiğinde ise, direnç ani bir düşüş göstermektedir. Direncin sıfıra gittiği bu sıcaklığa geçiş sıcaklığı denilmektedir. Metal-üstüniletkenlik geçişi tersinir özelliğe sahiptir.

Üstüniletkenliğe geçiş saf metallere keskin olmakla birlikte alaşım, geçiş metalleri ve oksit üstüniletkenlerde belirli bir sıcaklık aralığına sahiptir. Geçiş aralığı saf metallere $<10^{-5}K$, geçiş metallere ve alaşımlarda $\sim 0.1K$, seramik oksitlerde ise $\geq 1K$ 'lik bir genişliğe sahiptir.

Üstüniletkenler, magnetik olarak da ilginç özelliklere sahiptirler. Bunlardan en önemlisi mükemmel diamagnetizm olarak adlandırılan magnetik alan dışlama özelliğidir. Bu özellik, 1933'de Meissner ve Ochsenfeld tarafından bulunmuştur[13]. Kritik sıcaklığın altında üstüniletken maddeye magnetik alan uygulandığında magnetik alanın belirli bir değerinden (kritik magnetik alan) sonra üstüniletkenlik ortadan kalkmaktadır. Kritik magnetik alan değeri(B_c) sıcaklığa ve maddeye bağlıdır. $T=0K$ 'de $B_c(0) \neq 0$ değerini alırken, kritik sıcaklıkta $B_c(B_c < B_c(0))$ değerini almaktadır. Kritik bir akımdan daha büyük akım da üstüniletkenliği bozmaktadır. Bu kritik akımın, ya da daha uygun bir ifadeyle, kritik akım

yoğunluğunun değeri sıcaklıkla, uygulanan magnetik alanın şiddeti ile ve üstüniletkenin yapıldığı maddenin cinsi ile değişmektedir.

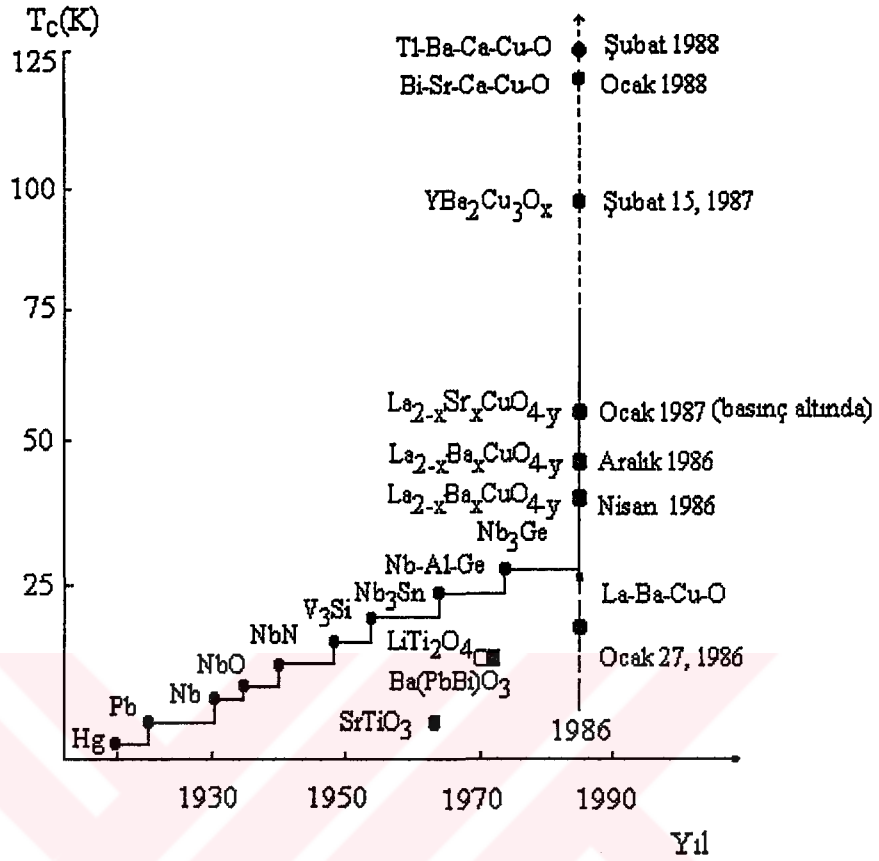
2.2. Üstüniletkenliğin Tarihçesi

Üstüniletkenlik, ilk olarak Heike Kamerling Onnes'in 1908'de Leiden(Hollanda)'de düşük sıcaklıklarda metallerin elektriksel iletkenlikleri ile ilgili yaptığı deneyler sırasında gözlenmiştir. Kamerling Onnes'in çalışmaya başladıktan 3 yıl sonra 1911 yılında üstüniletkenliği gözlediği ilk madde 4.15K'de kritik sıcaklığa sahip civa olmuştur[14]. 1930 yılına kadar yapılan araştırmalarda 29 elementin üstüniletkenlik gösterdiği gözlenmiştir. En son keşfedilen ve en yüksek kritik sıcaklığa sahip üstüniletken element Nb olmuştur(Şekil 2.1).

Metallerden sonra geçiş metalleri ve alaşımlar üzerine çalışmalar yoğunlaşmış ve çok sayıda üstüniletken madde bulunmuştur. Bunlardan en yüksek kritik sıcaklığa sahip olanı 23.2K ile A15 bileşiği olarak adlandırılan A_3B yapısındaki Nb_3Ge 'dir.

Daha sonra, çalışmalar oksitler üzerinde yoğunlaşmış ve ilk olarak $SrTiO_3$ ve $LaAlO_3$ perovskit yapıya sahip kristaller üzerinde çalışılmıştır[15]. Nb katkılı $SrTiO_3$ üzerinde yapılan çalışmalarda kritik sıcaklık 0.7K olarak gözlenmiştir[16]. $Li_{1-x}Ti_{2-x}O$ üzerine yapılan çalışmalar, bu sistemin karışık faz olduğunu ve bu sistemde gözlenen en yüksek kritik sıcaklığın 13.7K olduğunu göstermiştir[17]. $BaPb_{1-x}BiO_3$ peroskit bileşiği de 13K'de geçiş göstermiştir[18].

Oksit üstüniletkenler üzerine olan bu araştırmalar 1986 yılında J.G. Bednorz ve K.A. Müller'in Zürih'deki IBM Laboratuvarında La-Ba-Cu-O sisteminde 30K'de üstüniletkenliği buluşuna kadar devam etmiştir[1]. Böylece, yüksek sıcaklık üstüniletkenlik üzerine çalışmalar J.G. Bednorz ve K.A. Müller'in "Possible High T_c Superconductivity in Ba-La-Cu-O System" isimli makalesi ile başlamıştır. Bu



Şekil 2.1. Üstüniletken bileşiklerin ve kritik sıcaklıklarının zamanla değişimi[19].

çalışmaları sırasında direnç 30K'de düşmeye başlamış, sıfır direnç durumu ise 11K'de gözlenmiştir. Bednorz ve Müller bu çalışmalarlarıyla 1987 Nobel Fizik ödülünü kazanmışlardır.

J.G. Bednorz ve K.A. Müller'in çalışmalarının yayınlanmasından birkaç ay sonra La-Sr-Cu-O sisteminde geçiş sıcaklığının uygulanan hidrostatik basınç ile 52K'e yükseldiği gözlenmiştir[20]. Bunun üzerine, La-Sr-Cu-O sistemine basınç uygulama yerine La⁺³ 'den daha küçük iyonik yarıçapa sahip toprak alkali Yttrium kullanarak iç basınç oluşturma yoluna gidilmiş ve birtakım değişiklikler sonucu YBa₂Cu₃O_{7-x}(YBCO) sisteminde kritik sıcaklık sıvı azot sıcaklığının(77K) üzerindeki bir değere, ~90K'e çıkartılmıştır[2](Çizelge 2.1).

Konu üzerindeki yoğun araştırmalar sonucunda, 1987 yılında Bi-Sr-Cu-O üstüniletken bileşikleri[21], 1988 yılında ise Bi-Sr-Ca-Cu-O(BSCCO)[3] ve Tl-Ba-Ca-Cu-O(TBCCO)[4] üstüniletken bileşikleri elde edilmiştir. BSCCO bileşiklerinin 110K, TBCCO bileşiklerinin ise 125K kritik sıcaklığına sahip olabildiği görülmüştür.

Fullerenlerin keşfinden sonra bu bileşiklerin üstüniletkenlik özellikleri araştırılmaya başlanmış ve 1991 yılında katkılanmış fullerenlerden K_3C_{60} 'ın 18K[22], $C_{60}Rb_3$ 'ün 28K[23], $Rb_{2.7}Ti_{22}C_{60}$ 'ın ise 2.4K[24] civarında üstüniletkenlik gösterdiği bulunmuştur. 1993'te ise kritik sıcaklık Hg-Bi-Ca-Cu-O bileşiklerinde 130K'e yükseltilmiştir[25]. 1986 yılından günümüze hızlı bir gelişme gösteren üstüniletkenlik çalışmalarının bundan sonra da artan bir ivme ile devam etmesi ve yeni üstüniletken sistemlerinin ilave olması beklenmektedir.

Çizelge 2.1. Bazı yüksek sıcaklık seramik üstüniletkenleri ve kritik sıcaklıkları[26].

<u>Bileşik</u>	<u>$T_c(K)$</u>
$La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$	33
$La_{1.875}Sr_{0.125}CuO_4$	36
$La_{1.875}Sr_{0.125}CuO_4$	39
$YBa_2Cu_3O_{6.67}$	60
$YBa_2Cu_4O_8$	80
$YBa_2Cu_3O_7$	92
$HoBa_2Cu_4O_8$	80
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	89
$(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	107
$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})Sr_2CaCu_2O_7$	80
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	99
$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$	125

2.3. Üstüniletkenliğin Deneysel Gösterimleri

Maddenin üstüniletkenlik özelliğini belirlemenin yollarından biri sıfır direnç özelliğinin, diğeri ise mükemmel diamagnetizm özelliğinin gösterilmesidir. Sıfır direnç özelliği direnç ölçümleri ile mükemmel diamagnetizm ise Meissner etkisinin(duygunluk) ölçülmesi ile belirlenebilmektedir. Her iki ölçüm homojen bir üstüniletken için farklı geçiş sıcaklığı gösterebilmektedir[27].

2.3.1. Sıfır direnç özelliği

Üstüniletkenin sıfır direnç durumu direncin ya da özdirencin sıcaklığa karşı ölçümü ile belirlenmektedir. Sıcaklığın düşmesiyle örneğin direnci sürekli olarak azalmakta ve kritik bir sıcaklığa gelindiğinde direnç (veya özdirenç) keskin bir şekilde sıfıra inmektedir.

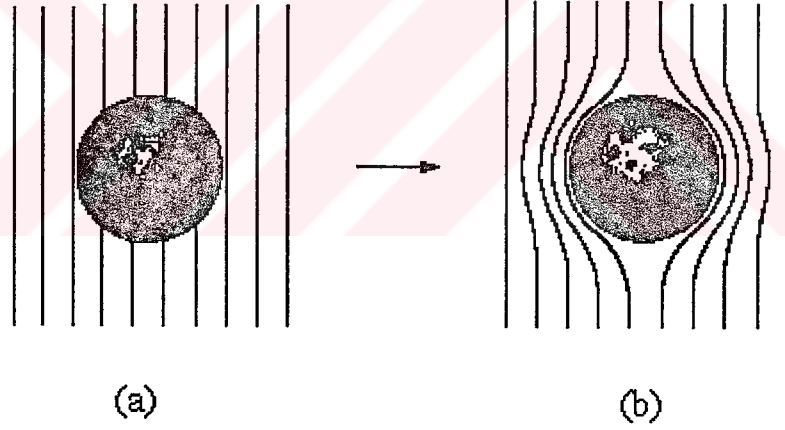
Yüksek sıcaklık seramik üstüniletkenleri tanecikli yapıya sahip olduğundan sıfır direnç özelliğinin belirlenmesi perkolasyon problemi olarak ele alınabilir. Üstüniletken tanecikler iki elektrot arasındaki bağlantıyı sağladıkları zaman sıfır direnç durumu bulunabilmektedir. Bu ise üstüniletken taneciklerin oranının yapı içerisinde ancak belli bir eşik değerine ulaşmasından sonra gerçekleşebilmektedir.

Yüksek sıcaklık seramik üstüniletkenlerinde ölçülen direnç değerleri, kristal yapının anizotropik özellik göstermesi nedeniyle[28] kristalografik

doğrultuya bağlıdır. Örneğin c'ye paralel yöndeki direnç değeri c'ye dik yöndeki değerinden, La-Sr-Cu-O sistemi için 20[29], Y-Ba-Cu-O sistemi için 50[30], Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemi için ise 10^5 [31] kez daha büyüktür.

2.3.2. Mükemmel diamagnetizm özelliği

Üstüniletkenlik durumu maddenin magnetik alandaki davranışı ile de belirlenebilmektedir. Kritik sıcaklığın üzerindeki bir sıcaklıkta üstüniletken madde magnetik alan içerisine konulduğunda, magnetik alan madde içerisinden geçmektedir(Şekil 2.2a). Kritik sıcaklığın altına inildiğinde ise üstüniletken



Şekil 2.2. Uygulanan sabit bir magnetik alanda küresel bir üstüniletkendeki Meissner etkisi, a) $T > T_c$ için, b) $T < T_c$ için

uygulanan magnetik alana zıt yönde magnetize olmaktadır. Bunun sonucunda magnetik alan çizgileri madde içerisinden dışlanmaktadır(Şekil 2.2b). Bu olay mükemmel diamagnetizm veya Meissner etkisi olarak adlandırılmaktadır.

Meissner etkisi, magnetik duyunluk ölçümleri ile belirlenmektedir. Basit yığın üstüniletken için madde içerisindeki magnetik alan şiddeti,

$$B_{i\epsilon} = B + \mu_0 M \quad \text{Eş. 2.1}$$

ile verilir. $B < B_c$ için ortamın magnetizasyonu,

$$M = -B/\mu_0 = \chi B \quad \text{Eş. 2.2}$$

olacaktır. Burada $\chi = -1/\mu_0$ olup, magnetik duygunluk olarak isimlendirilir. Yani, üstüniletken madde dış magnetik alanın etkisini yok edecek şekilde magnetize olacaktır. Bu şart, mükemmel diamagnetizm olarak bilinmektedir.

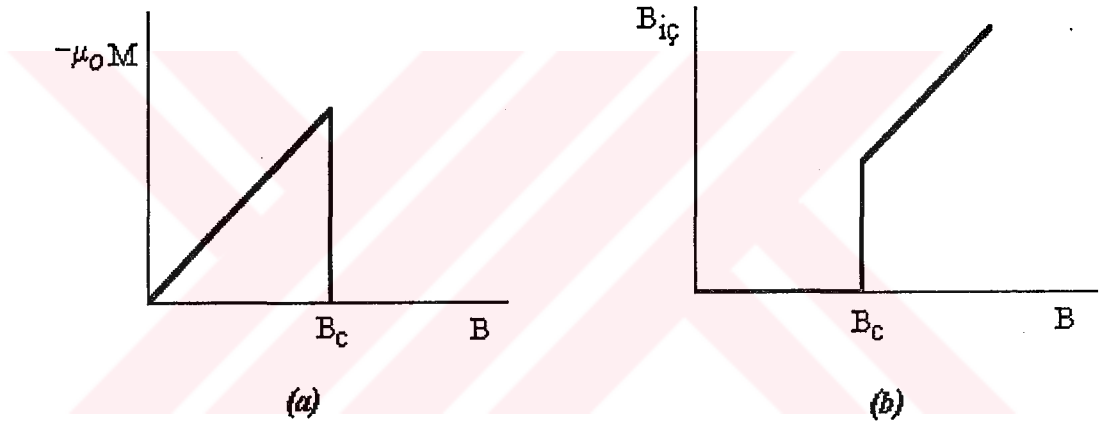
Direnç ve magnetik duygunluk ölçümlerinin birbirlerine göre üstün olduğu yönler bulunmaktadır. Direnç ölçümleri daha kolay olduğundan araştırmacılar tarafından magnetik duygunluk ölçümlerine tercih edilmektedir. Flamentary yapılar da magnetik alan tanecikler arasındaki zayıf bağlantıları koparabildiğinden genelde direnç ölçümleri daha yüksek kritik sıcaklıklar ve daha keskin geçişler göstermektedir. Buna karşın, duygunluk ölçümleri üstüniletken maddenin magnetik davranışını açıkladığı gibi, magnetizasyonun termodinamik bir durum değişkeni olması sebebiyle, üstüniletken durumun termodinamik davranışı hakkında bilgi verebilmektedir. Duygunluk ölçümleri, aynı zamanda madde içerisindeki üstüniletken fazın oranı hakkında da bilgi verebilmektedir.

2.4. Üstüniletken Türleri ve Özellikleri

Üstüniletken maddeler, magnetik alandaki davranışlarına göre iki grupta toplanmaktadır. Bunlardan birincisi saf metallerin oluşturduğu I. tip üstüniletkenler olarak adlandırılan gruptur. Diğeri ise, normal durumda direnci yüksek olan geçiş metalleri ve alaşımları kapsayan II. tip üstüniletkenler olarak adlandırılan gruptur.

2.4.1. I. tip üstüniletkenler

Elemental üstüniletkenlerin çoğu bu gruba girmektedir. I tip üstüniletken maddeler magnetik alan içerisinde konulduğunda kritik sıcaklığın altında ($T \leq T_c$), kritik bir alan (B_c) değerine kadar magnetik alan çizgilerini dışlamakta ve ideal bir diamagnet özelliği göstermektedir (Şekil 2.3). Kritik alanın üzerindeki magnetik alanlarda ($B > B_c$) ise madde normal hale dönmekte ve magnetik alan çizgileri hiç bir engelle karşılaşmaksızın madde içerisinde geçebilmektedir. Kritik magnetik alan (B_c) ile sıcaklık arasındaki ilişki,



Şekil 2.3 I. tip üstüniletkenlerin a) Magnetizasyonunun, b) İç magnetik alanının uygulanan magnetik alanla değişimi.

$$B_c(T) = B_c(0) [1 - (T/T_c)^2] \quad \text{Eş.2.3}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu ifadede $B_c(0)$, $T=0K$ 'deki kritik magnetik alan değeridir. Kritik magnetik alan değerinin küçük olması nedeniyle, I. tip üstüniletken maddeler, yüksek alan üstüniletken magnet yapımında kullanıma elverişli değildir.

I. tip üstüniletkenlerde magnetik alanın dışlanması, indüksiyon ile oluşan yüzey akımlarından kaynaklanmaktadır. Bu akımlar, üstüniletken maddenin

yüzeyinde belirli bir kalınlıkta akarlar. Bu kalınlık içerisinde magnetik alanın şiddeti yüzeyden içeri girildikçe eksponansiyel bir düşüş göstermektedir.

$$B(x)=B_0 \exp(-x/\lambda) \quad \text{Eş. 2.4}$$

Burada, B_0 , $x=0$ 'da üstüniletkenin yüzeyindeki magnetik alan, $B(x)$, x konumundaki magnetik alan değeridir. λ ise, magnetik alan ya da yüzey akımlarının üstüniletken madde içerisine girme derinliği olarak tanımlanmaktadır. Yaklaşık 100-200nm değerinde olan λ sıcaklığa,

$$\lambda(T)= \lambda_0[1-(T/T_c)^2]^{-1/2} \quad \text{Eş. 2.5}$$

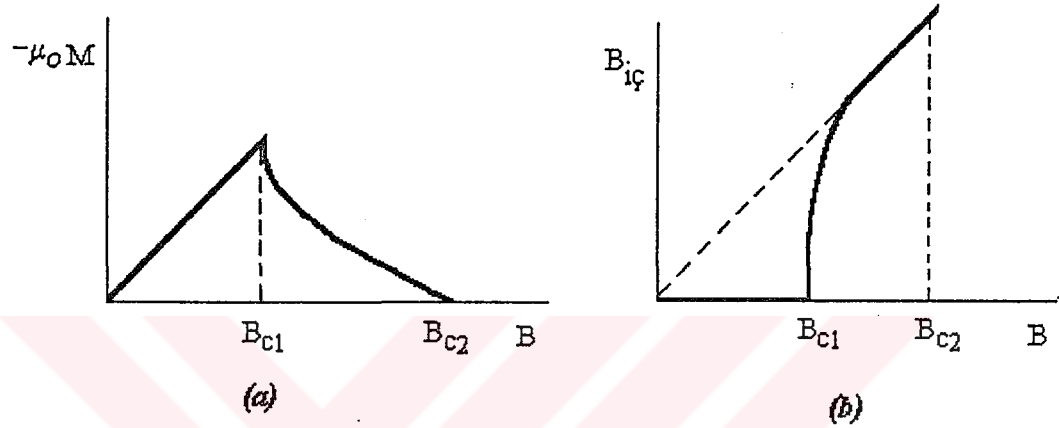
şeklinde bağlıdır. Bu ifadede λ_0 , λ 'nın $T=0$ 'daki değeridir.

2.4.2. II.tip üstüniletkenler

II. tip üstüniletkenlerde magnetik alan, B_{c1} kritik magnetik alanının üzerinde madde içerisine girmeye başlar. Madde ikinci bir kritik alan değeri olan B_{c2} 'ye kadar üstüniletken özelliğini korur. B_{c2} değerinin üzerinde ise magnetik alan tamamen madde içerisine girer ve madde metalik duruma geçer. II. tip üstüniletkenler B_{c1} kritik magnetik alan değerine kadar I. tip üstüniletkenlerin özelliğini gösterirler(Şekil 2.4).

B_{c1} ile B_{c2} arasında ise, madde "vortex" durumu diye adlandırılan karışık bir durumda bulunmaktadır. Bu durumda malzeme, üstüniletken-normal-üstüniletken bölgeler şeklinde yapılaşmakta ve magnetik alan normal bölgelere tamamen,

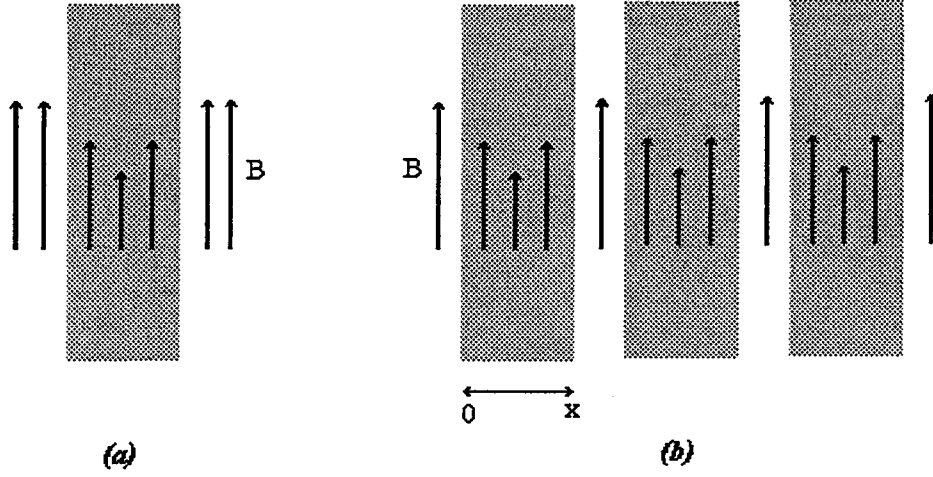
üstüniletken bölgeler içerisinde ise belirli bir derinliğe(λ) kadar, azalan şiddette girebilmektedir(Şekil 2.5). Normal ve üstüniletken bölgeler arasında kimyasal ya da kristalografik bir fark bulunmamaktadır. Yüksek kritik alan değeri (Nb, Al, Ge alaşımlarında $B_{c2}=41T$) göstermelerinden dolayı II. tip üstüniletkenler magnet yapımında kullanılmaktadır.



Şekil 2.4 II. tip üstüniletkenlerin, a) Magnetizasyonunun, b) İç magnetik alanının, uygulanan magnetik alanla değişimi.

Yüksek sıcaklık seramik üstüniletkenler de yüksek kritik alanlara(>100T) sahip olup II. tip üstüniletken grubuna girmektedir.

Üstüniletkenlikle ilgili önemli bir parametre de üstüniletkenliğin oluşabileceği en küçük boyut veya Cooper çiftlerinin bir arada bulunabileceği mesafe olarak tanımlanan Koherence uzunluk kavramıdır(ξ). Bu nicelik λ 'dan büyük ise I. tip üstüniletkenlik, tersi durumda II. tip üstüniletkenlik özellikleri ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, ξ ve λ 'nın relatif büyüklükleri, maddenin I. tip mi yoksa II. tip mi üstüniletken olduğunu belirlemektedir.

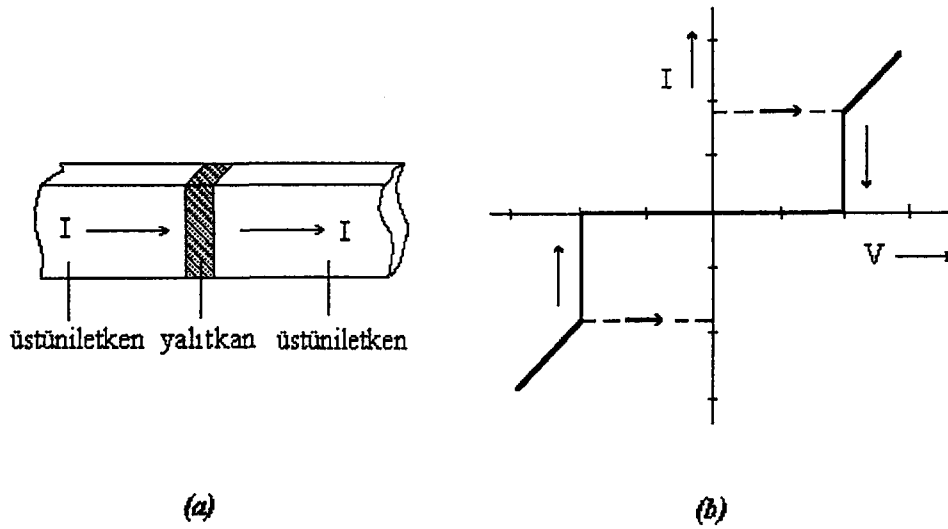


Şekil 2.5 a) Girme derinliğine eşit kalınlıktaki filimin içerisine magnetik alanın(B) girişi, b) Vortex durumunda, homojen yığın yapı içerisine magnetik alanın girişi (Burada üstüniletken bölgeler λ ile karşılaştırılabilir inceliktedir).

2.4.3. Tünelleme ve Josephson olayı

Üstüniletkenlerin ilginç özelliklerinden biri de Josephson olayıdır. 1962 yılında Josephson, Cooper çiftlerinin de elektronlar gibi bir engelden tünelleyebileceğini göstermiştir[32](Şekil 2.6a).

Bir düşünceye göre, elektron çiftlerinin tünellenme olasılığı, tek bir elektronun tünellenme olasılığından daha düşük olmalıdır. Engelin diğer yanındaki elektronun dalga fonksiyonunun genliği $\exp(-\alpha d)$ ile orantılıdır. Burada, d engelin kalınlığı, α ise potansiyel engelinin yüksekliğine bağlı bir sabittir. Tek elektronun tünellenme olasılığı ise $\exp(-2\alpha d)$ ile orantılı olacaktır. Buradan hareketle,



Şekil 2.6. a) Josephson eklemi b) Bir tünel eklemi için I-V karakteristiği.

engelden iki elektronun tünellenme olasılığı $\exp(-4\alpha d)$ [$\exp(-4\alpha d) \ll \exp(-2\alpha d)$] olacaktır. Fakat Josephson etkisinin deneysel gözlemleri tünellenme olasılığının $\exp(-2\alpha d)$ ile orantılı olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, Cooper çiftleri de tek parçacıklar ile aynı tünellenme olasılığına sahiptir. Gerçekten yeterince ince engeller için Cooper çiftlerinin tünellenmesi olayı, tek parçacık tünellenmesi gibi kolaylıkla gözlenmektedir. Bu tünelleme sıfır gerilimde dc akım, gerilim uygulandığında ise ac akım vermekte ve sırası ile dc ve ac Josephson olayı olarak adlandırılmaktadır.

i. dc Josephson olayı

Birbirlerinden yeterince uzakta m ve n üstüniletkenlerini göz önüne alalım. Bu durumda üstüniletkenlerin taban durumu dalga fonksiyonlarının fazları, φ_m ve φ_n arasında bir ilişki yoktur. Bu iki üstüniletken birbirine yaklaştırılır ve aralarına yaklaşık 10Å kalınlığında yalıtkan (genellikle metal oksit) bir tabaka konursa, Cooper çiftleri herhangi bir gerilim uygulanmadan bir üstüniletkenden diğerine tünelleyecektir. Oluşan akım yoğunluğu,

$$J=J_c \sin(\varphi_m - \varphi_n) \equiv J_c \sin \varphi_1 \quad \text{Eş. 2.6}$$

şeklinde ifade edilir. Burada J_c , maksimum akım yoğunluğudur ve eklemenden geçen çiftlerin tünellenme olasılığı ile orantılıdır.

ii. ac Josephson olayı

Bir kuantum durumunun zamana bağımlılığı $\exp(iEt/h)$ ile verilir. Engelin diğer yanındaki üstüniletkene bir gerilim uygulandığı zaman Cooper çiftleri için tünelleme akımı, bir kuantum durumundan diğerine geçerken (engelin bir yanından diğer yanına tünellenirken) artar. Enerji farkı $E=qV_a = -2eV_a$ 'dır ve bu,

$$h(\partial\varphi/\partial t) = -2eV_a \quad \text{Eş. 2.7}$$

şeklinde fazın zamanla değişimine karşılık gelir. Burada V_a uygulanan dc gerilimdir. dc bir gerilim için Eş.2.7 integre edilirse,

$$\varphi(t) = \varphi(0) - (2eV_a/h)t \quad \text{Eş-2.8}$$

sonucu bulunur. Bu ifade Eş-2.6'da yerine konursa,

$$J = J_c \sin[\varphi(0) - \omega_0 t] \quad \text{Eş. 2.8}$$

ifadesi bulunur. Burada $\varphi(0)$ gerilim uygulanmadan önceki fazı, ω_0 ($\omega_0 = 2eV_0/h$) ise dc gerilim uygulanması ile elde edilen ac üstün akımının frekansını göstermektedir. Görüldüğü gibi frekans, uygulanan gerilimle orantılı olup $10\mu V$ 'luk bir dc gerilimde 483.6MHz frekansa sahip bir akım elde edilir.

2.5. Teorik Gelişmeler

Üstüniletkenliği açıklayabilmek için şimdiye kadar ortaya konulmuş teorilerin hiçbiri günümüz yüksek sıcaklık seramik üstüniletkenliğinin oluşum mekanizmasını açıklayamamaktadır. Bununla birlikte, özellikle 1957'de Barden, Cooper ve Shiffer tarafından geliştirilmiş olan ve BCS teorisi olarak adlandırılan teori, klasik üstüniletkenliğin mekanizmasını ve deneysel bulgularını başarılı bir şekilde açıklayabilmiştir[33].

Üstüniletkenliğin ilk başarılı teorisi 1935 yılında F. ve H. London kardeşler tarafından kurulmuştur[34]. Bu teorisinin gerçek başarısının, üstüniletkenlerde görülen Meissner etkisini açıklayabilmesi olmuştur. Teoride ileri sürüldüğüne göre, magnetik alan üstüniletken içerisinde tamamen dışlanmakta, yalnız üstüniletken maddenin yüzey bölgesinde bulunmaktadır. Yüzeydeki magnetik alan girme derinliği kadar exponansiyel şekilde azalarak madde içerisine girmektedir. $B(0)$ yüzeydeki magnetik alanın değeri olmak üzere madde içerisindeki magnetik alan,

$$B(x)=B(0)\exp(-x/\lambda_L) \quad \text{Eş.2.9}$$

şeklinde verilmektedir. İfadede λ_L London girme derinliği olarak tanımlanmakta ve m elektronun kütlesi, n_s üstüniletken elektronların (elektron çiftlerinin) sayısı olmak üzere $\lambda_L=(m/n_s e^2)^{1/2}$ şeklinde verilmektedir.

London teorisinin sınırlamaları, boyut ve yüzey etkileri baskın olduğu zaman görülmektedir. Üstüniletkenin dalga fonksiyonunun koherence uzunluğu da göz önüne alındığı zaman, bu etkiler de hesaba katılmış olur. Bu tür bir yaklaşım, Ginsburg-Landau teorisinde yapılmıştır[35]. Ginsburg-Landau teorisi, London teorisine göre dalga fonksiyonuna daha derin bir anlam vermekle beraber, birçok şart altında (örneğin, akım veya magnetik alanın varlığında) üstüniletken mikroskobik dalga fonksiyonlarının hesaplanabilmesini sağlamıştır. Böylece, üstüniletkenliğin, mikroskobik kuantum dalga fonksiyonu ile tanımlanan bir kuantum olayı olduğu netlik kazanmıştır. Bu teorisinin bulgularına göre, London teorisinde değişmez kabul edilen elektronların dalga fonksiyonu(Ψ), magnetik

alanın varlığında uzayda değişmektedir. Böylece, Koherence uzunluk kavramından bahsedilebilmektedir. Bu teori ile Koherence uzunluk, girme derinliği ile aşağıdaki şekilde ilişkilendirilmiştir.

$$\kappa = \lambda / \xi \quad \text{Eş. 2.10}$$

Burada κ 'ya karakteristik uzunluk adı verilmektedir. Magnetik alanın B_{c1} ile gösterilen birinci limiti ile B_{c2} ile gösterilen ikinci limiti arasında,

$$B_{c2} = \kappa \sqrt{2} B_{c1} \quad \text{Eş. 2.11}$$

şeklinde bir bağıntı bulunmaktadır. Buna göre, Eğer $\kappa < 1/\sqrt{2}$ ise I.tip, $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ise II. tip üstüniletkenlik elde edilmektedir.

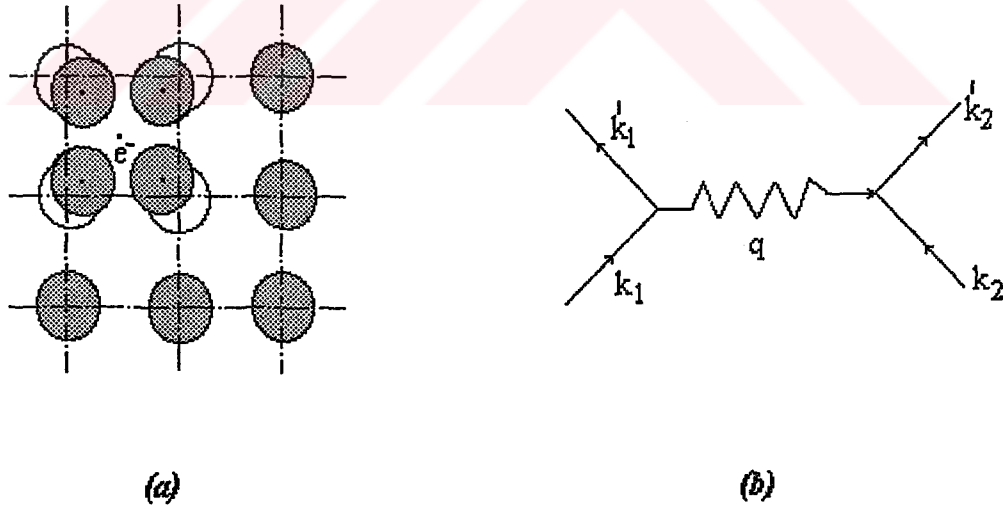
Ginzburg-Landau teorisi, daha sonra Abrikov tarafından geliştirilmiştir[36]. Abrikov, madde parametrelerinin bir kısmı için Ginzburg-Landau eşitliklerinin özel bir çözüm içerdiğini görmüştür. İlk kez, üstüniletken içerisindeki alanın sıfır olmadığını ve yeteri kadar büyük magnetik alanın varlığında, üstüniletken içinde vortexlerin oluştuğunu ortaya koymuştur.

1950'lerin ortalarındaki deneyler, üstüniletken maddelerde bir enerji aralığının ve izotop etkisinin varlığını göstermiştir[37,38]. Yani üstüniletken elementlerin farklı izotopları farklı kritik sıcaklıklar göstermiştir. İzotop etkisi, M izotopik kütle ve α sabit olmak üzere $MT_c = \alpha$ olarak ifade edilmektedir. Bu sonuç, örgü titreşimlerinin üstüniletkenlikte etkin bir rol oynadığını ve elektron-fonon etkileşmesinin üstüniletkenliğe neden olabileceği fikrini akla getirmiştir. İzotop etkisinin bulunması 1957 yılında kurulan üstüniletkenliğin mikroskopik teorisinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamıştır. Bardeen, Cooper ve Shiffer tarafından geliştirilen ve BCS teorisi olarak adlandırılan bu teorinin özü, elektronlar arasındaki çekimsel etkileşmedir. Elektronlar zıt momentuma ve spine sahip diğer bir elektron ile çiftlenmiştir. Bu teori klasik üstüniletkenlerde deneysel bulguları başarılı bir şekilde açıklayabilmiştir.

Serbest elektronlar ideal bir kristal içerisinde hiç bir engelle karşılaşmadan ilerleyebilmektedir. Bununla birlikte, periyodiklik, atomların titreşimleri ile

bozulmaktadır. Periyodiklikten bu kısmi ayrılma, elektronların atomlar tarafından saçılmasına neden olur. Böylece elektronlar, titreşen atomlar ile etkileşir. Bu elektron-fonon (ya da elektron-örgü) etkileşmesi olarak adlandırılmaktadır. Saf metallerde bu etkileşim, direnci belirlemektedir.

1950'de Fröhlich, elektron-fonon etkileşiminde iki elektron arasında zayıf bir çekim mekanizmasının varlığını göstermiştir[37]. Elektronun çevresindeki pozitif iyon yoğunluğu artarken diğer elektronlar pozitif yüklerin fazlalığı nedeniyle bu bölgeye doğru sürüklenir(Şekil 2.7a). İyonların hareketlerinden dolayı elektronlar birbirlerini çekecektir. Dalga vektörü k_1 olan bir elektron q dalga vektörlü bir fononu yayar ve $k_1' = k_1 - q$ dalga vektörlü bir duruma geçer(Şekil 2.7b). Yayılan bu fonon ikinci bir elektron tarafından soğurulur. Böylece, bu elektronun dalga vektörü de k_2 'den k_2' 'ne dönüşür. İki elektron arasındaki bu fonon alışverişi sırasında ilk ve son elektron durumları arasındaki kristal momentumu, aşağıda gösterildiği şekilde korunmaktadır.

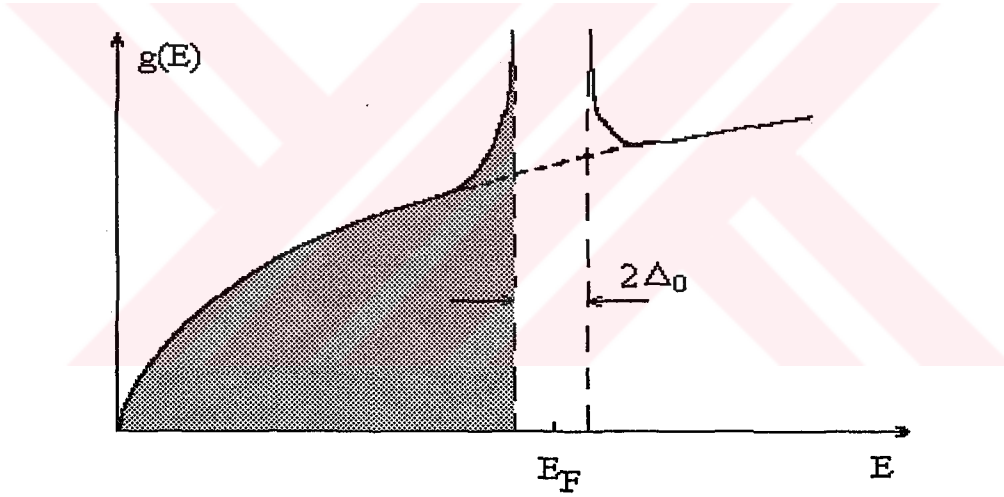


Şekil 2.7 a) Elektronun pozitif iyonlar tarafından örtülmesi, b) Elektron-elektron etkileşimi ile q dalga vektörlü bir fononun yayılması.

$$k_1+k_2= k_1' +k_2'$$

Eş. 2.12

BCS teorisi için ikinci önemli adım, 1956'da Cooper tarafından atıldı. Cooper 1956'da eğer bir çekim etkileşmesi varsa, o zaman $T=0K$ 'de sistemin en düşük enerji seviyesinin (taban durumu), elektron çiftlerinin bulunduğu durum olması gerektiğini gösterdi[39]. Bu yüzden, bu elektron çiftleri Cooper çiftleri olarak adlandırılır. Elektronlar zıt spinlere ve momentumlara ($k\uparrow = -k\downarrow$) sahip oldukları zaman bağlanma enerjileri en kuvvetli olmaktadır. Elektronlar arasındaki bağlanmanın enerjisinin sonucu olarak enerji spektrumunda bir enerji aralığı görülür. Bu yasak enerji aralığı, Fermi enerji düzeyine yerleşmiştir (Şekil 2.8). $E_F-1/2\Delta_0$, $E_F+1/2\Delta_0$ enerji aralığındaki durumlar yasaktır.



Şekil 2.8 Üstüniletkenler için enerji durum yoğunluğunun enerji bağımlılığı

Fermi enerjisinden uzakta üstüniletken için enerji durum yoğunluğu, normal metalin enerji durum yoğunluğu ile aynıdır. BCS teorisi, sıfır sıcaklıkta yasak enerji aralığını,

$$\Delta_0=4hw_D \exp(-2/g(E_F)V')$$

Eş. 2.13

şeklinde vermektedir. Burada, w_D Debye frekansı, $g(E_F)$, Fermi düzeyinde normal metal için durum yoğunluğu V' ise elektron-örgü etkileşim şiddetidir.

BCS teorisinin sonuçları şöyle özetlenebilmektedir;

- i)* BCS teorisi yasak enerji aralığını $\Delta_0 \propto \hbar w_D \approx 10^{-2} \text{ eV}$ olarak vermektedir.
- ii)* M iyonun kütlesi olmak üzere $w_D \propto M^{-1/2}$ dir. Bu sonuç, $\Delta_0 \propto M^{-1/2}$ olmasını gerektirir. Böylece yasak enerji aralığının ve kritik sıcaklığın, M artarken azalması beklenir. Bu olay deneysel olarak gözlenmiş olup, izotop etkisi olarak adlandırılmaktadır.
- ii)* Teoriye göre, elektron-örgü etkileşimi (V') artarken, yasak enerji aralığı ve kritik sıcaklık artmaktadır. Bu etkileşim sonucunda iyonlar elektronları daha kuvvetli çekeceklerdir. Bu ise üstüniletkenlik için tercih edilen bir durumdur. Normal metalde büyük V' yüksek dirence neden olmaktadır. Yani iyi bir normal iletken, zayıf bir üstüniletkendir. Bu sonuç deneylerle uyum içerisindedir. BCS teorisine göre kritik sıcaklık,

$$\Delta_0 \approx 3.52 kT_c$$

Eş. 2.14

ile verilmektedir. Bu sonuç da klasik üstüniletkenlerde deneysel bulgularla uyum içerisindedir.

3. YÜKSEK SICAKLIK SERAMİK ÜSTÜNİLETKEN SİSTEMLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

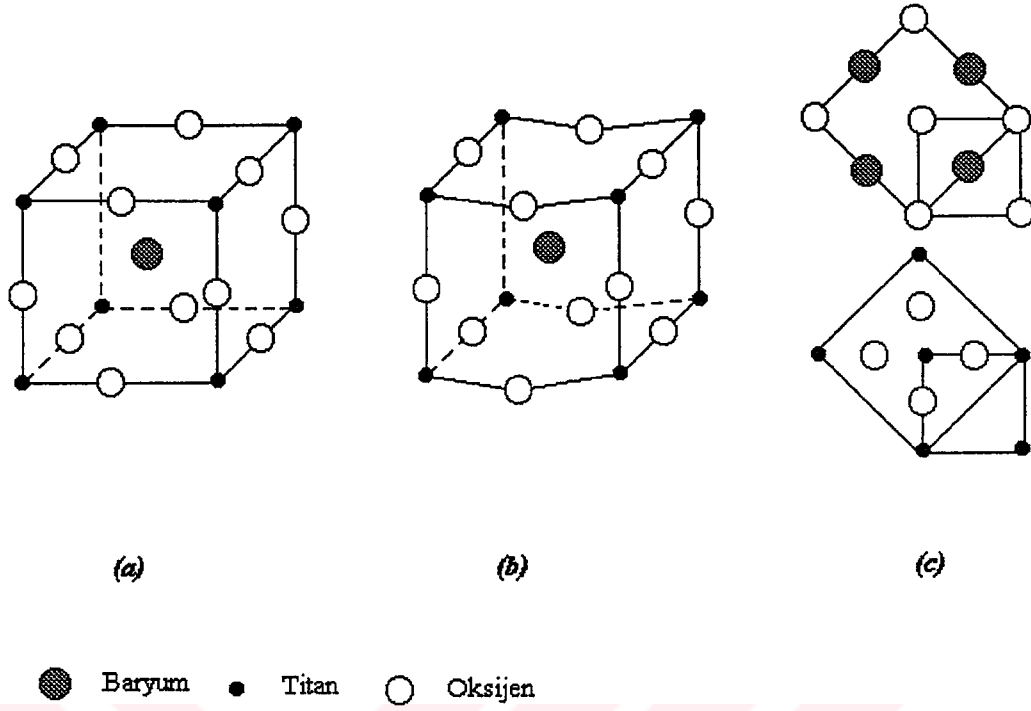
Üstüniletkenliğin mekanizmasını anlayabilmek için üstüniletkenlik gösteren maddelerin kristal yapılarını ve normal durumdan üstüniletken duruma geçişte maddede oluşan yapısal değişiklikleri belirlemek faydalı olacaktır. Kristal yapılarının bilinmesi üstüniletkenlik özelliklerinin anlaşılmasına ve geliştirilebilmesine katkıda bulunacaktır.

3.1. Seramik Üstüniletkenlerin Kristal Yapıları

Seramik üstüniletkenlerin tümü perovskit yapı göstermektedir. Bununla birlikte 3 farklı perovskit simetride kristallenmişlerdir. Şekil 3.1'de $BaTiO_3$ 'ün bu üç kristal simetrisi görülmektedir[40]. Bunlardan ilki, ABO_3 genel formülü ile bilinen kübik, diğeri A_2BX_4 genel formülü ile ifade edilen tetragonal, sonuncusu ise ortorombik perovskit simetridir.

Örneğin, $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ oksit seramiği, kübik ABO_3 perovskit yapıda kristallenir ve $T_c \approx 13K$ kritik sıcaklığa sahiptir[40]. İlk keşfedilen yüksek sıcaklık seramik üstüniletken olan $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ ($M=Ba, Sr$) ise, A_2BX_4 tetragonal (ya da bozuk tetragonal) yapıdadır ve maksimum $T_c=50K$ 'de üstüniletkenlik göstermektedir. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ üstüniletken bileşiği ise ortorombik perovskit grubuna girmektedir. Kritik sıcaklığı ise $T_c=90K$ 'dir.

Oksit üstüniletkenlerde Cu, perovskit yapıda bulunan Ti^{+4} iyonlarının yerine geçmekte ve oksijenle birlikte kare düzlemsel yapıdaki CuO_2 düzlemlerini oluşturmaktadır. Diğer katyonik yer değiştirme ise Ba ile Bi, Ca, La, Sr, Tl ve Y'un yer değişmesidir. Yer değiştirme sonucunda oluşan tabakalı yapı katyon başına ya bir oksijen içermekte veya hiç içermemektedir.



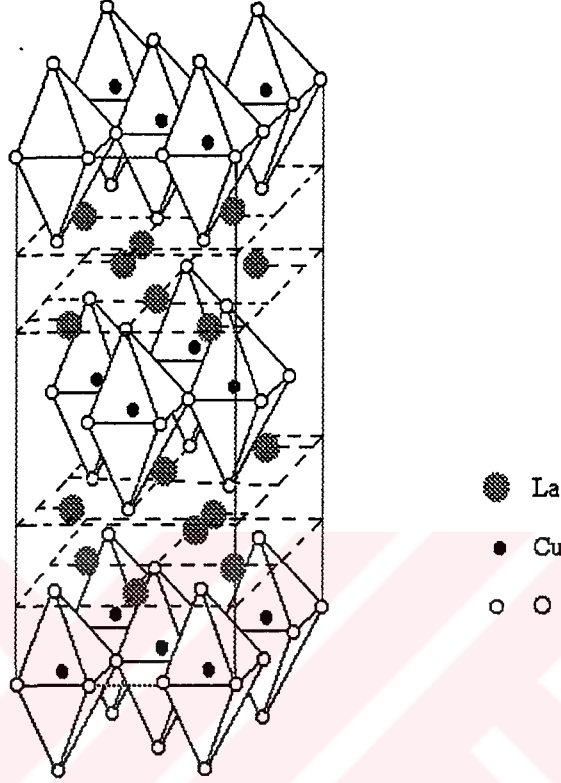
Şekil 3.1. BaTiO₃ bileşiğinin a) kübik, b) Tetragonal, c) ortorombik perovskit yapısı[41].

3.1.1. $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ sistemlerinin kristal yapıları

La-Ba-Cu-O sistemlerinde 30K'de üstüniletkenliğin bulunuşundan[1] sonra $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ (M=Ba,Sr,Ca) sisteminin geçiş sıcaklığının 20-40K olduğu doğrulanmıştır[42-45]. Bu araştırmalar ile $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ sisteminin kritik sıcaklığının basınç altında 52K'e yükseldiği gözlenmiştir[20].

$La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ sistemleri La_2CuO_4 sistemi üzerinde yapılan çalışmalar sırasında elde edilmiştir. La_2CuO_4 sisteminde bakır atomları altı oksijenle komşuluğa sahiptir[5] ve bunlar oktahedronların köşelerinde bulunmaktadır (Şekil 3.2). Bu sistemde bakır atomlarının değeriği +2'dir. La_2CuO_4 sistemindeki bakır-oksijen oktahedronunda, bakır ve en yakın 4 oksijen atomu bir düzlem oluşturmakta ve bu düzlem yüksek sıcaklık seramik üstüniletkenliğin kalbi olarak

bilinmektedir. Bakır ve oksijen düzlemleri arasında ise iki lantan-oksijen tabakası bulunmaktadır(Şekil 3.2).

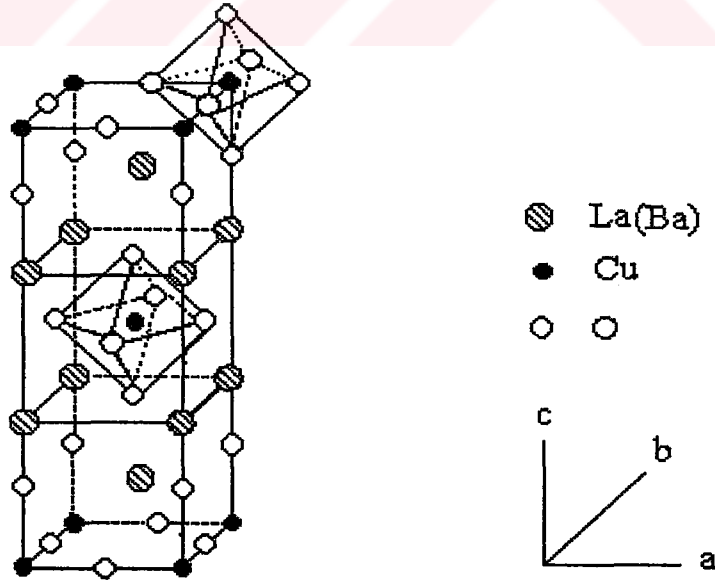


Şekil 3.2. $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ bileşiğinin kristal yapısı[5].

La-Cu-O sistemi bakır atomlarının dış yörüngelerindeki elektronları arasındaki etkileşmeden dolayı üstüniletkenlik göstermemektedir. Şöyle ki, bakır atomu iki elektronunu oksijen atomuna verir, böylece bakır atomunun dış yörüngesinde 9 elektron kalır. Her biri bir magnetik momente sahip olan bu 9 elektron aşağı ve yukarı yönelmiş ince çubuk magnetler gibi davranırlar. Dış yörüngedeki 9 elektrondan 8 tanesi çiftlendiği zaman, bu magnetik etkileşmeden dolayı artan enerji minimumdur. Çünkü magnetik momentleri zıt yönde yöneldiği için birbirlerinin etkisini yok ederler. En yakın komşu bakır atomlarındaki çiftlenmeden kalan elektronlar birbirleriyle etkileşirler ve onların magnetik momentleri zıt yönde yönelir. İşte bu yönelme, antiferromagnetizm olarak bilinir. Üstüniletkenlik ise ancak antiferromagnetizm tam olarak bozulduğu zaman

görülebilmektedir[5]. Antiferromagnetizmin ortadan kaldırılarak üstüniletkenliğin elde edilmesi, La_2CuO_4 sisteminin kristal yapısında yapılan küçük değişiklikler ile mümkün olabilmektedir. Bednorz ve Müller meşhur yüksek sıcaklık seramik üstüniletkenlerini La atomları ile Ba atomlarını kısmen yerdeğiştirerek elde etmişlerdir[1]. Bu bileşiklerin formülü $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$ olarak bilinmektedir(Şekil 3.3)[45,46].

Baryum, kristal yapıdaki Lantan yerine rastgele yerleşmekte ve bu durum katı çözeltiler olarak adlandırılmaktadır. Bir atomun kristaldeki örgü noktalarına başka atomların rastgele dağılımları olarak ifade edilen katı çözeltilerin oluşumu bakır-oksitlerde üstüniletkenliğin elde edilmesini sağlayan nedenlerin başında gelmektedir. Katı çözeltiler görece olarak, iyonik yarıçap ve kimyasal bağın biçimi ile yakından ilişkilidir. Katı çözeltilerin oluşumu için yer değiştirecek atomların iyonik yarıçaplarının ve yaptıkları kimyasal bağın biçimi benzer olmalıdır. $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$ sisteminde bakır, 6 oksijen ile lantan ise 9 oksijen ile komşuluğa sahiptir. Atomik yarıçapı lantanın atomik yarıçapına yakın olan baryum da lantan gibi 9 oksijen ile komşuluğa sahiptir. Bu yüzden, baryum kristal yapıda lantan yerine geçmektedir(Şekil 3.3).



Şekil 3.3. $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$ bileşiğinin kristal yapısı[45]

$La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$ üstüniletken sisteminde yük dengesi, ancak bakır atomlarının değerliğinin +2'den +3 değerine çıkması ile sağlanabilmektedir. Fazla elektron bakır atomları tarafından sağlanmakta ve bakır atomlarının kritik değerliği +2.2 değerine yükseldiği zaman antiferromagnetizm ortadan kalkmakta ve üstüniletken özelliği görülmektedir[5].

$La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$ sisteminde baryum yerine stronsiyum konulduğunda baryumun sağladığı özellikleri, stronsiyum da sağlamıştır[5]. Kristal yapıdaki lantan ile stronsiyum 1/9 oranında yer değiştirildiğinde, baryumun varlığında olduğu gibi, bakırın değerliği +2.2 değerine yükselmektedir. $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ üstüniletken bileşiğinin geçiş sıcaklığı 40K olarak bulunmuştur[5].

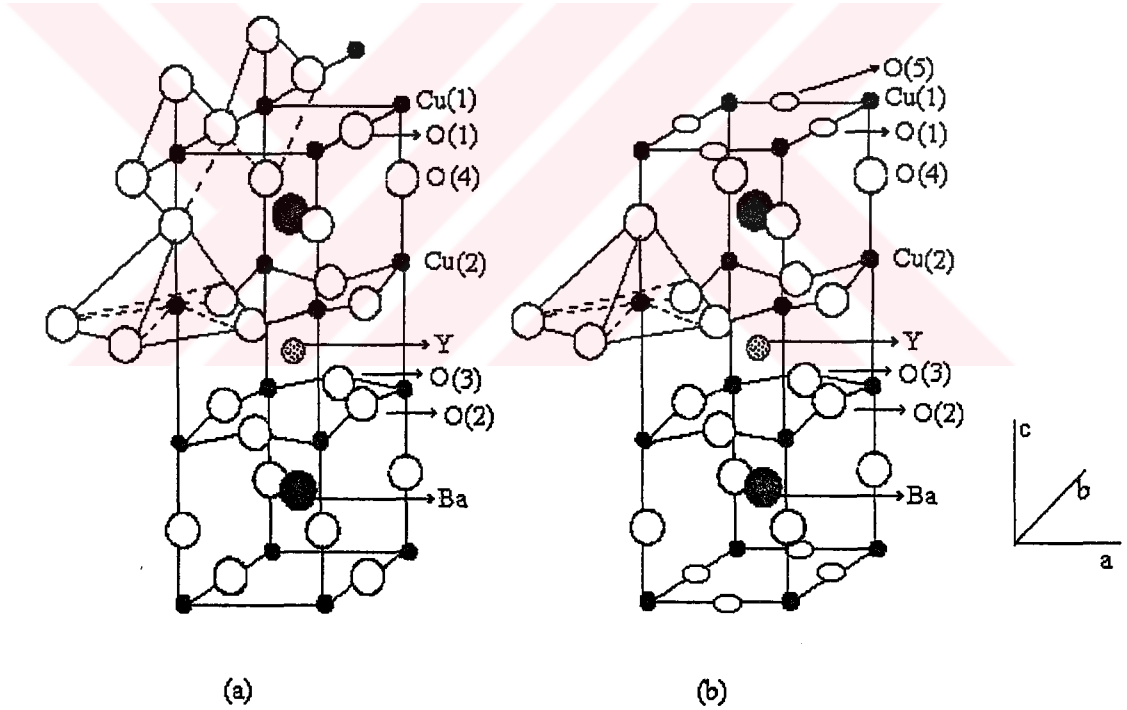
Yüksek sıcaklıkta, $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ (M=Ba, Sr, Ca) sistemleri, hacim merkezli tetragonal K_2NiF_4 yapıda olup I4/mmm simetrisine sahiptirler[43,46]. Düşük sıcaklıklarda (500K sıcaklığın altına inildiğinde) ise, bu bileşikler tetragonal fazdan ortorombik faza geçmektedirler. Bu ortorombik faz, $Abma$ ve $Cmca$ uzay grubu simetrilerine sahip olabilmektedir[47].

3.1.2. Y-Ba-Cu-O sistemlerinin kristal yapıları

Sıvı azot sıcaklığının üzerinde kritik sıcaklığa sahip ilk üstüniletken bileşik olan ve bu nedenle keşfi üstüniletken çalışmalarında devrim olarak gösterilen Y-Ba-Cu-O(YBCO) bileşikleri üzerine yapılan ilk çalışmalarda, $YBa_2Cu_3O_{9-x}$ formülü kullanılmıştır[41,48]. Çünkü, önerilen perovskit yapıda 9 tane oksijen atomu bulunmaktaydı. Daha sonra, 14 atomlu perovskit birim hücrede 8 oksijen örgü noktasının olduğu belirlenmiştir[41]. $YBa_2Cu_3O_{8-x}$ formülü uzun süre kullanılmış daha sonra kristal yapıda oksijen boşlukları olduğu, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ formülünün bu üstüniletken sistemleri için uygun olduğu gösterilmiştir[41,48]. YBCO sistemine ait bilinen kararlı bileşikler, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $YBa_2Cu_4O_8$ (veya $Y_2Ba_4Cu_8O_x$) ve $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-x}$ 'dir.

3.1.2.1. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'in kristal yapısı

X-ışınları ve nötron kırınım çalışmaları, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ üstüniletken bileşiklerinin Şekil 3.4'de gösterildiği gibi tabakalı bir yapıya sahip olduğunu ve oksijen stokiyometrisine bağlı olarak ortorombik veya tetragonal olmak üzere iki farklı kristal simetrisinde olabildiklerini göstermiştir[49]. Ortorombik veya tetragonal kristal simetrilerinin oluşumunun kristal örgüdeki oksijen atomu boşlukları ile bu boşlukların kristal yapıdaki düzenlenmelerine bağlı olduğu görülmüştür[43]. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'de oksijen miktarı örnek hazırlama şartlarına bağlı olarak 6 ile 7 arasında değişmektedir[49,51]. $YBa_2Cu_3O_7$ bileşiği, ortorombik yapıda olup Pmmm uzay grubundadır(Şekil 3.4a). $YBa_2Cu_3O_6$ 'nın ise tetragonal



Şekil 3.4. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'in, a) Ortorombik b) Tetragonal kristal yapısı [50].

yapıda $P4/mmm$ uzay grubunda olduğu görülmüştür[43,49,51](Şekil 3.4b). 6 ile 7 arasındaki oksijen miktarlarında yapı, ortorombik veya tetragonal kristal simetrilerine sahip olabilmektedir. Ortorombik-tetragonal faz geçişi oksijen

miktarının 6.5 olduğunda elde edilmektedir[49,52]. Bu oksijen miktarının üzerinde yapının ortorombik altında ise tetragonal simetriye sahip olduğu görülmüştür[49,52].

Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de $YBa_2Cu_3O_7$ ve $YBa_2Cu_3O_6$ bileşiklerindeki atomik konumlar, atomların birim hücredeki sayıları, birim hücre hacmi(V) ve a, b, c örgü parametreleri verilmektedir.

Ortorombik yapıda, Şekil 3.4b'de gösterilen O(5) konumunun tamamen boş olduğu ve O(1) konumunun ise tamamen veya kısmen dolu olduğu, tetragonal simetride ise, O(1) ve O(5) konumlarının eşit doldurulma olasılıklarına sahip olduğu belirlenmiştir[53-56](Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2).

Çizelge 3.1. Ortorombik $YBa_2Cu_3O_7$ bileşiğindeki atomik konumlar ve atomların birim hücredeki sayıları. Uzay grubu: Pmmm, $a=38591(1)A^\circ$, $b=3.9195(1)A^\circ$, $c=11.8431(5)A^\circ$, $V=179.137A^{o3}$ [43].

<u>Atom</u>	<u>Birim Hücredeki</u>			<u>Atom Sayısı</u>
	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>	
Y	0.5	0.5	0.5	1
Ba	0.5	0.5	0.1895(3)	2
Cu(1)	0.0	0.0	0.0	1
Cu(2)	0.0	0.0	0.3574(3)	2
O(1)	0.0	0.5	0.0	0.65(2)
O(2)	0.5	0.0	0.3767(4)	1.89(2)
O(3)	0.0	0.5	0.3804(5)	2
O(4)	0.0	0.0	0.1542(5)	2
O(5)	0.0	0.0	0.0	0.06(2)

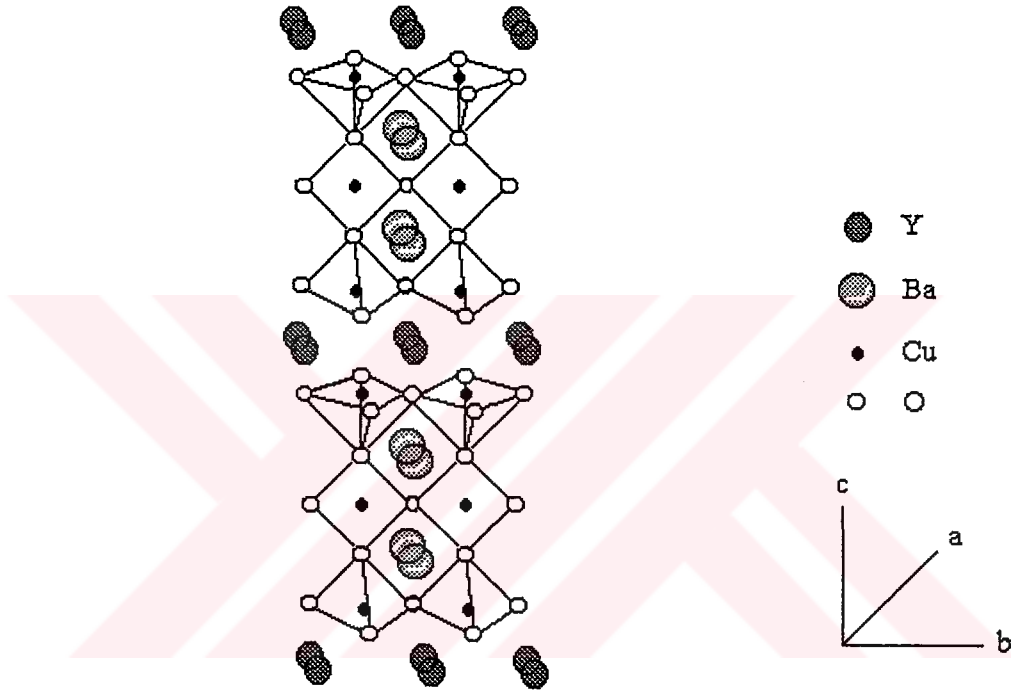
Bakır atomları Cu(1) ve Cu(2) olarak adlandırılan iki farklı konuma sahiptir(Şekil 3.4a)[58]. Bunlardan Cu(1), O(4) ve O(1) konumlarındaki oksijen atomlarıyla birim hücrenin alt ve üst kısmında oluşturdukları kare düzlemsel yapının köşelerinde yerleşmiştir ve Cu(1)-O(1) uzunluğu $\sim 1.9429A^\circ$, Cu(1)-O(4)

Çizelge 3.2. Tetragonal $YBa_2Cu_3O_6$ bileşiğindeki atomik konumlar ve atomların birim hücredeki sayıları. Uzay grubu: $P4/mmm$, $a=b=39018(1)A^\circ$, $c=11.9403(5)A^\circ$, $V=181.781(8)A^\circ$ [43].

<u>Atom</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>	<u>Atom Sayısı</u>
Y	0.5	0.5	0.5	1
Ba	0.5	0.5	0.1914(3)	2
Cu(1)	0.0	0.0	0.0	1
Cu(2)	0.0	0.0	0.3590(3)	2
O(1)=O(5)	0.0	0.5	0.0	0.21(2)
O(2)=O(3)	0.5	0.0	0.3792(2)	2
O(4)	0.0	0.0	0.1508(5)	2

ise $\sim 1.846A^\circ$ dur[58]. Ayrıca Cu(1) ve O(1), ortorombik yapıda b-örgü parametresi boyunca uzanan zincir yapıyı oluşturmaktadır. O(1) konumlarında rastgele görülen oksijen boşlukları sonucu bu zincir yapı kesilmektedir. Cu(2) ise 4 oksijen atomu ile çevrelenmiştir. Bunlardan ikisi O(2), diğer ikisi de O(3) konumlarındaki oksijen atomlarıdır(Şekil 3.4a). Cu(2)-O(2) bağ uzunluğu $1.9299A^\circ$, Cu(2)-O(3) bağ uzunluğu ise $1.9607A^\circ$ dur[58]. Bu dört atom hemen hemen kare düzlemsel yapıdadır. Fakat, Cu(2) konumundaki Cu O(4) konumuna doğru $0.28A^\circ$ kadar kaymıştır. Yitrium, Cu-O düzlemlerinin arasında $(1/2,1/2,1/2)$ konumunda bulunmaktadır](Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2). İki baryum atomu ise, bu düzlemlerin alt ve üst kısımlarındadır. 10 oksijen ile komşuluğa sahip olan baryum 4 oksijen ile kare düzlemsel bir yapı göstermektedir. Baryum yitriuma göre daha büyük olduğundan Cu-O düzlemlerini yitriuma doğru itmektedir. Bu nedenle Cu-O düzlemleri a-b düzlemine göre bir açı yapmaktadır(Şekil 3.4). O(2) ve O(3) ile kare düzlemsel yapıya sahip Cu(2), O(4)'ün eklenmesiyle piramidal bir yapı göstermektedir(Şekil 3.5). Ba-O(2),O(3)uzunluğu $2.9A^\circ$, Ba-O(4) uzunluğu ise $2.7A^\circ$ dur. Y^{+3} ise $2.4A^\circ$ uzaklıkta bulunan 8 oksijen komşuluğuna sahiptir ve Y^{+3} tabakaları oksijen içermemektedir.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ile $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ arasındaki fark, bir boyutlu karaktere sahip olan Cu-O zincir yapısında gözlenmektedir. Tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ yalıtkandır ve zincir yapı göstermemektedir. Kritik sıcaklık oksijen miktarı ile değişmekte 60K ve 90K'de olmak üzere iki plato göstermektedir. Oksijen miktarı 6.5 olduğu zaman b-ekseni boyunca Cu-O zincirleri oluşmakta ve kritik sıcaklık 60K olmaktadır. Düzenli zincir yapı,



Şekil 3.5. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bileşiğinin kristal yapısı[5]

oksijen miktarının 7 olduğu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bileşiğinde oluşmakta ve bu durumda 90K'de kritik sıcaklık gözlenmektedir. Tetragonal yapıda bulunmayan zincir yapı, oksijen stokiyometrisi 6.5 olduğu anda kısa erişimli oksijen-boşluk düzeni göstermektedir[53,55]. Bu nedenle, bu stokiyometri düzen-düzensizlik geçiş stokiyometrisi olarak adlandırılmaktadır.

YBCO sistemlerinde Cu-O düzlemlerinde boşluk konsantrasyonunun bir değerinde üstüniletkenlik oluşmakta ve boşluk konsantrasyonunun artmasıyla da üstüniletkenlik geçiş sıcaklığının arttığı görülmektedir. Düzlemler için elektron

deposu olarak davranan Cu-O zincirlerinin bu bileşiklerde üstüniletkenliğin oluşması için gerekli olduğu görülmüştür[48].

Cu-O düzlemlerindeki Cu, +2 değerliğini alırken, Cu-O zincirlerinde ise +3 ve +1 değerliklerini de alabilmektedir. Bu nedenle, ortalama bakır değeri $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ için +2.33 olmaktadır.[59]. Termopower ve Hall olayı ölçümleri $x < 0.5$ için bileşiklerin p-tipi iletkenlik gösterdiğini ortaya koymaktadır[46,55]. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinde oksijen miktarının 7 ve 6 olma durumuna göre bakır atomlarının oksijen komşuluğunun sayısı 4'ten 2'ye değişmekte buna bağlı olarak da bakır atomlarının değeri +2.33'den ($x=0$ da), +1.67 değerine ($x=1$ 'de) düşmektedir. Böylece, $YBa_2Cu_3O_7$ Cu^{+2}/Cu^{+3} karma değeri gösterirken, $YBa_2Cu_3O_6$ Cu^{+1} ve Cu^{+2} karma değeri göstermektedir. Bakırın Cu^{+1} ve Cu^{+3} değeri zincir yapıda görüldüğünden birim hücre başına düşen oksijen miktarındaki azalma, zincirlerdeki oksijenlerin azalmasına, dolayısıyla zincir yapıda kısmen veya tamamen bozulmaya bunun sonucunda da Cu^{+3}/Cu^{+2} oranında düşüşe neden olmaktadır. Bu nedenle, YBCO bileşiklerinde üstüniletkenliğin oluşması için Cu-O zincirlerinin büyük bir öneme sahip olduğu düşünülmektedir[46,53,58].

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinde yapılan band yapısı çalışmalarına göre[49], oksijenin yapıdan çıkması ile iletim elektronlarının sayısını artmakta ve Fermi düzeyi yükselmektedir. Fermi düzeyindeki bu artış, iyonik görüntüdeki ortalama bakır değeriindeki azalmaya neden olmaktadır. Fermi düzeyindeki durum yoğunluğu düşükse üstüniletkenlik geçiş sıcaklığı düşmekte, x sıfırdan 0.5 değerine yükseldiği zaman durum yoğunluğu 1/2 çarpanı kadar azalmaktadır[49]. Bu da azalan oksijen miktarı ile kritik sıcaklığın düşüşü için yeterli bir nedendir. Böylece oksijen boşlukları, bir boyutlu Cu-O zincirlerini bozmakta ve yüksek durum yoğunluğuna neden olan bir boyutlu band yapısının, zincirlerle ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinin önemli özelliklerinden biri de kristal yapıya oksijenin girmesi sırasında oluşan ve maddesel streslerden kaynaklanan ikizlenmedir[55,56,60-62]. Ortorombik $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'de a ve b parametreleri birbirlerine çok yakındır [$(b-a)/1/2(a+b)=0.01$] ve a ve b parametreleri örnek hazırlanması sırasında arasıra birbirlerinin yerine geçebilmektedirler. Elektron mikroskobu ve x-ışınları kırınım çalışmalarında gözlenmiş olan bu olay ikizlenme

olarak adlandırılmaktadır[63]. İkiz düzleminin (110) olduğu ve bu düzlemin 80nm'lik bir uzayı doldurduğu Hewat tarafından bulunmuştur[63]. İkizlenme miktarı, hazırlanma yöntemi ve şartlarına göre örnekler arasında farklı değerlere sahip olabilmekte ve ortorombik yapıda Cu-O zincirlerinin farklı yönelimi ile artmaktadır. İkizlenmemiş kristaller ya da filimler üstüniletkenliği sağlayabilmekte, bununla birlikte, ikizlenmiş bölgelerin bir optimum değerinde üstüniletkenlik özelliklerinde bir iyileşme gözlenmektedir[63].

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ önemli derecede bir anizotropi göstermektedir[64-67]. Magnetik ve elektriksel ölçümler ile elektron mikroskobu çalışmalarında gözlenen anizotropi, daha çok yönlendirilmiş örneklerde görülmektedir[68]. Anizotropi, özellikle c'ye dik ve paralel ölçülen kritik akım yoğunluğu[28,67], özdirenç[65,67] ve düşük ve yüksek kritik magnetik alanlarda[28,63,67] belirgin olarak kendini göstermektedir.

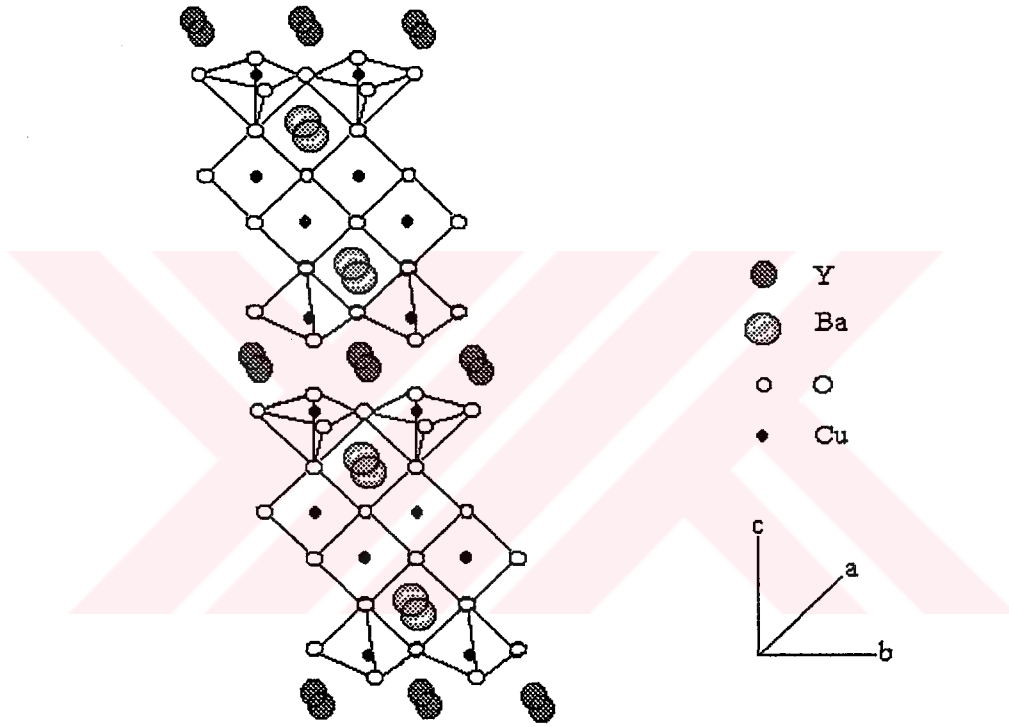
Örneğin, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ üzerine yapılan magnetizasyon çalışmalarından c'ye dik ve c'ye paralel uygulanmış magnetik alanlar, $H_{c\perp}=0.4Koe$, $H_{c\parallel}=6Koe$ olarak bulunmuştur[69]. Benzer şekilde, akım yoğunluklarında da büyük bir anizotropi görülmektedir. c'ye dik ve paralel yöndeki akım yoğunlukları; $J_{c\parallel}=2.1*10^5 A/cm^2$, $J_{c\perp}=4.6*10^4 A/cm^2$ olarak ölçülmüş, kritik akım yoğunluklarındaki anizotropi ($J_{c\parallel}/J_{c\perp}$) 4.6 olarak bulunmuştur[69].

3.1.2.2. $YBa_2Cu_4O_8$ 'in kristal yapısı

$Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ genel formülüne sahip bileşiklerin n=2 kolu olarak adlandırılan $YBa_2Cu_4O_8$ üstüniletken bileşiği ilk olarak $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinin yığın ve ince filim mikroyapı çalışmalarında gözlenmiştir[70,72]. $YBa_2Cu_4O_8$ fazı yüksek oksijen basıncında(500 bar) ve $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'den daha yüksek bir tavlama sıcaklığında(1000°C) hazırlanabilmektedir[78].

80K civarında kritik sıcaklığa sahip[72,74] olan $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 'den daha kararlı oksijen stokiyometrisine sahiptir[72]. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gibi yavaş soğuma ya da oksijen ortamında tavlama gerektirmeyen $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 'in, hazırlanmasının usandırıcı bir süreç olduğu ileri sürülmektedir[72].

Bu yeni yapıda, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bileşiğinde görülen bir boyutlu Cu-O zincirleri yerini çift Cu-O zincirlerine bırakarak kare düzlemsel bakır-oksijen yapısı oluşturmaktadır[77](Şekil 3.6). Şekil 3.6'dan görülebileceği gibi, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$



Şekil 3.6. $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ bileşiğinin kristal yapısı[5].

birim hücresi, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 'ün birim hücresindeki Cu-O zincirine b örgü parametresi boyunca b/2 kadar kaymış ikinci bir Cu-O zincirinin eklenmesiyle elde edilebilmektedir. Eklenmiş olan zincire komşuluğu bulunan O(4) ve alt Cu-O düzlemi de b/2 kadar kaymış durumdadır[77]. Böylece, bakır ve oksijen atomları b ve c boyunca kare düzlemsel bir ağ oluşturmaktadır. Çift zincirin her bir oksijen atomu üç bakır atomu ile komşudur. Atomlar arası uzaklık ise, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 'deki uzaklıklar ile hemen hemen özdeştir(Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. $YBa_2Cu_4O_8$ bileşiğindeki atomik konumlar ve işgal edilme olasılıkları[77].

<u>Atom</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>	<u>İşgal Olasılığı</u>
Y	0.5	0.5	0.0	1
Ba	0.5	0.5	0.1356(1)	1
Cu(1)	0.0	0.0	0.2127(1)	1
Cu(2)	0.0	0.0	0.0614(1)	1
O(1)	0.0	0.5	0.1454(1)	1
O(2)	0.5	0.0	0.0524(1)	1
O(3)	0.0	0.5	0.0528(1)	0.996(8)
O(4)	0.0	0.0	0.2187(1)	1.0
O(5)	0.0	0.0	0.254(5)	0.032(6)

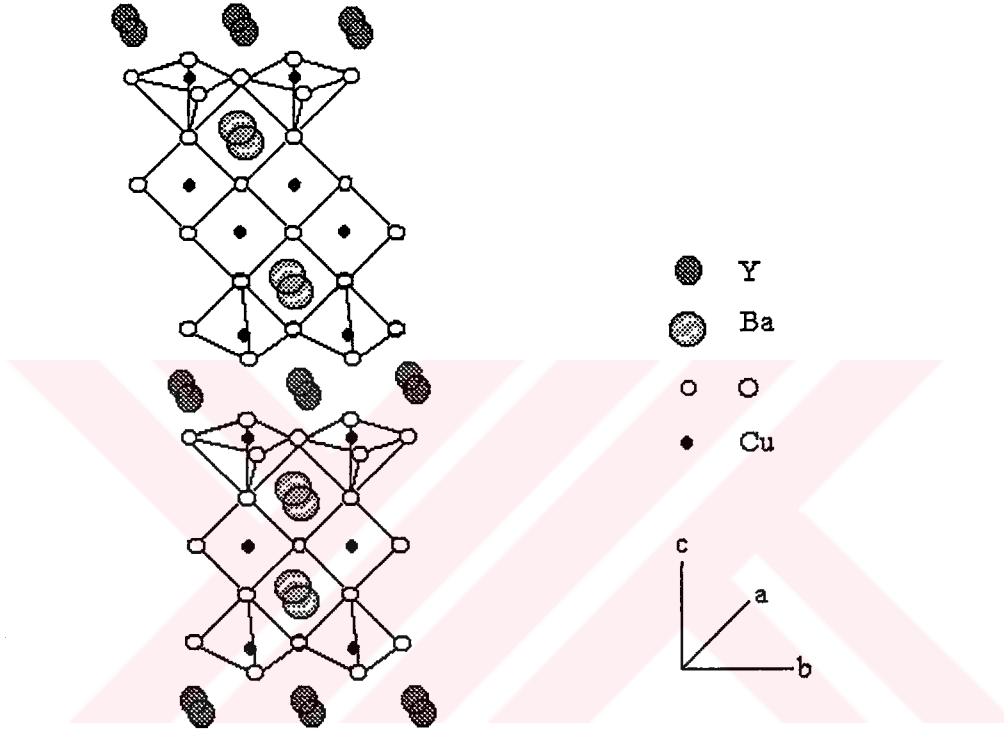
TEM, x-ışınları ve nötron kırınım çalışmalarından kristal yapının, ortorombik yapıda Ammm uzay grubunda olduğu görülmüş[76] ve $a=3.84\text{Å}$, $b=3.87\text{Å}$ ve $c=27.2\text{Å}$ örgü sabitlerine sahip olduğu bulunmuştur[76].

3.1.2.3. $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-x}$ 'in kristal yapısı

$Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ genel formülüne sahip olan bileşiklerin $n=1$ kolu olarak bilinen $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-x}$ ilk olarak $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'in yüksek oksijen basıncı altında eldesi çalışmalarında safsızlık olarak gözlenmiştir. Termodinamik olarak kararlı olan bu bileşik, önceleri 100 bar daha sonraları ise 10 bar oksijen basıncında hazırlanabilmiştir[74]. $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-x}$ 'in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ve Y_2BaCuO_5 bileşikleriyle termodinamik dengede olduğu bulunmuştur[72].

$Y_2Ba_4Cu_7O_{15-x}$ 'in kristal yapısı, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ve $YBa_2Cu_4O_8$ birim hücrelerinin ard arda düzenli şekilde eklenmesi sonucu elde edilebilmektedir. Bu nedenle c-örgü parametresi çok büyüktür(Şekil 3.7). Şekil 3.7'den görülebileceği gibi, $YBa_2Cu_4O_8$ 'in çift zincirleri b örgü parametresi boyunca b/2 kadar kaymıştır.

gibi, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 'in çift zincirleri b örgü parametresi boyunca b/2 kadar kaymıştır. $x=0$ için kritik sıcaklığın $T_c=92\text{K}$ olduğu ve artan x ile azaldığı görülmüştür[74]. Yapı içerisindeki boşluklar, hem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ve hem de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ birimlerindeki Cu-O düzlemlerine dağılmıştır. Bu yüzden $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ve $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ birimlerinden bağımsız değildir[74].



Şekil 3.7. $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$ bileşiğinin kristal yapısı[5].

Oksijence zengin $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$ bileşiğinde Cu-O düzlemindeki oksijen dağılımı çok önemlidir. Çünkü, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 'deki gibi, geçiş sıcaklığı x ile yakından ilişkilidir. $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ birimlerinden dolayı $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 'den daha kararsız oksijen yapısına sahiptir. Bunun sonucunda da $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$ 'den daha homojen bir yapı göstermektedir[73].

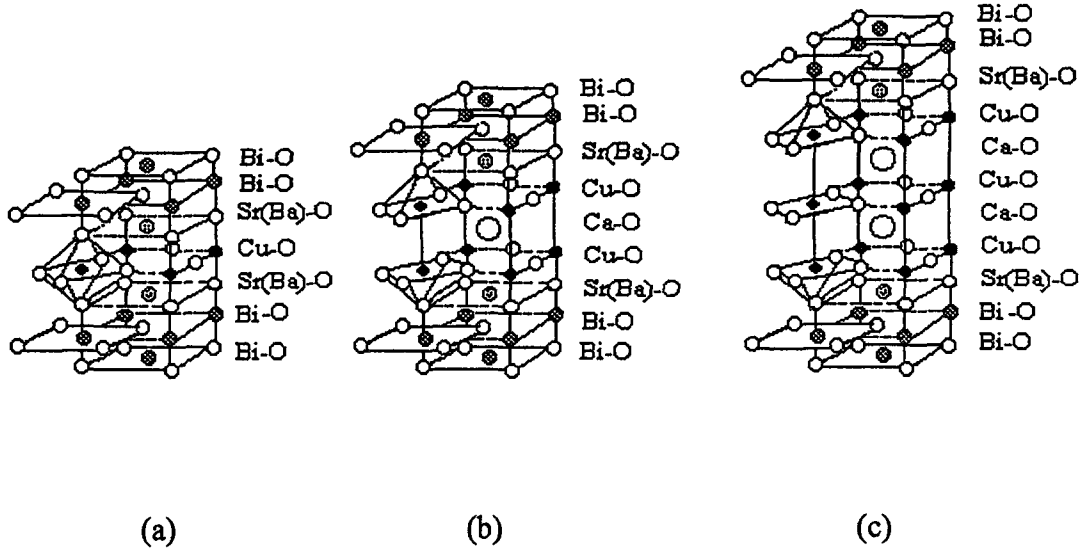
$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$ 'de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ bileşiği gibi Ammm uzay grubundadır ve $a=3.8351(7)\text{Å}$, $b=3.8782(6)\text{Å}$ ve $c=50.5721(69)\text{Å}$ örgü sabitlerine sahiptir[73].

3.1.3. Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemlerinin kristal yapıları

Bi-Sr-Ca-Cu-O(BSCCO) sistemlerinde üstüniletkenlik Maeda ve arkadaşları tarafından 1988 yılında keşfedilmiştir[3]. Bu üstüniletken grubun özelliklerinin başlangıç kompozisyonlarına, hazırlama yöntemlerine ve seçilmiş olan yöntemin değişken parametrelerine (ateşleme sıcaklığı, ateşleme süresi vb.) oldukça hassas olduğu görülmüştür[79]. BSCCO sistemlerinde, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ genel formülü ile elde edilebilen üç faz mevcuttur. Genel denklemde n, bir birim hücrede bulunan Cu-O tabakalarının sayısını vermektedir. n=1 için 30K kritik sıcaklığa sahip $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ (2201), n=2 için yaklaşık 85K kritik sıcaklığa sahip $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (2212), n=3 için 110K kritik sıcaklığa sahip $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ (2223) fazları elde edilmektedir[79]. Şekil 3.8'de gösterilen bu fazların birim hücreleri iki çift Bi-O tabakaları arasına yerleşmiş Sr-O, Cu-O ve Ca-O tabakalarından ibarettir.

n=1 fazında Cu atomları, O atomları ile kare piramidal bir yapı göstermektedir. Piramidal yapının üst ve alt kısımlarında Sr-O tabakaları bulunmaktadır(Şekil 3.8). Bir birim hücrede, 4 tane Bi-O tabakası bulunmaktadır. Yalnızca Cu-O kare piramidal yapının üst kısmını düşünürsek, ilk Bi-O tabakası BiO_3 , Sr-O₂ tabakasından 2.9\AA , ikinci Bi-O tabakası Bi-O_2 ise, 2.0\AA uzaklıktadır. Bu uzaklıklar, benzer olarak alt Bi-O tabakaları için de geçerlidir. n=1 fazının, $a \approx b = 5.4\text{\AA}$ ve $c = 24.4\text{\AA}$ birim hücre boyutlarına sahip hacim merkezli tetragonal, ya da $a \approx b = 3.9\text{\AA}$ ve $c = 24.4\text{\AA}$ birim hücre boyutlarına sahip bozunmuş ortorombik simetride olduğu ileri sürülmektedir[80-82].

n=2 fazı ise, n=1 fazından, Cu-O tabakaları arasında bir Ca-O tabakasının bulunması dışında farklı değildir. Yani iki Sr-O₂ ve bir Cu-O tabakasından oluşan Sr-Cu-Sr düzeni bozulmakta, iki Sr-O₂ tabakası arasında ikinci bir Cu-O tabakası oluşmakta ve yine bu iki Cu-O tabakası arasına, bir Ca-O tabakası girmektedir(Şekil 3.8). Böylece Sr-Cu-Ca-Cu-Sr düzeni oluşmaktadır. Bu fazda Cu-O tabakaları, CuO_5 piramidleri şeklindedir. Birim hücre boyutları, $a \approx b = 5.37\text{\AA}$



Şekil 3.8. BSCCO sisteminin kristal yapıları[79]. a-n=1 fazını, b-n=2 fazını, c-n=3 fazını göstermektedir.

ve $c=3.09\text{Å}$ olarak verilmektedir[79,80]. Kristal simetrisinin, ortorombik ya da pseudo tetragonal olduğu ileri sürülmektedir[79,80].

n=3 fazında ise, Bi-O ve Sr-O tabakalarının sayısı ve düzeni değişmemekte ve birer tane daha Cu-O ve Ca-O tabakalarının yapıya girmesi ile Sr-Cu-Ca-Cu-Ca-Cu-Sr düzeni oluşmaktadır. Son oluşan Cu-O tabakasında bakırın oksijen ile karesel bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Örgü parametreleri, $a \approx b = 5.4\text{Å}$ ve $c = 37.1\text{Å}$ boyutlarındadır ve kristal simetri ortorombikten düşük değildir[53,79, 84,88].

Bu sistemlerde üstüniletkenlik geçiş sıcaklığının, Cu-O tabakalarının artması ile arttığı görülmektedir. BSCCO sistemlerinin genel yapısal karakteristiklerinden birisi de, bunların tek faz olarak eldesinin zorluğudur. Bir başka özellikleri de, sonuç stokiyometrilerinin başlangıç stokiyometrilere oldukça farklı olabilmeleridir. Maeda ve arkadaşları[3], bakırca zengin 2223 (n=3) fazını hazırlayabilmek için 1112 çıkış stokiyometrisini, Tarascon ve arkadaşları[79] ise 4336 çıkış stokiyometrisini kullanmışlar ve genelde tek faz elde edememişlerdir. Tek bir tanecikte bile görülen bu karışık faz özelliği, BSCCO sistemlerini bozuk ve karmaşık yapıya bir hale

getirmektedir[79]. Mikroyapıda bile görülen bu bozukluk ve karışık faz özelliği, bu sistemlerin bütün özelliklerini (kritik sıcaklık, kritik akım yoğunluğu ve kritik magnetik alan gibi) etkilemektedir. Örneğin, 110K kritik sıcaklığa sahip $n=3$ fazında kritik sıcaklığın başlangıcı 110K olmasına rağmen, tanecik sınırları yakınlarında $n=1$ ve $n=2$ fazlarının oluşması nedeniyle sıfır direnç daha düşük sıcaklıklarda elde edilebilmektedir. Yapıda bizmut ile kurşunun kısmi yer değiştirilmesinin direnç-sıcaklık($R-T$) eğrilerinde görülen bu istenmeyen durumu ortadan kaldırarak özelliklerde iyileşme sağladığı görülmüştür[85]. Bütün yüksek sıcaklık üstüniletken sistemlerinde olduğu gibi, BSCCO sistemlerinin kristal yapısı da c örgü parametresinin a ve b örgü parametrelerine göre oldukça büyük olmasından dolayı büyük bir anizotropi göstermektedir.

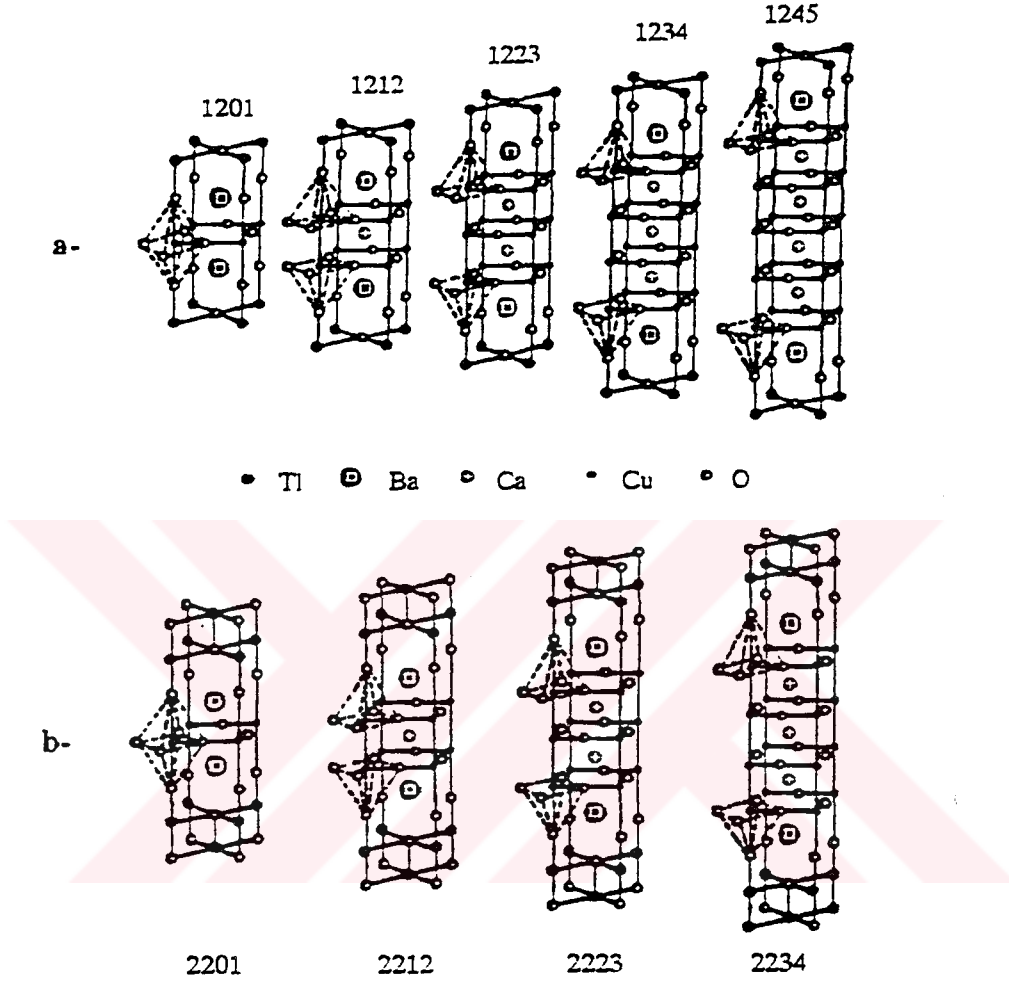
3.1.4. Tl-Ba-Ca-Cu-O sistemlerinin kristal yapıları

BSCCO sistemlerinin keşfinden sonra Shang ve Hermann[4], direnci 120K'de düşmeye başlayan ve sıfır direnç durumu 107K'de gözlenen Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) sistemini bulmuşlardır. Daha sonraki çalışmalarda kritik sıcaklık 125K'e yükseltilmiştir[86]. $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$ genel formülüne sahip TBCCO sistemi $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3+y}(m=1)$ ve $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}(m=2)$ olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. Bunlardan tek Tl tabakası içeren birinci grupta $n=1,2,3,4,5$ fazları, iki Tl tabakası içeren ikinci grupta ise ancak $n=1,2,3$ fazları oluşturulabilmiştir[86-88] (Şekil 3.9).

i. $m=1$ yapısı

Şekil 3.9'dan görülebileceği gibi, kristal yapı tetragonal simetriye sahiptir. Birim hücre boyutları, $n=1,2,3,4,5$ olmak üzere, $a=3.8\text{\AA}$, $b=3.8\text{\AA}$ ve $c=(5.4+3.4n)\text{\AA}$ dur. Yapı, $n=1$ için üstüniletken özellik göstermezken, $n=2,3,4,5$

için üstüniletkenlik göstermektedir. Bu fazların kritik sıcaklıkları $n=2$ için 90K, $n=3$ için 110K, $n=4$ için 112K ve $n=5$ için 115K olarak bulunmuştur[89].



Şekil 3.9. TBCCO sistemlerinin kristal yapıları[86-88]. a) Tek tabakalı
b) Çift tabakalı.

ii. $m=2$ Yapısı

BSCCO sistemlerine benzeyen $m=2$ yapısında da farklı kritik sıcaklık gösteren fazlar bulunmuştur. Şekil 3.9'da gösterilen ve farklı kritik sıcaklığa sahip bu fazlar n , Cu-O tabakalarının sayısı olmak üzere, $Tl_2Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+4+y}$ genel formülünden elde edilebilmektedir. Artan Cu-O

düzlemlerinin sayısı ile kritik sıcaklık artışı TBCCO sistemlerinde de görülebilmektedir.

n=1 fazı için kritik sıcaklık $T_c=10K$ 'dir. Birim hücrede oksit tabakalarının ...Tl-Ba-Ca-Cu-Tl... şeklinde bir düzenleniş göstermesiyle oluşan kristal yapı, $I4/mmm$ tetragonal simetrisine sahiptir.

n=2 için elde edilen ve 80K kritik sıcaklığa sahip olduğu belirtilen 2212 fazının kristal yapısının Tl-Ba-Cu-Ca-Cu-Ba-Tl şeklinde tabakalı bir düzenlenme gösterdiği TEM çalışmalarından görülmüştür[90]. Elektron kırınım çalışmalarından da bu fazın, hacim merkezli tetragonal $I4/mmm$ simetrisine sahip olduğu görülmüştür[90].

n=3 için elde edilen ve 125K kritik sıcaklığa sahip olduğu bilinen 2223 fazında 3 Cu-O tabakası ikili Tl-O tabakaları arasında bulunmakta ve birim hücrenin Tl-Ba-Cu-Ca-Cu-Ca-Cu-Ba-Tl şeklinde düzenlenmesi sonucu n=1 ve n=2 fazlarında olduğu gibi tabakalı yapı görülmektedir(Şekil 3.9). Elektron kırınım çalışmaları, 2223 fazının da hacim merkezli tetragonal $I4/mmm$ kristal simetrisine sahip olduğunu ortaya koymaktadır[91]. Düşük Ba ve Ca oranlarında kristal yapı yüz merkezli ortorombik simetri özelliği göstermektedir[91].

Bu üç fazın birim hücre boyutları, n=1 için $a=b=3.9A^\circ$, $c=23.2A^\circ$, n=2 için $a=b=3.9A^\circ$, $c=29.4A^\circ$ ve n=3 için ise $a=b=3.9A^\circ$, $c=36A^\circ$ dur[91].

TBCCO sistemlerinde de farklı çıkış stokiyometrilerinde elde edilebilme özelliği kendini göstermektedir.[79,87].

3.2. Yüksek Sıcaklık Seramik Üstüniletkenlerde Direncin Sıcaklığa Bağımlılığı

Metallerde direnç, elektronların fononlar, safsızlıklar ve kristal kusurlarından saçılmaları ile oluşmaktadır. Böylece bir metalin toplam özdirenci,

$$\rho_T = \rho_f + \rho_s + \rho_k$$

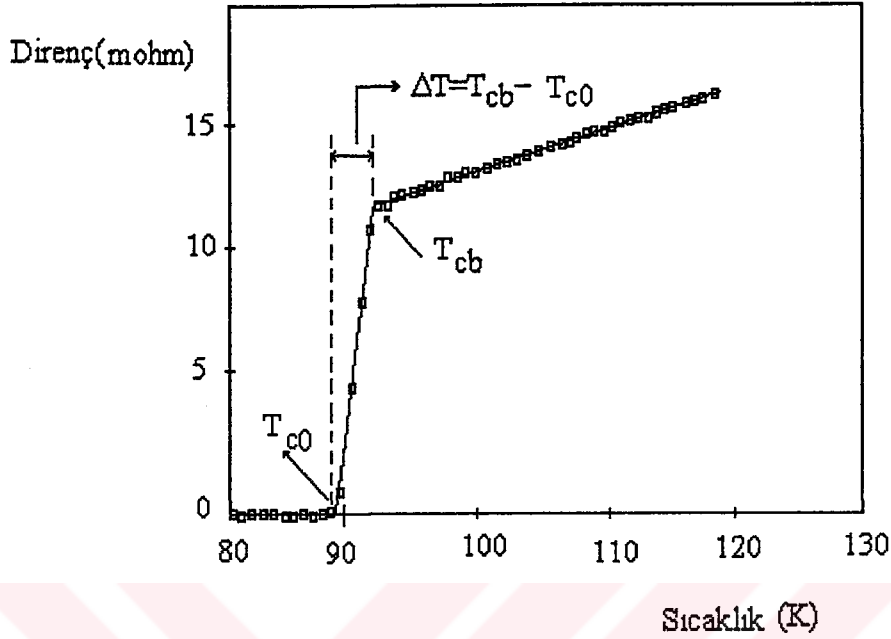
Eş-3.1

ifadesiyle verilir. İfadede, öz direncin safsızlık ve kristal kusurlarından kaynaklanan kısımları (sırası ile ρ_s ve ρ_k) sıcaklıkla değişim göstermezken, fononlardan kaynaklanan kısım (ρ_f) sıcaklığa kuvvetli bir bağımlılık göstermektedir. Kristal kusurlarından saçılma metal için çok küçük bir değere sahiptir. Bu nedenle, öz direnç aşağıdaki gibi verilebilmektedir,

$$\rho_T = \rho_f + \rho_s \quad \text{Eş. 3.2}$$

Üstüniletkenin öz direncinin sıcaklık davranışı Şekil 3.10'da verilmektedir. Şekil 3.10'dan görüleceği gibi, öz direncin, sıcaklık davranışı özellikle belirli bir sıcaklığa kadar metalin öz direncinin sıcaklık davranışı ile uyum içerisindedir. Bu uyum klasik elektron-fonon etkileşiminin mikroskobik çiftlenme mekanizmasında etkili olduğunu göstermektedir. Öz direncin metalik davranış gösterdiği bu sıcaklık aralığı üstüniletken sistemine göre farklı sıcaklık aralıklarında görülmektedir. Örneğin, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ için 90-1000K olduğu belirtilmektedir[92,93].

Seramik üstüniletkenlerde metalik bölgedeki direnç, kristal yapının kuvvetli anizotropi göstermesinden dolayı kristalografik eksenler arasında farklılık göstermektedir. Örneğin, YBCO için iki farklı kristalografik doğrultuda (c'ye dik ve paralel) ölçülen direnç değerleri 50 çarpanı kadar bir değişim göstermektedir[30]. Bu maddelerin direncini etkileyen diğer faktörler, tanecikler arasında oluşabilecek kötü kontaklar ve mikroyapıdan kaynaklanabilecek diğer nedenlerdir[92,95]. Üstüniletkenliğe geçiş sıcaklığı, bir sıcaklık aralığına sahiptir(Şekil 3.9). Artan safsızlık miktarı ile genişleme gösteren ve geçiş bölgesi olarak adlandırılan bu bölge, kritik sıcaklığın belirlenmesini zorlaştırmaktadır.



Şekil 3.10. Üstüniletkenin öz direncinin sıcaklıkla değişimi[96]. T_{c0} sıfır direnç durumunun gözlemlendiği sıcaklık, T_{cb} direncin düşmeye başladığı sıcaklık, ΔT ise geçiş bölgesi genişliğidir.

3.3 YBCO Sisteminin İnfrared Özellikleri:

Titreşim spektroskopisi seramik üstüniletkenlerde yüksek kritik sıcaklıklara neden olduğu düşünülen elektron-fonon etkileşiminin düzeyinin açıklanabilmesi açısından büyük öneme sahiptir. Özellikle anizotropik iletkenlerde önemli olan Cu-O titreşim bandlarının belirlenmesi üstüniletkenlerin[68] yapısal özelliklerinin ve yapı-üstüniletkenlik ilişkilerinin incelenmesinde üstünlük kazandırmaktadır.

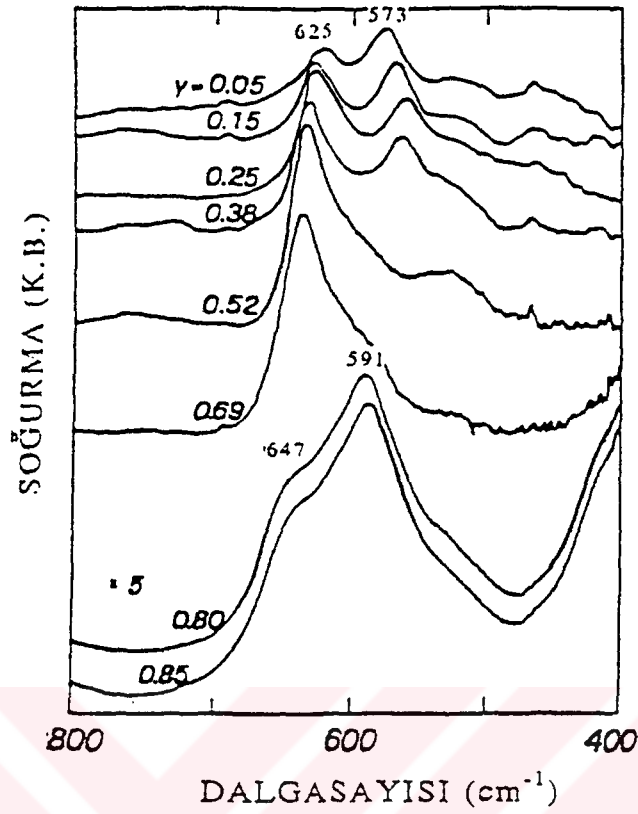
Optiksel titreşim modlarının belirlenmesinde IR ve Raman çalışmaları tamamlayıcı çalışmalardır. Çünkü, bir kısım titreşim modları IR aktif, diğer bir

kısmı ise Raman aktiftir. Bazı titreşim modları ise her iki spektrumda da görülebilmektedir. Bilindiği üzere, IR spektral bandları molekülün elektrik dipol momentinde, Raman bandları ise, molekülün polarizasyonunda bir değişim olduğu zaman görülebilmektedir.

Ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 36 optik titreşim moduna sahip olup bunlar A_g , B_{2g} , B_{3g} , B_{1u} , B_{2u} ve B_{3u} simetrisindedir[97]. Tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, ortorombik yapıya yakın olmakla birlikte O4 oksijeninin eksikliği nedeniyle A_{1g} , B_{1g} , E_g , A_{2u} ve E_u , B_{1u} simetrisinde[97] 33 titreşim moduna (N birim hücredeki atom sayısı olmak üzere $3N-3$) sahiptir. Ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 'de B_{1u} , B_{2u} ve B_{3u} simetrisinde yedişerden 21 mod IR aktif diğerleri ise raman aktiftir. Tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 'de ise A_{2u} simetrisindeki beş ve E_u , simetrisindeki altı mod IR aktiftir.

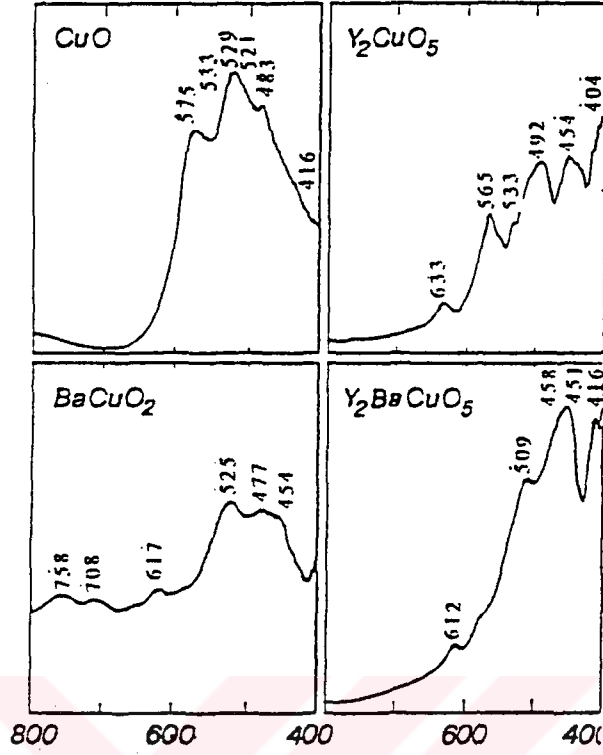
Ortorombik ve tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 'de B_{1u} , A_{2u} simetrisindeki toplam 12 mod c-ekseni boyunca oluşan aktiviteler ile, diğerleri ise (B_{2u} , B_{3u} ve E_u) a, b eksenleri boyuncaki aktiviteler ile ilişkilidirler. Bu modların ayrı ayrı incelenmeleri tek kristallerde IR yansıma çalışmaları ile mümkündür. Elektriksel alan vektörünün (E) c-eksenine paralel olduğu tek kristal çalışmalarında $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 'in B_{1u} modları malzemenin bu yönde düşük yük taşıyıcı yoğunluğuna sahip olması nedeniyle belirlenebilmektedir[98,99]. Fakat E vektörünün a,b düzlemine paralel olduğu çalışmalarda[100,101] B_{2u} ve B_{3u} simetrisindeki titreşim modları serbest yük taşıyıcıları tarafından perdelenmektedir. Bu titreşim modları, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 'da a,b düzleminde serbest yük taşıyıcı yoğunluğunun az olduğu[99] ve $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 'nın simetri özelliklerinin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 'dekine çok benzediği[98,102] göz önüne alınarak aşılabilmektedir[103,104].

Ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 'de $\text{Cu}(2)\text{-O}(2)$ ve $\text{Cu}(2)\text{-O}(3)$ titreşimleri Cu-O düzlemleriyle, $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$ ve $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)$ titreşimleri ise Cu-O zincirleri ile ilişkilidir(Şekil 3.11). Yapıya oksijenin giriş çıkışı Cu-O zincirleri üzerinden gerçekleştiğinden, $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$ ve $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)$ titreşim frekanslarının oksijen miktarı ile değişmesi beklenir[105]. Nitekim, kristal yapıdaki değişimlerle uyumlu olarak $x=0$ 'da gözlenen $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)$ titreşimi $x=0.4$ 'de 560cm^{-1} 'e, $x=0$ 'da 625cm^{-1} 'de gözlenen $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$ titreşimi ise $x=0.4$ için 635cm^{-1} 'e ve $x=0.8$ için 647cm^{-1} 'e kaymaktadır(Şekil 3.11). Pramidal tabandaki düzlemsel $\text{Cu}(2)\text{-O}(2)$ ve $\text{Cu}(2)\text{-O}(3)$ titreşimleri ise daha çok Ba ile Y'un değişmesine karşı hassastır.



Şekil 3.11. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinde Cu-O infrared titreşim frekanslarının oksijen miktarı x ile değişimi[106].

IR spektroskopisi, YBCO bileşiklerinin kristal yapısının ve içerdiği safsızlıkların belirlenmesinde de önemli bir teknik olarak kullanılabilir[106]. Örneğin, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ hazırlanırken oluşabilen safsızlıkların $400-800cm^{-1}$ aralığındaki IR bandları hassas bir şekilde belirlenebilmiştir(Şekil 3.12). YBCO bileşiklerinin IR bandları ile safsızlıklara ait bandların her ikisi de $400-800cm^{-1}$ aralığında görüldüğünden dolayı sisteme ait IR bandlarının ayrıştırılabilmesi zordur(Şekil 3.12). Bu iç içe geçmiş bandların ayrıştırılması, çeşitli matematiksel yöntemlerin kullanılmasını gerekli kılmaktadır[107-109].



Şekil 3.12. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiminde görülen safsızlıkların 400-800 cm^{-1} aralığındaki IR spektrumları[106].

3.4. Yüksek Sıcaklık Seramik Üstüniletken Hazırlama Yöntemleri:

Yüksek sıcaklık seramik üstüniletkenlerinin özellikleri, hazırlanma yöntemlerine göre farklılık göstermektedir. Bu nedenle, seramik üstüniletkenler amaca yönelik olarak değişik yöntemlerle hazırlanmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları, katıhal reaksiyon, çözelti-jel, cam seramik, eritme, ince film ve kalın film yöntemleridir. Bu yöntemlerin birbirlerine göre üstün tarafları bulunmaktadır. Yöntemlerin ortak hedefleri ise küçük parçacık boyutuna sahip istenilen stokiometride homojen örneklerin elde edilmesidir.

3.4.1. Katı hal reaksiyon yöntemi

Katı hal reaksiyon yöntemi, kolaylığı ve ucuzluğu bakımından üstüniletkenlik araştırma grupları tarafından en geniş kullanım alanına sahip olanıdır. Bu yöntemde bileşikler oksit, karbonat, nitrat gibi başlangıç maddeleri ile hazırlanır. Başlangıç maddelerinin saflığı uygun sonuçlar elde edebilmek için şarttır. Başlangıç maddeleri, uygun oranlarda karıştırılır ve ince tozlar haline getirmek için öğütülür. Oda sıcaklığında kararlı olan bu tozlar, üstüniletken sistemine bağlı olarak BSCCO ve TBCCO sistemleri için, 775-850°C'da, YBCO sistemi için ise, 850-900°C'da kalsine edilir. Karıştırma öğütme ve kalsine adımları birkaç kez tekrar edilir ve bu işlemler süresince örnekte renk değişimi gözlenir. Son olarak, tablet yapılarak, yine üstüniletken sistemine bağlı olarak, farklı sıcaklık ve sürelerde tavllanır. Miktarı, hazırlanan sisteme ve amaca göre değişmekle birlikte ısı işlem süresince ortama oksijen verilmelidir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan biri, yeterli derecede kristalleşmenin olabilmesi ve yapı içerisindeki iç gerilmenin ortadan kaldırılabilmesi için soğuma aşamasının düşük soğuma hızında yapılmasıdır. Bir diğer önemli nokta da öğütme sırasında mümkün olduğu kadar ince tozların elde edilmesidir. Özellikle YBCO sistemlerinin mikroyapılarının, oksijen miktarlarının ve üstüniletken geçiş sıcaklıklarının, sentezleme süreçlerine bağlı olarak değişim gösterdiği birçok araştırma grubunca ifade edilmiştir[110-115]. Bu maddelerin sentezlenme aşamasında uygulanması gereken adımlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- i)* İstenilen stokiyometride karıştırılan yüksek saflıktaki başlangıç maddeleri 850-900°C'da hava ortamında reaksiyona tabi tutulmalı,
- ii)* Örnekler tekrar öğütülerek (i) adımı yinelenmeli,
- iii)* (ii) adımında elde edilen tozlar tekrar öğütülüp amaca uygun şekilde tablet haline getirilerek, ateşlenmelidir. Oksijen akışında 900-970°C arasında tavlanan örnekler oksijenin yapıya girdiği sıcaklık olan 450-500°C'a soğutulmalı, ve bu sıcaklık aralığında bir süre bekletildikten sonra düşük soğuma hızı kullanılarak oda sıcaklığına soğutulmalıdır.

Sentezlenmesi gereken numune miktarı fazlaysa, (ii) adımı, elde edilmek istenilen faza tam dönüşüm sağlanana kadar tekrar edilmelidir. Bu metodla elde edilen $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ tabletlerin yaklaşık %85 teorik yoğunluğa sahip olduğu ve %2 civarında safsızlık gösterdiği ileri sürülmektedir[50].

3.4.2. Çözelti-jel yöntemi

Bu yöntem, bilinen seramik hazırlama yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Son 20 yıldır yapılan çalışmalarda elde edilen sonuç, bu yöntemin maddenin saflığını ve mikroyapısını kontrol altında tutabildiğini göstermiştir[116]. Bu işlem, yöntem parametreleri ve başlangıç maddelerinin kimyasındaki değişmelerle gerçekleştirilebilmektedir[116].

Başlangıç maddelerini moleküler düzeyde karıştırmak mümkün olduğundan çok küçük parçacık boyutlarına sahip (0,01 μ m) homojen bir karışımın eldesi mümkün olabilmektedir. Bu yöntemde toz hazırlama, birkaç adımdan oluşmaktadır. İlk olarak başlangıç maddeleri (nitrat veya asetatları) uygun oranlarda karıştırılır ve viskos çözelti elde edebilmek için 60-120°C'da ısıtılma tabii tutulur. Elde edilen çözelti, 90-150°C aralığında tekrar bir ısıtılma tabii tutulur ve jel oluşturabilmek amacıyla yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra kalan su, amonyak veya nitrat gruplarını uzaklaştırmak için 250-500°C'da bir süre vakum altında ateşlenir. Sonuçta, küçük parçacık boyutuna sahip homojen tozlar elde edilir[116].

3.4.3. Cam seramik yöntemi

Bu yöntem, yapı içerisindeki gözenekleri azaltarak, yüksek yoğunlukta homojen örneklerin hazırlanmasına olanak sağlamaktadır. Böylece, parçacıklar arası bağlantılar artmakta, mevcut olanları da kuvvetlenmektedir. Bunun

sonucunda da örneklerin elektriksel, yapısal ve mekanik özellikleri iyileşmektedir. Bu yöntemde başlangıç maddeleri, uygun oranlarda karıştırılıp öğütüldükten sonra, üstüniletken sistemine bağlı olarak 1050-1250°C'da uygun bir kroze içerisinde eritilir. Camı yapısının oluşturulabilmesi için erimiş haldeki örnek, iki plaka arasındaki soğuk bir yüzeye dökülerek ani soğuma sağlanır. Bu şekilde elde edilen camı plakalar tavlansak üstüniletken yapı elde edilir. Bu yöntemde en önemli nokta, yüksek sıcaklıklarda kroze ile üstüniletken madde arasında oluşabilecek kimyasal reaksiyondur[117,118]. Bu reaksiyonu önleyebilmek için genellikle, yüksek erime sıcaklığına sahip platin krozeler kullanılmaktadır[119].

3.4.4. İnce filim hazırlama yöntemleri

Yüksek sıcaklık üstüniletkenlerin mikroelektronikte kullanılabilmesi uygun tabanlar üzerine ince filim üstüniletkenlerin eldesine bağlıdır. Üstüniletken ince filimlerin eldesi için, bilinen tüm ince filim hazırlama yöntemleri, buharlaştırma, püskürtme, sputtering, elektrokimyasal kaplama, lazer ablation v.s. kullanılmıştır[120-127].

İnce filim yöntemlerinde başlangıç stokiyometrilerinin elde edilebilmesi, yeterli miktarda oksijenin yapıya girebilmesi, taneciklerin yönelimlerinin sağlanabilmesi zordur. Bu sorunların aşılabilmesi, uğraştırıcı ve ek işlem gerektiren bir süreçtir. Örneğin, istenilen stokiyometriyi elde edebilmek için başlangıç stokiyometrileri değiştirilmektedir. Bu işlem, hem uzun süre, hem de çok sayıda deneme gerektirmektedir. Ayrıca, ince filim yöntemlerinin çoğunda elde edilmiş filimlerde oluşan oksijen eksikliğini giderebilmek için filimler, O₂ ortamında yeniden ısı işleme tabii tutulmaktadır.

Üstüniletken ince filimlerinin elde edilmesinde dikkat edilmesi gereken nokta, uygun tabanların seçilmesidir. Madde ile tabanın kristal yapı sabitlerinin ve termal genleşme katsayılarının uyuşması ve taban ile filim arasındaki kimyasal etkileşimin en az düzeyde olması gerekmektedir. Tersine bir durumda, filim

içerisinde kristal kusurları, düzensizlikler ve safsızlıklar oluşacaktır. Üstüniletken ince filim eldesinde üstüniletken sistemine göre, Sr, MgO, SrTiO₃, Al₂O₃ ve YSZ tabanlar kullanılmaktadır[105,120-127].

3.4.5. Kalın filim hazırlama yöntemleri

Özellikle aktif ve pasif elektronik devre elemanları yapımında geniş kullanım alanına sahip olabilecek üstüniletken kalın filimler, ince filimlere göre daha ucuz ve daha kolay elde edilebilmektedir. Kalın filim üstüniletkenlerin istenmeyen tarafları ise şöyle özetlenebilir;

- i)* Mikroyapıdaki porozite,
- ii)* Düşük kritik akım yoğunluğu,
- iii)* Yüksek sıcaklıkta($\geq 1000^{\circ}\text{C}$) ateşleme sırasında madde ile taban arasında kimyasal reaksiyonların oluşmasıdır.

Yüksek sıcaklık üstüniletken kalın filimler Si, SrTiO₃, Al₂O₃, MgO ve YSZ tabanlar üzerine hazırlanabilmektedir.[128-130].

3.5. YBCO Üstüniletken Bileşiklerin Reaksiyon Kinetiği

Başlangıç stokiometrisinin tek faz olarak elde edilebilmesi başarılı bir sentez ile mümkündür. Üstüniletken bileşiğin başarılı şekilde sentezlenebilmesi, reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtıldığı zaman denge konumuna nasıl geldiğinin bilinmesi ile sağlanabilir.

YBCO bileşiklerinin elde edilebilmesi için izlenen ortak yol, BaCO₃, Y₂O₃ ve CuO başlangıç maddelerinin karıştırılarak ısıtılmasına tabi tutulmasıdır. Bazı

durumlarda $BaCO_3$ yerine BaO_2 kullanılmaktadır. Bu yöntemde bileşiklerin eldesini etkileyen en önemli faktör ısı işlem şartlarıdır.

Örneklerin yüksek sıcaklıklarda ısı işlemine tabi tutulması, tanecik büyüklüklerinin ve tanecikler arası bağlantıların artmasına neden olacaktır. Bu durum da, örneğin mekanik dayanımı arttıracak ve mikroyapıyı etkileyecektir.

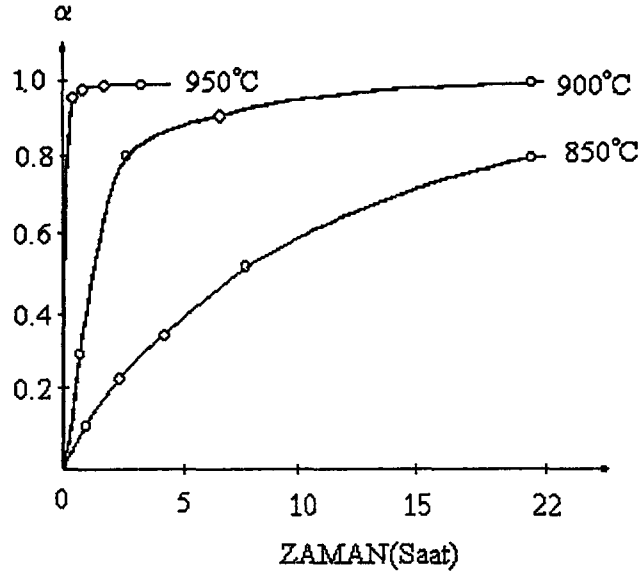
Çizelge 3.4'de oksijen ortamında $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinin sentezlenmesi süresince oluşan reaksiyon ürünleri ve oluşma sıcaklıkları verilmiştir. Reaksiyon sırasında oluşan ara ürünler özellikle ısı işlem şartları ile yakından ilişkilidir[131].

Çizelge 3.4. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'in sentezlenmesi süresince oluşan reaksiyon ürünleri ve oluşum sıcaklıkları[131].

<u>Sıcaklık(°C)</u>	<u>Reaksiyon Ürünleri</u>
850	Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $BaCuO_2$
900	Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $BaCuO_2$, $YBa_3Cu_2O_7$
925	Y_2O_3 , CuO , $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $BaCuO_2$, Y_2BaCuO_5
950	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 , CuO

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'in oluşumu başlangıç maddelerinin bu bileşiği vermek üzere bozunmalarına bağlıdır. Bu maddeler yüksek sıcaklıklarda bozunmakta ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla diğer maddelerle daha fazla reaksiyona girmektedirler. Bu durum Şekil 3.13'de verilen $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'in sentezi süresince $BaCO_3$ 'ün Y_2O_3 ve CuO ile reaksiyona girme kesrinin(α) sıcaklık ve zamanla olan değişiminden görülebilmektedir.

Çizelge 3.4 ve Şekil 3.13'den görülebileceği gibi, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ oluşumu başlangıç bileşenleri arasındaki reaksiyonun artması nedeniyle $950^\circ C$ 'da hızlanmaktadır. Bu duruma $950^\circ C$ civarında oluşan sıvı fazın neden olduğu ileri sürülmektedir[131,132]. Safsızlık veya başlangıç maddelerinin homojen şekilde karıştırılmaması sonucu oluştuğu düşünülen[132] sıvı fazın, reaksiyonu hızlandırdığı gibi $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ yoğunluğunun artmasına ve tanecik boyutlarının



Şekil 3.13. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinin sentezi süresince $BaCO_3$ 'ün Y_2O_3 ve CuO ile reaksiyona girme kesrinin sıcaklık ve zamanla değişimi[131].

büyümesine de neden olduğu belirtilmektedir[132].

Sonuç olarak, YBCO bileşiklerinin sentezi, deneysel parametrelerin seçimine ve uygulanmasındaki titizliğe bağlıdır.

3.6. Tanecikli Yapının Üstüniletkenliğe Etkisi

Yüksek sıcaklık üstüniletkenler, boyutları genellikle $0.3-3\mu m$ arasında değişen tanecikli yapıdadır[41]. Tanecikler, yapı içerisinde boyut dağılımına ve farklı yönelimlere sahiptirler. Bu durum, magnetik duygunluk-sıcaklık ve direnç-sıcaklık eğrilerini etkilemekte ve normal-üstüniletken geçiş sıcaklık aralığının genişlemesine neden olmaktadır[41].

Taneciklerin uygulanmış magnetik akıyı dışlamaları nedeniyle magnetik duygunluk-sıcaklık eğrileri yayvanlaşmakta ve direnç ölçümlerine göre daha düşük kritik sıcaklık göstermektedir[41]. Tanecikli yapı direnç ölçümlerini de etkilemekte, elektrotlar arasında bulunan tanecikler arasındaki zayıf bağlantılardan dolayı geçiş bölgesinin genişlemesine neden olmaktadır[41]. Bununla birlikte, üstüniletken

maddenin bir yanından diğerk yanına bağlantı sağlandığı zaman, her bir tanecik direncin düşmesine katkıda bulunmaktadır.

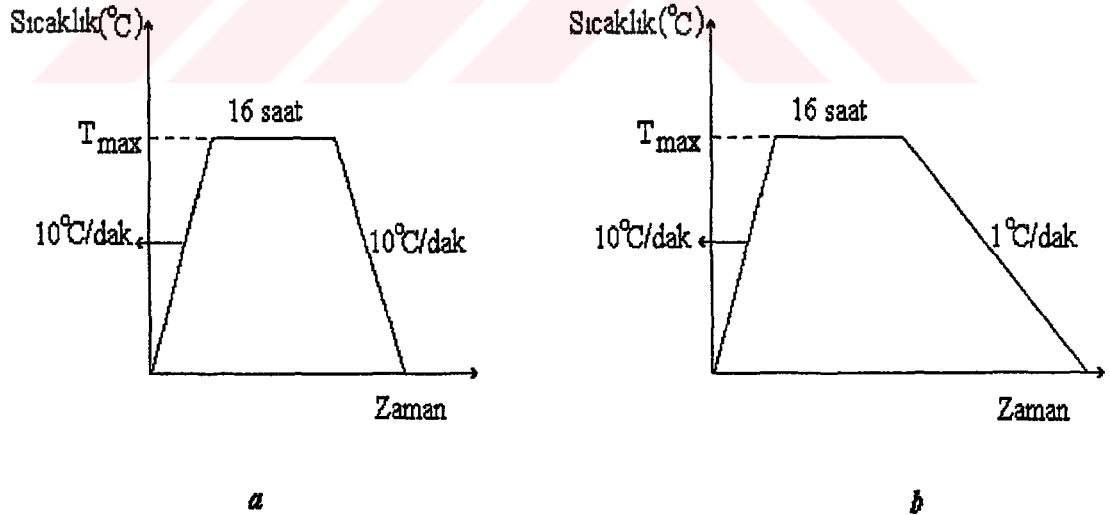
Tanecikli yapı, özellikle de tanecik sınırları, üstüniletkenlerin oksijen difüzyonu, esneklik, kimyasal reaksiyona girebilme ve kritik akım yoğunluğu gibi birçok makroskopik özelliğini de kontrol etmektedir[41]. Örneğin, tanecikler arasındaki zayıf bağlantılar[133] ve tanecik sınırlarında oluşan oksijen difüzyonundaki değişim düşük akım yoğunluklarına neden olmaktadır[41].



4. DENEYSEL YÖNTEMLER

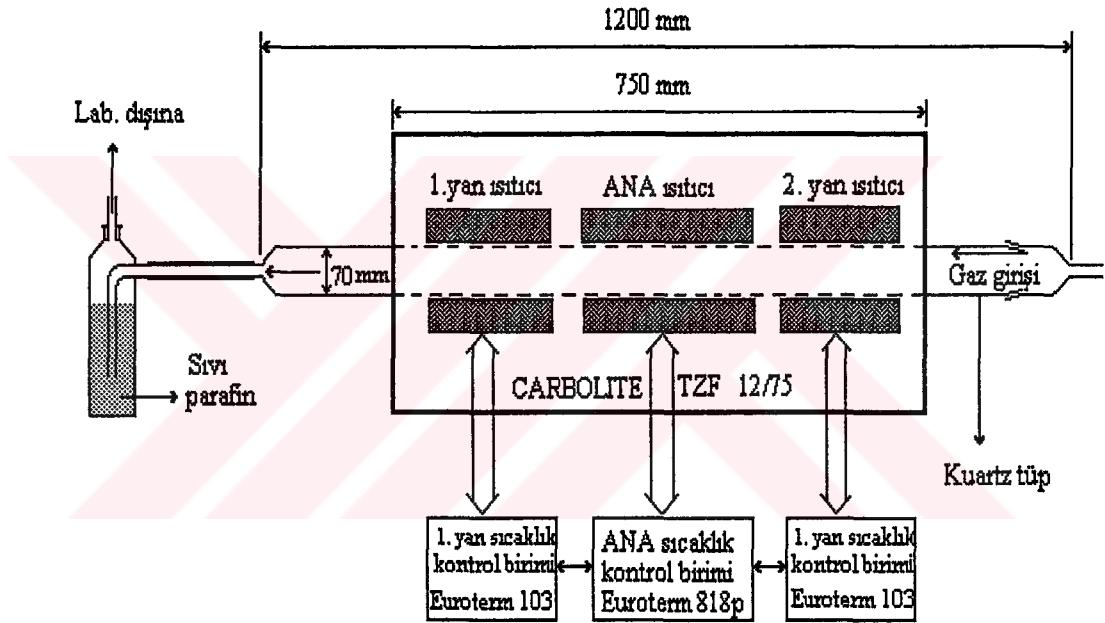
4.1. Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada örnekler, katı hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Başlangıç maddeleri olarak %99.99 Y_2O_3 , %99 $BaCO_3$ ve %99.9 CuO tozları kullanılmıştır. ± 0.1 mg hassasiyetle başlangıç stokiyometrisine uygun oranlarda, tartılan toz bileşenler karıştırılarak küçük parçacık boyutuna sahip, iyi bir karışımın elde edilebilmesi için isoproponal içerisinde öğütülmüştür. Karışımlar 16 saat süre ile $900^\circ C$ 'da oksijen ortamında kalsine edilmiştir. Daha sonra örnekler tekrar öğütülmüş, 16 saat süre ile yine oksijen ortamında ve Şekil 4.1'a'da verilen sıcaklık profiline göre sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi, hazırlanması istenen örneğe göre



Şekil 4.1 Örneklerin a) Sinterleme, b) Tavlama sıcaklık profilleri (Maksimum sıcaklık örnekten örneğe değişim gösterdiği için verilmemiştir)

farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu adım, koyu siyah renkte toz örnekler elde edilinceye kadar 4 ile 7 kez tekrarlanmıştır. Koyu siyah renk alan toz örnekler tekrar öğütülmüş ve son ısıl işlem için ~10 ton basınç altında 13mm çapında 1-1,5 mm kalınlığında tabletler haline getirilmiştir. Tavlama olarak adlandırılabilen son ısıl işlem de oksijen akışında gerçekleştirilmiş fakat, bu kez düşük soğuma hızı kullanılmıştır(Şekil 4.1b). Örneklerin ısıl işlemleri Şekil 4.2’de kesit görünümü verilen ve 3 bölge ısıtmalı $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ sıcaklık hatasına sahip, mikroişlemci kontrollü Carbolit TZF 12/75 tüp fırınında gerçekleştirilmiştir.



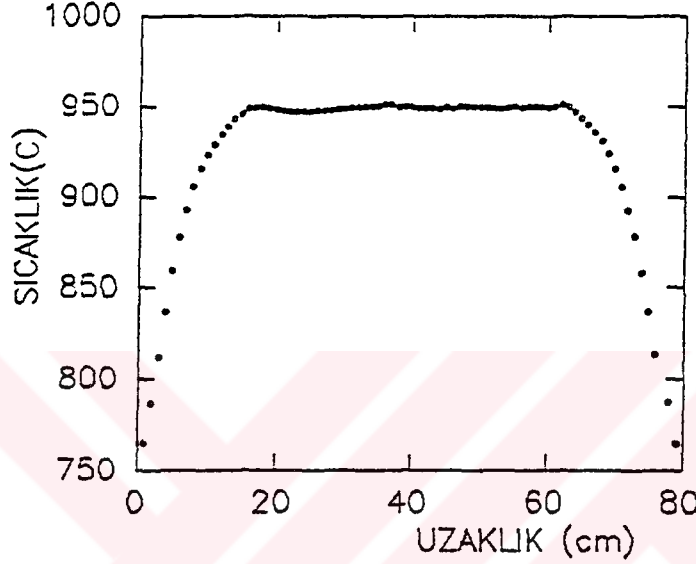
Şekil 4.2 Örneklerin ısıl işlemlerinin gerçekleştirildiği tüp fırın ve sistemi

Ana kontrol biriminin programlanması aşağıda verilen 3 adımdan oluşmaktadır.

- i)** Fırının ayarlandığı sıcaklığın (T_a) seçimi
- ii)** T_a 'ya erişebilmesi için sıcaklığın değişim hızının ayarlanması (dT/dt)
- iii)** T_a 'da bekleme süresinin seçimi (t_b)

Ana kontrol birimi 3 adımlı 8 ayrı programın girilebilmesine olanak sağlamaktadır. Örneklerin oksijen akışında tavlatabilmelerini sağlayabilmek amacıyla, fırın içerisine 7cm çapında ve 120cm boyunda bir kuartz tüp

yerleştirilmiştir. Kuartz tüpün bir ucu gaz akışını ayarlayan vanaya, diğer ucu ise gaz akışının görülebilmesi amacıyla düşük buhar basıncına sahip sıvı parafin şişesine bağlanmıştır. Parafin şişesinin diğer ucu da emniyet açısından dışarıya bağlantılandırılmıştır. Fırın içerisinde örneklerin konulacağı bölge, ayarlanmış K-tipi NiCr/NiAl termocuğu kullanarak 950°C'da sabitleştirilmeye çalışılmıştır. Böylece, Şekil 4.3'de verilen sıcaklık profili elde edilmiştir.



Şekil 4.3 Fırın sıcaklığının, sıcaklık eksenini boyunca değişimi

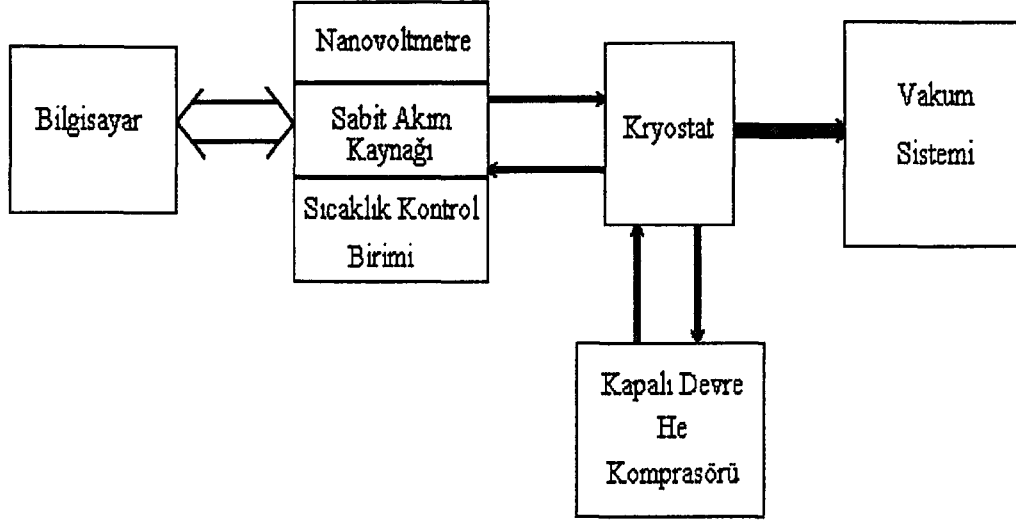
4.2. Direnç Ölçümleri

Direncin sıcaklıkla değişimi dört kontak yöntemi ile ölçülmüştür. Ölçümler, Şekil 4.4'de gösterilen düzenek kullanılarak 10^{-5} - 10^{-6} Torr vakum altında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm düzeneği temel olarak 3 kısımdan oluşmaktadır.

i) Vakum sistemi

ii) Soğutucu sistemi

iii) Otomatik veri toplama sistemi



Şekil 4.4 Direnç ölçüm sisteminin şematik gösterimi.

i) Vakum sistemi

Vakum sistemi, 10^{-3} Torr'a kadar vakum yapabilen mekanik pompa (Leybold, Trivac-D4B), 10^{-6} Torr'a kadar vakum oluşturabilen turbo moleküler pompa (Leybold, Turbovac-150) ve turbomoleküler pompanın çıkışına bağlı iki basınç ölçer ile bunların bağlandığı göstergeden (Leybold, Combiron 330) oluşmuştur. Basınç ölçerlerden biri 10^3 - 10^{-3} Torr aralığında (Termovac- TR201), diğeri ise 10^3 - 10^{-6} Torr aralığında (Penningvac PR 31) ölçüm yapabilmektedir. Turbomoleküler pompanın soğutma suyu sürekli soğutulan bir depodan sağlanmakta depo içerisindeki suyun çevrimi ise mekanik bir pompa ile gerçekleştirilmektedir.

ii) Soğutma sistemi

Soğutma sistemi, kapalı devre helyum kompresörü (Leybold, RW2) ile, helyum giriş-çıkışları ve güç bağlantıları kompresör üzerinden sağlanan ve 10K'e kadar inebilen kryostat'dan (Leybold, R 210) oluşmuştur.

Su soğutmalı olan helyum kompresörünün soğutması da turbomoleküler pompayı soğutan depo ve çevrim pompasından sağlanmaktadır.

iii) Otomatik veri toplama sistemi

Otomatik veri toplama sistemi, elektronik kısım ve bilgisayar (PC 386 DX) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Elektronik kısım, IEEE-488 ara bağlantısı ile bilgisayara bağlanmış olan programlanabilir nanovoltmetre (Keithley 182), programlanabilir sabit akım kaynağı (Keithley 224) ve programlanabilir sıcaklık kontrol birimini (Lake-share DRC-91CA) içermektedir. Elektronik kısım ile bilgisayar arasındaki veri alış-verişi IEEE-488 ara bağlantısı ile, EK-1'de verilen program yardımıyla gerçekleştirilmektedir.

Geliştirilen program, ölçümün başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını ve uygulanacak akım değerini sormakta ve bu sıcaklıklar arasında toplam 500 direnç ölçümü almaktadır. Örneğin sıcaklığı başlangıç değerine ulaştığında, akım gönderilmekte ve örnek üzerine düşen gerilim, $V_{ij}=V_{ij}-V_{emf}$ nanovoltmetre ile okunmaktadır Akım uygulanmasıyla oluşan elektro motor kuvvetini en aza indirmek için akım yönü değiştirilerek ölçüm tekrarlanmakta ($V_{2ij} = -V_{ij}-V_{emf}$) ve örnek üzerine düşen gerilim $V_{ij} = (V_{ij}-V_{2ij})/2$ ifadesi ile belirlenmektedir. Bu işlemler 10 kez tekrar edilmekte ve sonuçta i. sıcaklık değerine karşılık gelen direnç $R_i = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} (V_{ij}/I)$ ifadesi ile belirlenmektedir. Örneğin sıcaklığı, yapılan 20 direnç okuması sırasında geçen süre 2-3s olduğundan dolayı, ikinci bir kez okunmaktadır. Böylece, bir direnç değerine karşılık gelen sıcaklık, T_1 ilk okuma, T_2 ikinci okuma olmak üzere $T = (T_1 + T_2)/2$ ifadesinden bulunmaktadır. Ölçüm sonunda, veriler istenilen bir isimde hard diskte saklanmakta ve direnç ölçümü, istenildiği takdirde örneğin ısınma aşamasında da gerçekleştirilebilmektedir.

Bağlantılar (+I, -I, +V ve -V) gümüş boya ile yapılmıştır. Bu bağlantıların, örneğin vakum odacığına yerleştirilmesi sırasında oluşabilecek kopmaları engelleyebilmek amacıyla, tellerin diğer uçları dört kollu bir bağlayıcıya lehimlenmiştir. Elektronik kısımdan vakum odacığına gelen teller de bir başka bağlayıcıya lehimlenmiştir. Daha sonra geçmeli olan bu iki bağlayıcı birbiriyle

birleştirilmiştir. Bu işlemler yapılırken özellikle, lehimlerin soğuk lehim olmamasına dikkat edilmiştir.

Nanovoltmetrenin 1nV okuma hassasiyetine sahip olmasına karşılık sistemde oluşan gürültü ve diğer etkenlerden dolayı okunabilen en düşük anlamlı gerilimin 10nV olduğu belirlenmiştir. Bu durum da, 1mA'lık bir akım altında minimum anlamlı direncin $10\mu\Omega$ olduğunu ortaya koymaktadır.

Örneğin sıcaklığı, sıcaklık birimine bağlı kalibre edilmiş bir silisyum diyot ile $\pm 0.25K$ hassasiyetle ölçülmüştür. Silisyum diyot ile örnek arasındaki elektriksel yalıtım AlSi alaşımı ile sağlanmıştır. Diyot ile örnek arasında oluşabilecek zayıf termal değme, diyotu bir yay sistemi ile örneğe bastırarak önlenmiştir.

4.3. IR Soğurma Ölçümleri

İnfrared soğurum ölçümlerinde, bilgisayarla kontrol edilebilen Bomem MB100 Fourier Transform İnfrared spektrofotometresi kullanılmıştır. Maksimum 1cm^{-1} ayırma gücüne sahip spektrofotometre, $350\text{--}6000\text{cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ölçüm yapabilmektedir.

Örneklerin IR soğurum spektrumları 2cm^{-1} ayırma gücünde, $350\text{--}6000\text{cm}^{-1}$ aralığında ve oda sıcaklığında alınmıştır. Ölçümlerde referans maddesi olarak spektroskopik KBr maddesi kullanılmıştır. Alınan tüm spektrumlar 10 ayrı taramanın ortalamasıdır.

Örneklerin hazırlanmasında aşağıda verilen işlem adımları kullanılmıştır :

- i) Referans maddesi olarak kullanılan KBr nem tutucu olduğundan, ölçümlerden önce etüvde kurutulmuştur.
- ii) 0.396mg Kbr ve 4mg örnek alınarak iyice karıştırılmıştır.
- iii) Karışımdan 200mg alınmış ve tablet yapılmıştır.
- iv) Tabletler vakum altında 15 dakika süreyle 10 ton basınç altında tutularak hazırlanmıştır.
- v) Örnekler hava ortamında bekletilmeksizin ölçümleri alınmıştır.

Örnek ve referansın hazırlanma şartlarından kaynaklanacak ölçüm hatalarını ortadan kaldırmak amacıyla her örnek ölçümünden önce gerekmediği halde referans hazırlanarak ölçümü yapılmıştır. Örneklerin hazırlanmasında izlenen adımlar referans hazırlanmasında da kullanılmıştır.

Ölçümlerin alındığı ortamda, alınan tüm önlemlere rağmen CO₂'in simetrik bükülme moduna karşılık gelen 667cm⁻¹'deki band yok edilememiş ve bütün spektrumlarda gözlenmiştir. 667cm⁻¹'deki bu band spektrofotometrede oluşabilecek kaymaların belirlenmesi için kullanılmış ve bu çalışma süresince oluşan en fazla kaymanın 1cm⁻¹ olduğu gözlenmiştir.

Mevcut program soğurum verilerinin işlenmesine olanak sağlıyorsa da birden fazla bandın içiçe geçmesiyle oluşan geniş bandların ayrıştırılması mevcut program ile mümkün olamamıştır. Bu nedenle, elde edilen spektrumlar bir program ile analizlenmiştir[109].

4.4. X- Işınları Toz Kırınım Ölçümleri

X-ışınları toz kırınım ölçümleri, CuK α (1,5418Å) ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB toz difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Sistem, 2 θ =1-170° arasında, 0.001° adımlarla, sürekli veya kesikli yöntemle ölçüm yapabilme kapasitesine sahiptir. Ayrıca, sistem verilerin kaydına, işlenmesine ve çıktı alınabilmesine olanak sağlamaktadır.

Bu çalışmada, x-ışınları toz kırınım ölçümleri, 2 θ =2-70° aralığında, 1° lik tarama hızıyla, 0,01 tarama adımlarıyla alınmış ve sürekli tarama yapılmıştır.

Elde edilen kırınım desenlerinde gözlenen piklerin indislenmesi ve kristal yapı parametrelerinin belirlenmesi PDP(Powder Diffraction Program)[134] ile gerçekleştirilmiştir.

4.5. DTA/TGA Ölçümleri

Madde içerisindeki yapısal değişimlere ya da kimyasal reaksiyonlara genellikle ısı enerjisi eşlik etmektedir. DTA ölçümlerinde madde kristalize olduğu zaman ekzotermik bir etki meydana gelir. Bu durumda düzenli kristal örgünün serbest enerjisi düzensiz sıvı durumundaki değerinden daha düşüktür. Tersine durumda, yani bir kristalin erimesi, bir endotermik etki vermektedir.

İnce tozlar halinde öğütülmüş madde bir kroze içerisine konur. Kroze olarak, genellikle platin kullanılmaktadır. İkinci bir kroze içerisine referans maddesi olarak Al_2O_3 veya kaolin gibi inert bileşikler konulmaktadır. Örnek ve referans maddesine aynı ısı işlem uygulanır ve aralarında oluşan sıcaklık farkı referans maddesinin sıcaklığına karşı kaydedilir.

TGA (Thermo Gravometry Analyse) ölçüm yöntemi, maddenin ısıtılması veya soğutulması sürecinde ağırlığının sıcaklığa karşı kaydedilmesi prensibine dayanmaktadır. Örneğin, üstüniletken maddelerin oksijen miktarları, maddenin O_2 ya da hava ortamında okside olması veya argon atmosferinde oksijeninin alınması ile oluşan ağırlık değişiminin ölçülmesi ile belirlenebilmektedir. Bu nedenle TGA ölçüm yöntemi özellikle oksijen stokiyometrisine büyük bağımlılık gösteren YBCO bileşiklerin hazırlanmasında uygulanacak ısı işlem şartlarını belirlemede faydalı bir yöntem olmaktadır.

Bu çalışmada, DTA ve TGA ölçümleri Netzsch STA409 ve Rigaku SN39421 sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 20-50mg ağırlığındaki örneklerde $10^\circ C/dak$ 'lık ısınma ve soğuma hızında alınmıştır. Referans maddesi olarak Al_2O_3 , kroze olarak platin kroze kullanılmıştır.

4.6. SEM-EDAX Analizleri

SEM çalışmaları, örneklerin tanecik yapı düzeni, tanecik boyutları ve tanecik geometrisi gibi mikroyapılarının belirlenebilmesi için önem taşımaktadır. EDAX çalışmaları ise, yapı içerisinde farklı bölgelerin bileşimlerinin ve atomik oranlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Örneklerin SEM-EDAX incelemelerinde, JOEL JXA-840 ve JOEL 6000 sistemleri kullanılmıştır. SEM fotoğrafları örnekler üzerine buharlaştırma yöntemiyle ince bir karbon filmle kaplanarak alınmış, EDAX incelemelerinde ise örneğin genel analizi ile farklılık gösteren bölgelerinin analizleri yapılarak bileşimleri belirlenmiştir.

4.7. Oksijen Miktarının Belirlenmesi

Özellikleri oksijen stokiyometrisi ile yakından ilişkili olan YBCO bileşiklerin oksijen miktarı hazırlanma şartlarına büyük bir bağımlılık göstermektedir. İyodimetrik titrasyon yöntemi, oksit üstüniletkenlerin oksijen miktarının belirlenmesinde başarılı bir şekilde uygulanabilen basit bir kimyasal yöntemdir.

İyodimetrik titrasyon, iyodun doğrudan sodyum tiosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) indirgeni ile titre edilmesine dayanmaktadır. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile iyot arasındaki tepkime nötral ya da zayıf asitli ortamlarda olmakta ve titrasyonda reaksiyon hızlandırıcı olarak nişasta çözeltisi kullanılmaktadır. Titrasyon işlemi sonucunda oluşan şeffaf renk işlemin sona erdiğini göstermektedir.

Bu yöntem ile YBCO bileşiklerin oksijen miktarlarının belirlenmesinde uygulanan adımlar aşağıda verilmiştir.

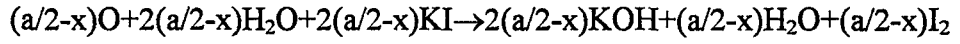
Önce oksit üstüniletkenin birim hücresinde bulunabilecek maksimum oksijen miktarı(n) belirlenir. Sonra bu değerden olabilecek ayrılma değeri(x) titrasyon işlemi ile hesaplanır. Bu amaçla oksit üstüniletken, suda çözünen katyonik tuzları

ve 1 mol oksijen atomu başına x mol oksijeni elde etmek için HCl içerisinde çözünür.



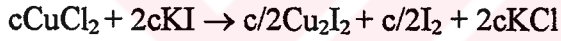
Reaksiyon-1

Eğer bu işlem KI'lı ortamda gerçekleştirilirse, her bir oksijen atomu bir I₂ molekülü verebilmek için reaksiyona girer,



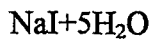
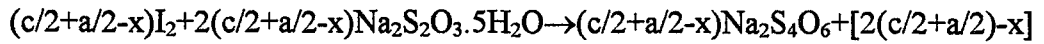
Reaksiyon-2

Aynı anda Reaksiyon-1 sonunda oluşan c mol CuCl₂ molekülü de c/2 mol I₂ oluşturmak üzere KI ile reaksiyona girer,



Reaksiyon-3

Açığa çıkan toplam I₂ miktarı ise, Na₂S₂O₃.5H₂O ile titre edilerek belirlenir.



Reaksiyon-4

Reaksiyon sonucunda +2 ve +3 değerlikli Cu atomları reaksiyon sonucunda +1 değerlikli Cu'a indirgenmektedir. Böylece, bir mol üstüniletken için, reaksiyona giren Na₂S₂O₃.5H₂O miktarı, 2(c/2+a/2-x) olarak bulunmuş olur. m gr. üstüniletken ile reaksiyona giren Na₂S₂O₃.5H₂O miktarı ise,

$$2(c/2+a/2-x) = m_{na}/m_{ti}$$

Eş. 4.1

ifadesinden bulunur.

Bu ifadede, m_{na} kullanılan Na₂S₂O₃.5H₂O'nun ağırlığı, m_{ti} kullanılan üstüniletken miktarıdır.

Son ifadede molarite denklemi kullanılarak ,

$$2 (c/2+a/2-x)=(B_{Na} * V_h * W_{üi}) / (W_{Na} * V_T * A_{üi}) \quad \text{Eş. 4.2}$$

şeklinde yazılabilir. Böylece maksimum oksijen değerinden olan ayrılma miktarı x ,

$$x = \frac{(c + a) - ((B_{Na} * V_h * W_{üi}) / (W_{Na} * V_T * A_{üi}))}{(16 * B_{Na} * V_h) / (W_{Na} * V_T * A_{üi}) + 2} \quad \text{Eş. 4.3}$$

ifadesiyle hesaplanır. Bu denklemde ,

B_{na} = Çözeltideki $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ miktarı

V_h = Deneyde harcanan çözelti hacmi

$W_{üi}$ = Üstüniletkenin molekül ağırlığı (n oksijen için)

$A_{üi}$ = Kullanılan üstün iletken miktarı

V_T = $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ çözeltisinin toplam hacmi

W_{na} = $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 'nun molekül ağırlığıdır.

Titrasyondan verimli bir sonucun alınabilmesi için kullanılacak tüm çözeltiler deneyden hemen önce aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır.

1) Doygun KI çözeltisi (127 gr KI/100 ml)

2) %10'luk HCl çözeltisi

3) Kaynayan suda hazırlanmış doygun nişasta çözeltisi

Eğer doygun olmayan KI çözeltisi kullanılırsa, bazı katyon tuzlarının çözünürlüklerinde azalma ve dolayısıyla çökme gözlenebilmektedir. Çöken tuzlar, reaksiyon sırasında açığa çıkan I_2 moleküllerini sürükleyerek çözeltide erken renk değişimine, dolayısı ile deneysel hataya neden olmaktadır.

Nişasta, soğuk suda çözünmediğinden dolayı nişasta çözeltisinin kaynayan suda hazırlanmasına dikkat edilmelidir. HCl çözeltisinin konsantrasyonu ise çözelti içerisine konulan üstüniletkeni çözecek derecede olmalıdır.

Titrasyona başlamadan önce, madde iyice öğütülür.100-200mg arasında tartılarak içerisinde 10ml KI ve 5ml HCl çözeltisi bulunan bir behere konulur ve örneğin tamamı çözünene kadar bir magnetik karıştırıcı üzerinde yavaş bir şekilde karıştırılır. KI ve HCl çözeltilerinin birlikte konulmasının nedeni, örneğin asit ile

çözünmesinden ortaya çıkan oksijen atomlarının çözüldüden kaçmadan reaksiyon-2'ye göre KI ile reaksiyona girmelerini sağlamaktır. Reaksiyon 2 ve 3'e göre I_2 açığa çıkmakta, böylece çözelti koyu kahve rengi bir renk almaktadır. Açığa çıkan iyodun titrasyonu için çözelti açık kahverengi bir renk alana kadar çözeltiye $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ eklenir(15-16 damla). Bu aşamada ortama indikatör olarak nişasta çözeltisi eklenir. Nişasta çözeltisinin I_2 ile kompleks oluşturmasını engellemek amacıyla, nişasta çözeltisi çözelti içine mümkün olduğu kadar geç eklenmelidir.

Daha sonra $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ çözeltisi çözelti renksizleşinceye kadar küçük damlacıklar halinde damlatılmaya devam edilir. Titrasyon işlemi sona erdiği zaman Eş. 4.3'e göre x değeri hesaplanır. Titrasyon işlemi sırasında oluşabilecek deneysel hatalar şöyle özetlenebilir;

- 1) Deneyin açık havada yapılması nedeniyle açığa çıkan I_2 'nin ortamdaki uzaklaşması,
- 2) Üstüniletken maddenin tam çözünmemesi,
- 3) Harcanan $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ çözeltisinin hacminin duyarlılıkla belirlenememesi,
- 4) Reaksiyon bitim noktasının tam tespit edilememesidir.

$BaCO_3$ ve CuO ile titrasyon deneyleri test edilmiş ve yaklaşık $\pm 0,05$ hata oranı ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI

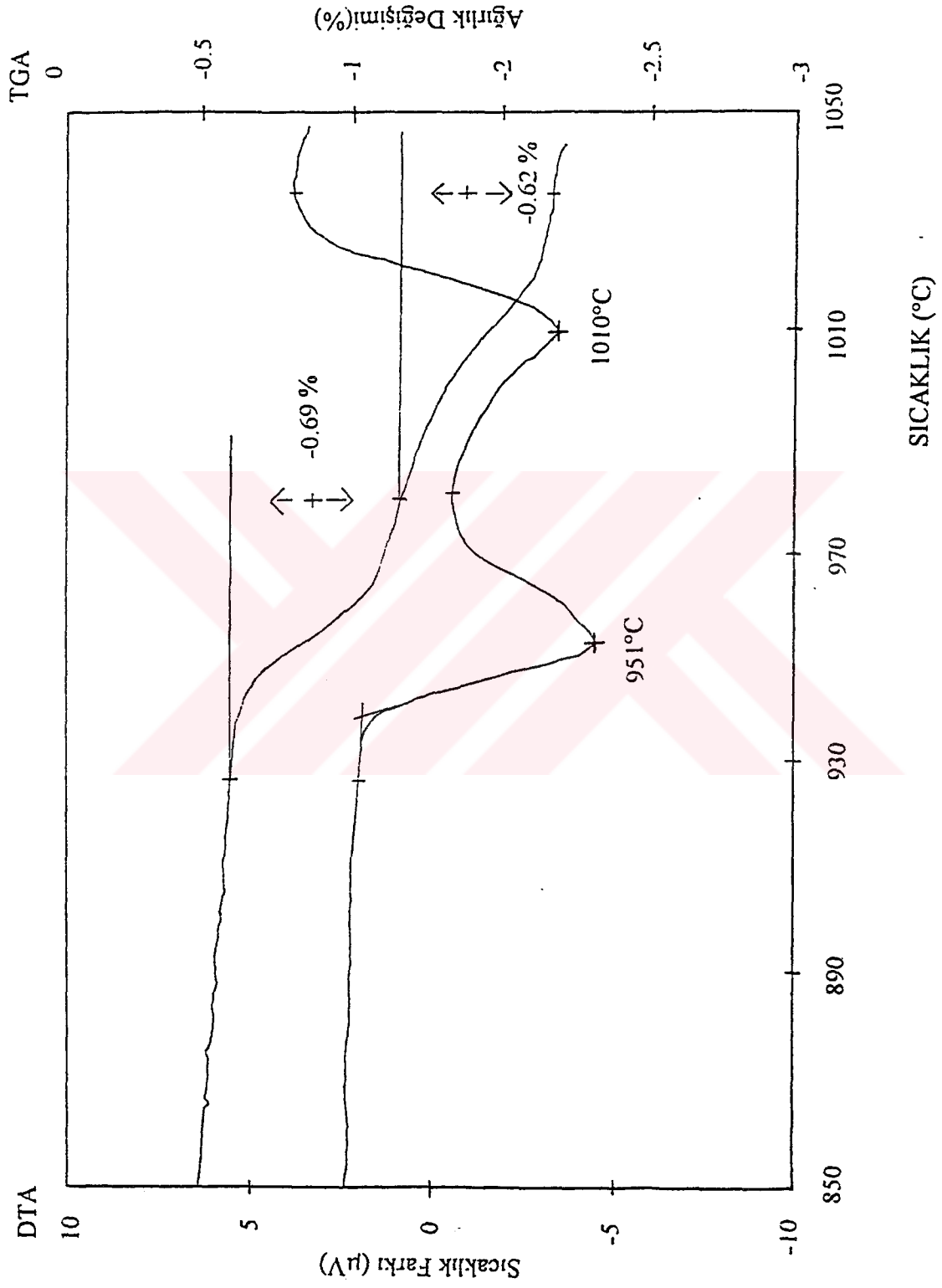
Yüksek sıcaklık seramik üstüniletkenlerin tek faz veya ağırlıklı faz olarak elde edilebilmesi ve özelliklerinin iyileştirilebilmesi örnek hazırlama şartları (Sinterleme-tavlama sıcaklığı ve süresi, ısıtma ve soğutma hızı, oksijen basıncı vb.) ve başlangıç stokiyometrisi ile yakından ilişkilidir.

Bu çalışmada, $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ bileşiğinin elde edilebilmesi için Bölüm 5.1'de tavlama sıcaklığının, Bölüm 5.2'de farklı başlangıç stokiyometrilerinin etkileri incelenerek tartışılmıştır. Bölüm 5.3'te ise DTA/TGA sonuçlarında görülen ve farklı fazlara karşılık geldiği düşünülen karakteristik piklere göre örnekler hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir.

5.1. Tavlama Sıcaklığının $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ Eldesine Etkisi

950°C'da hazırlanmış $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ bileşiğinin DTA ölçümleri, 951°C'da ve 1010°C'da iki endotermik pik göstermektedir(Şekil 5.1). Tavlama sıcaklığının etkisi 850-1000°C sıcaklık aralığında incelenmiştir. 1010°C'da görülen ikinci pikin erimeye karşılık geldiği, Şekil 5.2d'de verilen SEM fotoğrafından görülebilmektedir. Bu nedenle 1000°C'ın üzerindeki sıcaklıklar incelenmemiştir.

Şekil 4.1'deki sıcaklık profiline göre hazırlanan örneklerin dirençlerinin sıcaklıkla değişimleri Şekil 5.3'te verilmiştir. Direnç yüksek sıcaklıkta farklı eğimler göstermekle beraber artan tavlama sıcaklığı ile 960°C ve 1000°C tavlama sıcaklığında hazırlanmış örnekler hariç azalmaktadır. Metalik bölgedeki en düşük direnç 960°C'da hazırlanmış örnekte görülmekte, 950°C'dan düşük tavlama sıcaklıkları için ise düzenli bir değişim görülmemektedir. Bu durum 950°C'ın altındaki tavlama sıcaklıklarının herhangi bir oluşum için reaksiyon yönelimini gerçekleştirmediğini göstermekte ve DTA sonucunu desteklemektedir. 850°C'da tavllanmış örnek 200K'de ~14mΩ direnç gösterirken, 990°C'da tavllanmış örnek



Şekil 5.1. $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.



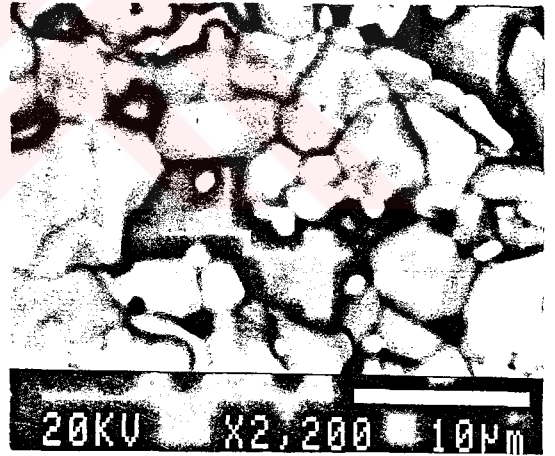
a



b

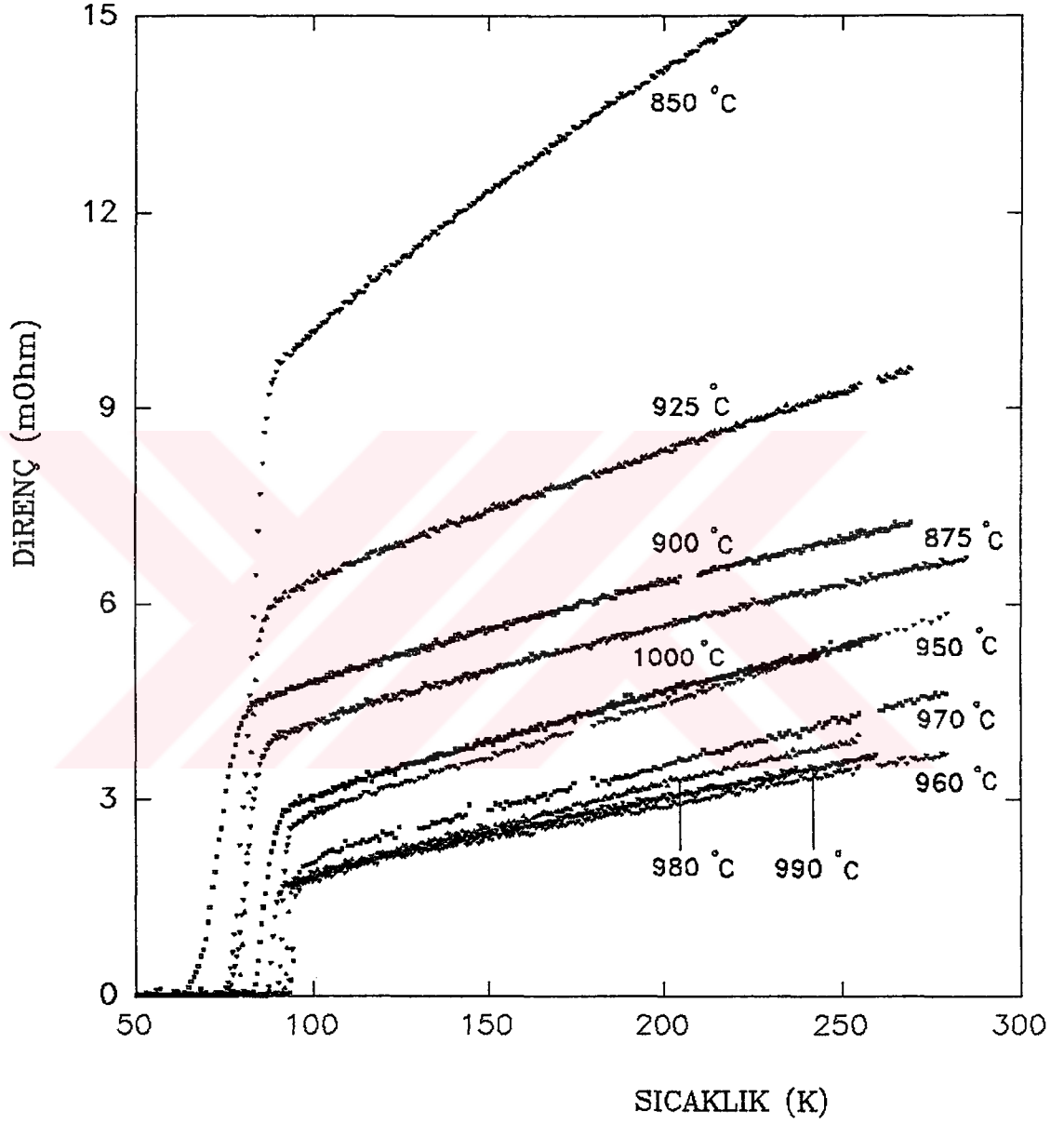


c



d

Şekil 5.2. Farklı sıcaklıklarda tavlanan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneklerinin SEM fotoğrafları
a) 950°C b) 960°C c) 980°C d) 1000°C.



Şekil 5.3. Farklı sıcaklıklarda tavlanan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri.

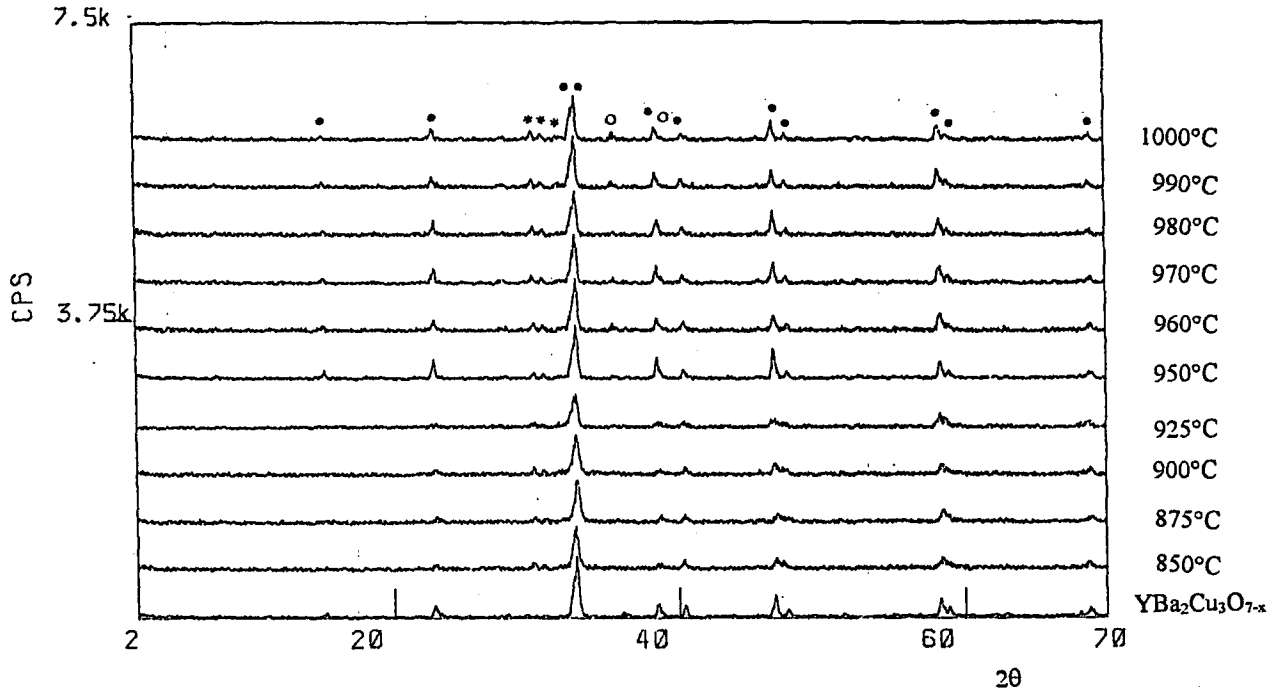
$\sim 3\text{m}\Omega$ direnç göstermektedir. Direncin sıcaklıkla değişim hızı $850\text{-}990^\circ\text{C}$ aralığında $0.078 \Omega/\text{K}$ 'dir.

Kritik sıcaklık(T_c), 950°C ve üzerindeki sıcaklıklarda tavllanmış örnekler için 90K 'de 950°C 'ın altındaki sıcaklıklarda tavllanmış örnekler için ise daha düşük sıcaklıklarda($65\text{-}85\text{K}$) gerçekleşmektedir. Geçiş bölgesi genişliği $de(\Delta T_c)$ 950°C 'ın altında azalan tavlama sıcaklığı ile artmakta, üzerindeki sıcaklıklar için ise büyük bir değişim göstermemektedir; 850°C 'da tavllanmış örnek için $\Delta T_c \sim 15\text{K}$ iken, $950\text{-}1000^\circ\text{C}$ arasında tavllanmış örnekler için $\Delta T_c \sim 1\text{-}3\text{K}$ değerlerini almaktadır. Direnç verileri örneklerin, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ve bazı safsızlıklardan oluştuğunu ve düşük sıcaklıklarda tavllanmış örneklerde safsızlık oranının yüksek olması nedeniyle metalik bölge direncinin de yüksek olduğunu işaret etmektedir(Şekil 5.3).

Örneklerin x-ışınları toz kırınım sonuçları Şekil 5.4'de, karşılaştırma amacıyla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bileşiğinin toz kırınım deseni ile birlikte verilmiştir. $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ örneklerinin kırınım desenlerinde ortaya çıkan tüm pikler $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ve Çizelge 5.1 yardımıyla işaretlenebilmiştir(Şekil 5.4). Eğri

Çizelge 5.1. YBCO sisteminde yaygın olarak gözlenen safsızlıkların en kuvvetli 6 kırınım piklerinin 2θ değerleri ve relatif şiddetleri. Şiddetler 100° 'e normalize edilmiştir[135]. $\lambda=1.5405$

Y_2BaCuO_5	2θ	29.86	30.55	31.64	32.01	40.7	45.6
	I	100.0	60.4	44.1	15.3	20.5	34.0
$\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	2θ	30.33	31.27	33.17	33.42	35.96	60.94
	I	30.0	100.0	90.0	60.0	45.0	35.0
BaCuO_2	2θ	28.33	29.27	29.98	33.95	38.64	49.2
	I	70.0	100.0	65.0	25.0	55.0	50.0
$\text{BaCuO}_{2.5}$	2θ	-----	-----	28.888	31.38	-----	-----
	I	35.0	25.0	100.0	60.0	35.0	30.0
BaCO_3	2θ	23.92	24.18	-----	-----	-----	-----
	I	100.0	53.0	15.0	24.0	23.0	-----
Y_2O_3	2θ	29.18	-----	-----	-----	-----	-----
	I	100.0	30.0	12.0	46.0	31.0	-----
CuO	2θ	35.47	35.58	38.76	38.95	-----	-----
	I	49.0	100.0	96.0	30.0	25.0	20.0



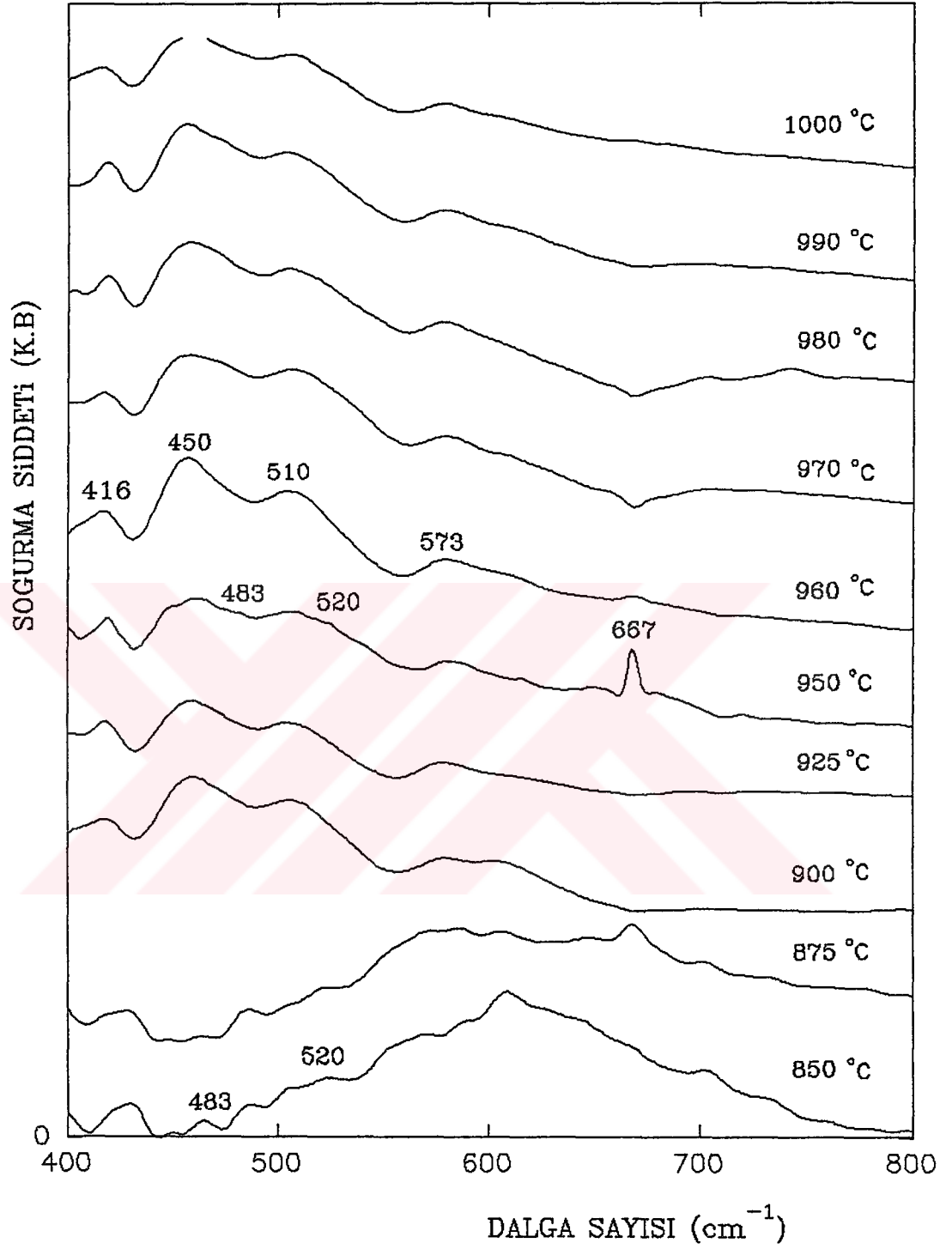
Şekil 5.4. Farklı sıcaklıklarda tavlanan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneklerinin x-ışınları kırınım desenleri (●: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, *: Y_2BaCuO_5 , ○: CuO).

altında kalan alanların hesaplanması ile tüm örnekler için, gözlenen safsızlıkların yapı içerisinde %5'den düşük olduğu belirlenmiştir.

950°C ve üzerindeki sıcaklıklarda tavlanan örneklerin kırınım desenlerinde pikler belirgin şekilde görülebilmekte, 950°C'in altındaki sıcaklıklarda tavllanmış örneklerde ise aynı pikler ortaya çıkmakla birlikte, pik şiddetleri belirgin bir düşüş göstermektedir. Bu durum, 950°C'in altındaki tavlama sıcaklıklarının reaksiyon yönelimi için yeterli olmadığını göstermektedir (Şekil 5.4).

Safsızlıklar dışındaki bütün pikler PDP programı[134] yardımıyla ortorombik $Pmmm$ uzay gurubunda $a=3.8180\text{Å}$, $b=3.8883\text{Å}$, $c=11.6670\text{Å}$ kristal yapı sabitleriyle indislenebilmektedir. Bununla birlikte (00l) yansımaları, (002l) indislemeleriyle de uyumlu olmaktadır.

Örneklerin $400-800\text{cm}^{-1}$ aralığındaki IR soğurma spektrumları Şekil 5.5'de verilmiştir. 900°C ve onun üzerinde tavllanmış örneklerin IR spektrumları benzer özellikler gösterirken bu sıcaklığın altında tavlanan örnekler ise karmaşık bir spektruma sahiptir. Spektrumlardaki karmaşıklık, 850°C ve 875°C'in reaksiyon



Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda tavlanan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneklerinin IR spektrumları. 667 cm^{-1} 'de görülen pik CO_2 'nin gerilme moduna aittir.

oluşumu için yeterli olmadığını göstermektedir. 950°C'da tavllanmış örneğin spektrumu ise diğer örneklerin spektrumlarına göre daha yapısallaşmış bir görünüm vermekte ve reaksiyonun farklı yönelimlere sahip olabileceğini işaret etmektedir. En belirgin pikler ise 960°C'da tavllanmış örnekte ortaya çıkmaktadır.

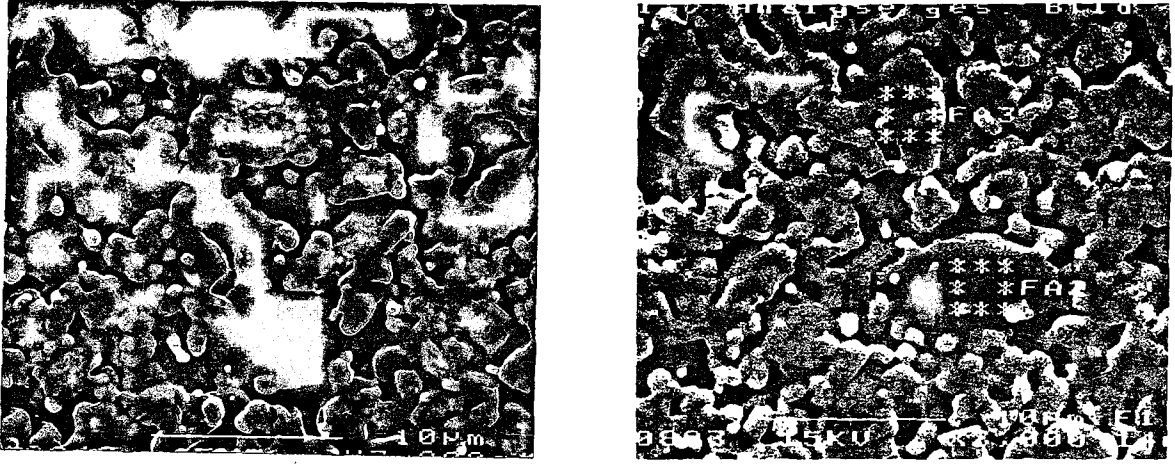
IR spektrumları, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ve YBCO sistemlerinde görülen değişik safsızlıkların spektrumları ile karşılaştırılarak incelenmiş ve içerdiği safsızlıklar belirlenmeye çalışılmıştır. Ortorombik $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinin 573cm^{-1} 'deki pikinin hemen hemen her örnekte belirgin şekilde görülebilmesine karşılık, 620cm^{-1} 'deki piki net olarak görülememektedir (Şekil 5.5). Çoğu spektrumda işaretlenebilen 416cm^{-1} , 450cm^{-1} , 510cm^{-1} 'deki pikler Y_2BaCuO_5 fazına, bazı spektrumlarda gözlenebilen 475cm^{-1} ve 520cm^{-1} 'deki pikler ise CuO fazına ait piklerdir. Oranın düşük olmasına rağmen Y_2BaCuO_5 fazına ait soğurma piklerinin diğer olası fazlara ait piklerden daha şiddetli olması, bu fazın soğurma şiddetinin diğer fazlarınkine oranla daha kuvvetli olduğunu düşündürmektedir.

Şekil 5.2'de verilen SEM fotoğrafları DTA/TGA sonuçlarını destekleyecek şekilde 980°C'in üzerinde tavllanmış örneklerde kısmi erimenin başladığını fakat, tam erimenin 1000°C'da gerçekleştiğini göstermektedir.

960°C'da tavlanan örneğin SEM fotoğrafları Şekil 5.6'da verilmiştir. Şekil 5.6b ve c'deki işaretlenmiş faz bölgelerinin EDAX analizleri de x-ışınları kırınım ve IR sonuçlarını destekleyerek $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Faz3) ile birlikte Y_2BaCuO_5 (Faz4) ve CuO (Faz2) fazlarının varlığını göstermektedir (Çizelge 5.2). Y_2BaCuO_5 ve CuO safsızlıklarının tüm örneklerde ortaya çıktığı ve Y_2BaCuO_5 fazının sıkı bağlı bir kümeleşme gösterdiği Şekil 5.6'daki SEM fotoğraflarından görülebilmektedir.

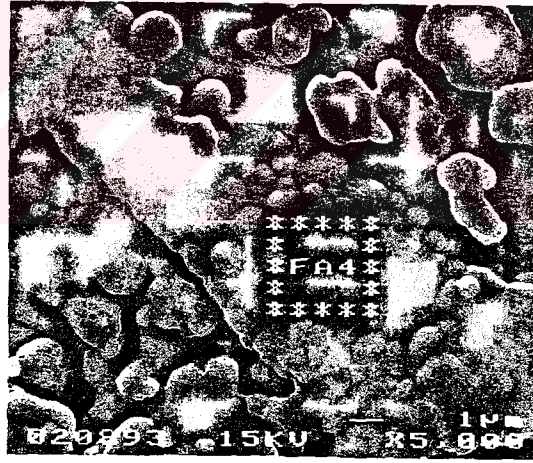
Çizelge 5.2. Şekil 5.6'da işaretlenmiş bölgelerin EDAX sonuçları.

<i>Bölge</i>	<i>Belirlenen stokiyometri</i>	<i>Yaklaşık stokiyometri</i>
FA2	$YBa_{2.7}Cu_{244.94}O_x$	CuO
FA3	$YBa_{1.70}Cu_{2.89}O_x$	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$
FA4	$Y_{1.97}BaCu_{1.25}O_x$	Y_2BaCuO_5



a

b



c

Şekil 5.6. 960°C'da tavlanan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneğinin SEM fotoğrafları a) Genel görünüm b,c) Faz bölgeleri.

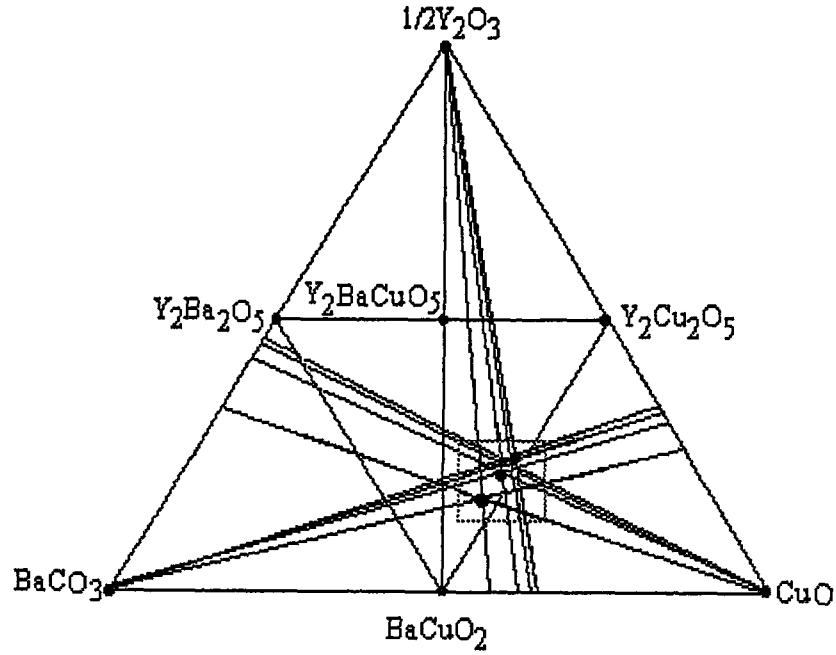
Seramik üstüniletkenlerde yapıya oksijenin girişi soğuma aşamasında gerçekleştiğinden, farklı sıcaklıklarda tavllanmış örneklerin yakın oksijen stokiyometrisi göstereceği ve tavlama sıcaklığının oksijen miktarını etkilemeyeceği düşünülmektedir. Bu nedenle, metalik bölgede en düşük dirence sahip 960°C'da tavllanmış örneğin oksijen miktarı iyodimetrik titrasyon yöntemiyle belirlenmiştir. $Y_2Ba_3Cu_5O_{12-x}$ formülünden hareketle yapılan 5 ölçüm sonucunda $x_{ort}=0.44$ olarak bulunmuş ve $Y_2Ba_3Cu_5O_{11.66}$ elde edilmiştir.

Sonuç olarak, farklı tavlama sıcaklıklarında hazırlanan örneklerde endotermik pikin 960°C'da tamamlandığı ve erimenin 980°C'da başladığı görülmüştür. 950°C'ın altındaki tavlama sıcaklıklarının ise istenilen reaksiyonun gerçekleştirilebilmesi için yeterli olmadığı belirlenmiştir. Metalik bölgede en düşük direnç 960°C'da tavlanan örnekte gözlenmiş ve reaksiyonların tüm tavlama sıcaklıklarında $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ + safsızlıklar şeklinde ilerlemeyi tercih ettiği belirlenmiştir.

5.2. Farklı Stokiyometrilere Sahip Örneklerin İncelenmesi

Seramik üstüniletkenlerde, özellikle yığın örneklerde, yapı içerisinde farklı stokiyometrilere sahip fazlar oluşmaktadır. Farklı stokiyometrilere sahip fazların oluşum nedenleri olarak, ısıl işlemler sırasında oluşan madde kayıpları, bölgesel kimyasal farklılıklar vs. gibi nedenler gösterilebilir.

İstenilen fazın homojen ve ağırlıklı olarak oluşturulabilmesi amacıyla üçlü faz diagramından nominal stokiyometrinin yakın komşuluklarındaki bileşiklerin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi yoluna gidilmiştir. Bu nedenle, Şekil 5.7'de verilen üçlü faz diagramında $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ ve $Y_3Ba_4Cu_7O_y$ stokiyometrilere ilişkin ilgili hatlarının kesişme noktaları temel alınarak $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ 'e komşu 12 bileşik hazırlanmıştır (Çizelge 5.3). Bu bileşiklerin tavlama işlemleri Şekil 4.1b'de verilen sıcaklık profiline göre 960°C'da gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.7. Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve CuO 'in üçlü faz diagramı. İşaretli kısım ilgilenilen bölgeyi göstermektedir.

Çizelge 5.3. Üçlü faz diagramından belirlenen örnekler

Sembol	Stokiyometri	Sembol	Stokiyometri
a	$Y_{1.66}Ba_3Cu_5O_x$	g	$Y_2Ba_{4.66}Cu_5O_x$
b	$Y_{2.14}Ba_3Cu_5O_x$	h	$Y_2Ba_3Cu_{4.50}O_x$
c	$Y_{2.33}Ba_3Cu_5O_x$	i	$Y_2Ba_3Cu_{4.66}O_x$
d	$Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$	j	$Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$
e	$Y_2Ba_{2.85}Cu_5O_x$	k	$Y_2Ba_3Cu_{5.4}O_x$
f	$Y_2Ba_{3.33}Cu_5O_x$	l	$Y_2Ba_3Cu_6O_x$

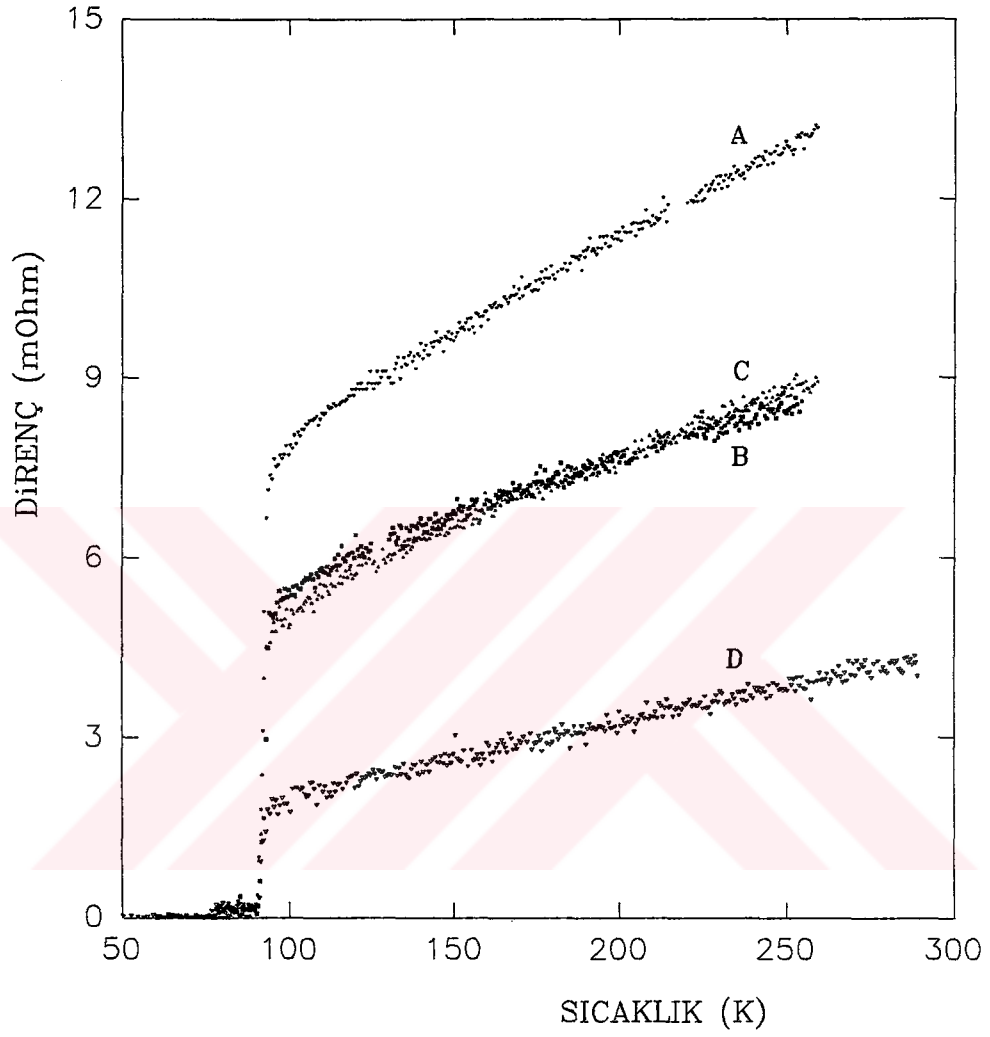
5.2.1. Deneysel sonuçlar

Farklı stokiyometrilere sahip bileşiklerin dirençlerinin sıcaklıkla değişimleri Şekil 5.8-Şekil 5.10'da verilmiştir. Farklı Y oranına sahip bileşiklerde anormal direnç değişimi gözlenmezken, $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ bileşiğinde(Şekil 5.9A) $\sim 143K$ 'de, farklı Cu oranlarına sahip $Y_2Ba_3Cu_6O_x$ ve $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ bileşiklerinde (Şekil 5.10A ve C) ise sırası ile $\sim 142K$ ve $\sim 110K$ 'de direnç geçişleri gözlenmiştir. Sıfır direnç durumu ise $\sim 90K$ 'de gerçekleşmektedir. $Y_2Ba_{4.66}Cu_5O_x$ bileşiği ise yarı-iletken özellik göstermiş olması ve oda sıcaklığı direncinin çok büyük olması nedeniyle Şekil 5.9'da verilmemiştir.

Anormal direnç değişimlerinin örnek üzerine yapılan gümüş bağlantı hatalarından kaynaklanamayacağı Şekil 5.11'deki verilerden anlaşılmaktadır. Şekil 5.9A ile Şekil 5.10A ve C'de gözlenen geçişlerde azalan sıcaklıkla dirençte yalnızca bir düşüş gözlenirken, gümüş bağlantı probleminden kaynaklanan direnç anormalliklerinde ise dirençte ya parazitik değişimler görülmekte ya da Şekil 5.11B'de görüldüğü gibi değişime, karşı yönde bir değişim eşlik etmektedir. Direnç ölçümü yapılırken sıcaklık değişiminin gümüş bağlantılarda herhangi bir değişime neden olup olmayacağını test edebilmek amacıyla bakır levha üzerine gümüş bağlantılar yapılarak levhanın direnci ölçülmüştür. Ölçüm sonucunda herhangi bir anormalliğe rastlanmamış, beklendiği gibi düzenli bir metalik değişim gözlenmiştir(Şekil 5.11C).

Geçiş bölgesi genişlikleri, farklı Y ve Ba oranlarına sahip bileşiklerde fazla bir değişim göstermezken($\Delta T_c \sim 1-3K$), farklı Cu oranlarına sahip bileşiklerde artmaktadır($\Delta T_c \sim 1-10K$). $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ stokiyometrisindeki örnek en düşük metalik bölge direnci ve en dar geçiş bölgesi genişliğine($\Delta T_c \sim 1K$) sahip bileşik olmuştur (Şekil 5.8D). Farklı Ba oranına sahip bileşiklerde artan Ba oranı ile metalik bölge direncinde bir düşüş görülmesine rağmen, farklı Y ve Cu oranlarına sahip bileşiklerde düzenli bir değişim gözlenmemektedir.

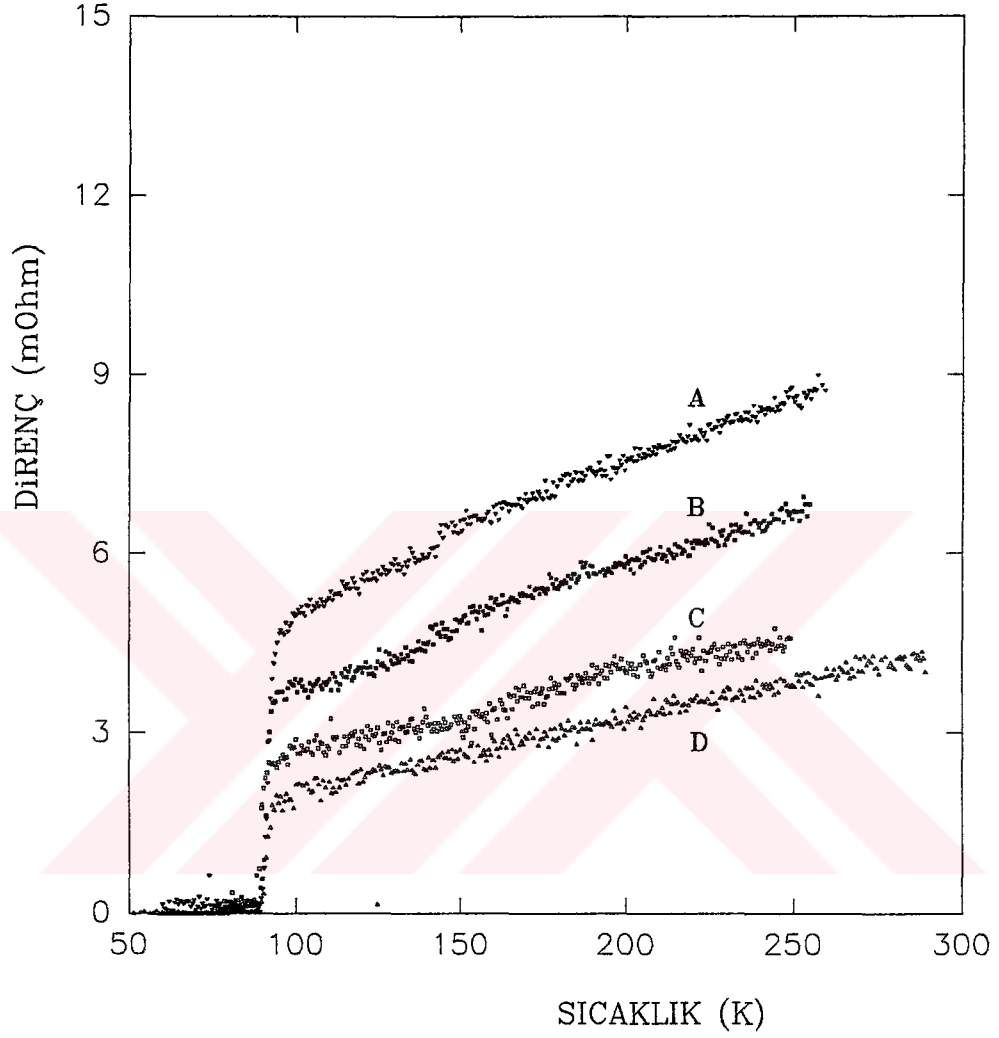
Örneklerin x-ışınları toz kırınım desenleri Şekil 5.12-Şekil 5.14'de verilmiştir. Görülebileceği gibi tüm örneklerin kırınım desenleri $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiği ile Y_2BaCuO_5 ve CuO safsızlıklarının piklerinden ibarettir. Farklı Cu



Şekil 5.8. Farklı yitrium oranına sahip örneklerin direnç-sıcaklık eğrileri

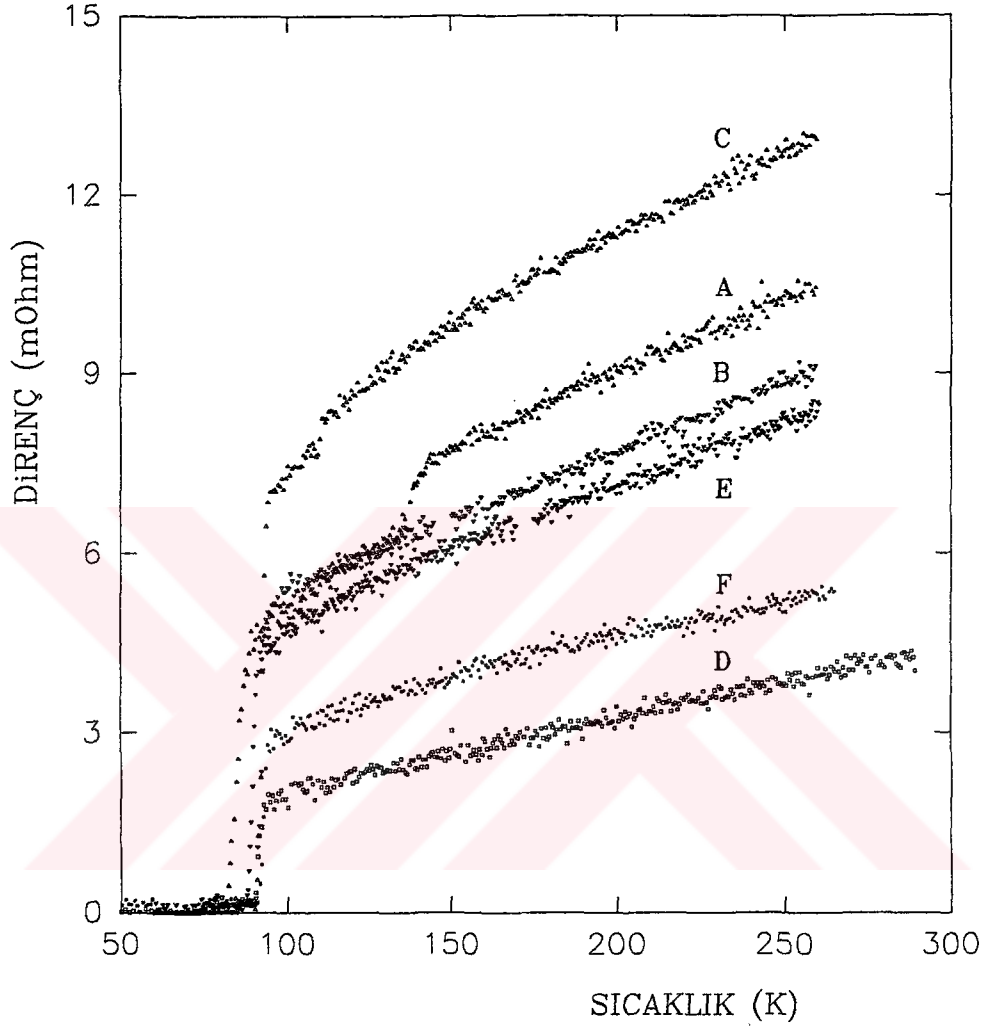
A- $Y_{2.33}Ba_3Cu_5O_x$ B- $Y_{2.14}Ba_3Cu_5O_x$ C- $Y_{1.66}Ba_3Cu_5O_x$

D- $Y_2Ba_3Cu_5O_x$



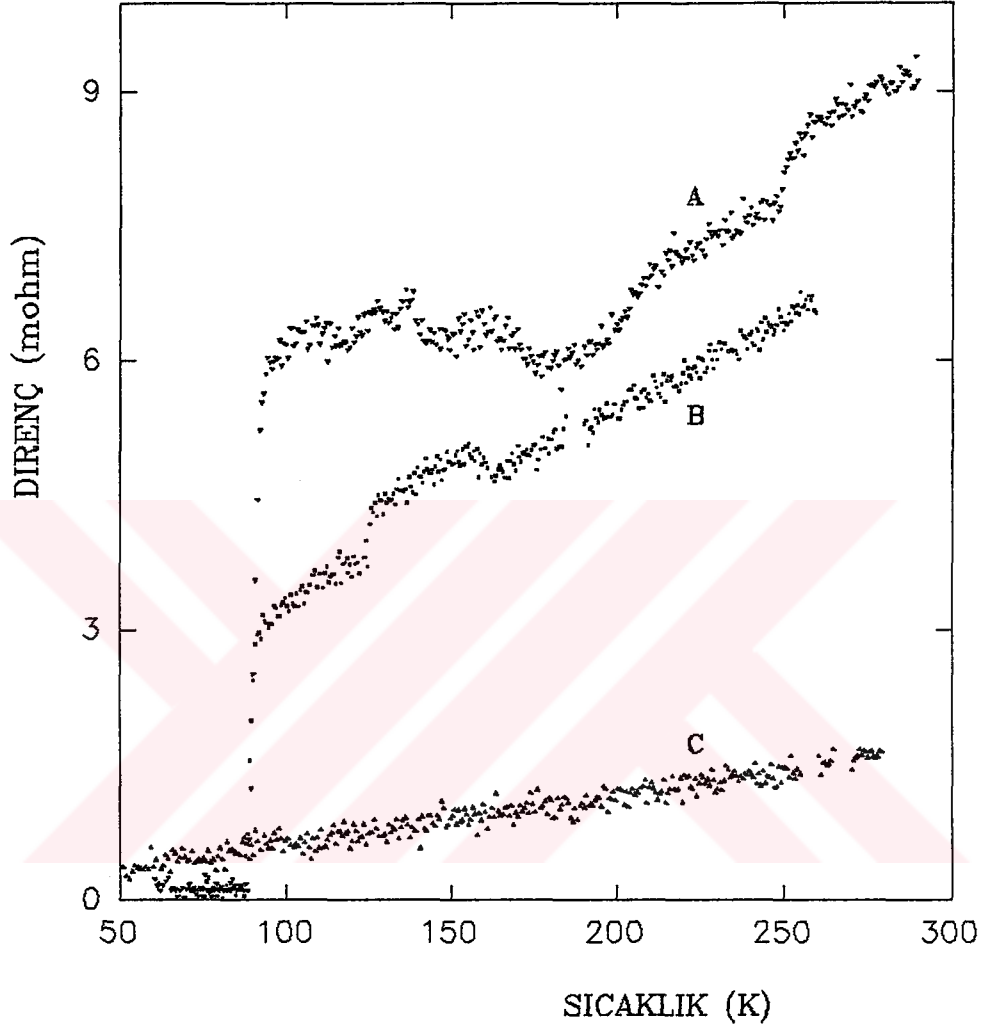
Şekil 5.9. Farklı baryum oranına sahip örneklerin direnç-sıcaklık eğrileri

A- $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ B- $Y_2Ba_{2.85}Cu_5O_x$ C- $Y_2Ba_{3.33}Cu_5O_x$
D- $Y_2Ba_3Cu_5O_x$

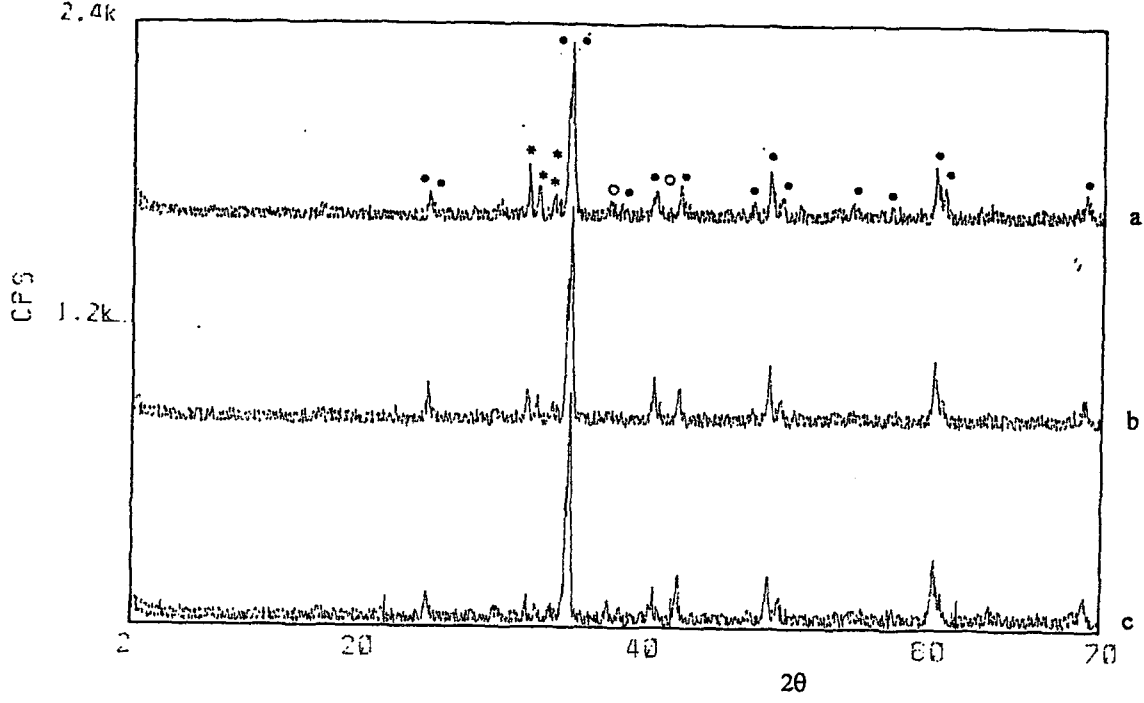


Şekil 5.10. Farklı bakır oranına sahip örneklerin direnç-sıcaklık eğrileri

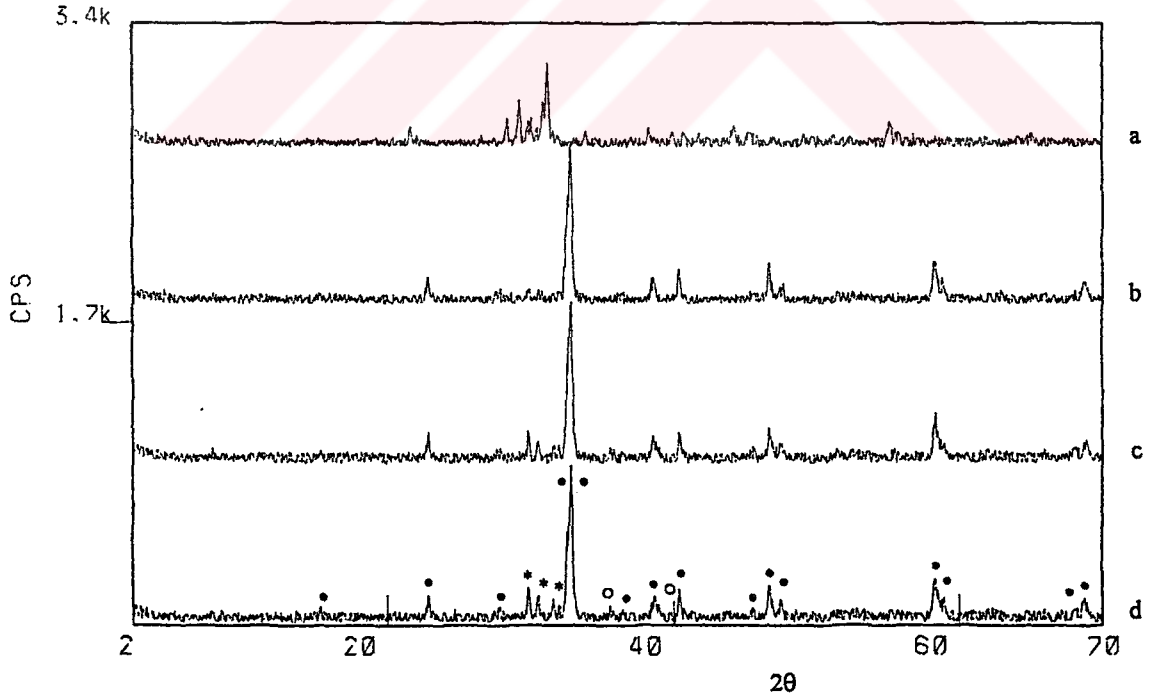
- | | | |
|---------------------|--------------------------|--------------------------|
| A- $Y_2Ba_3Cu_6O_x$ | B- $Y_2Ba_3Cu_{5.4}O_x$ | C- $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ |
| D- $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ | E- $Y_2Ba_3Cu_{4.66}O_x$ | F- $Y_2Ba_3Cu_{4.5}O_x$ |



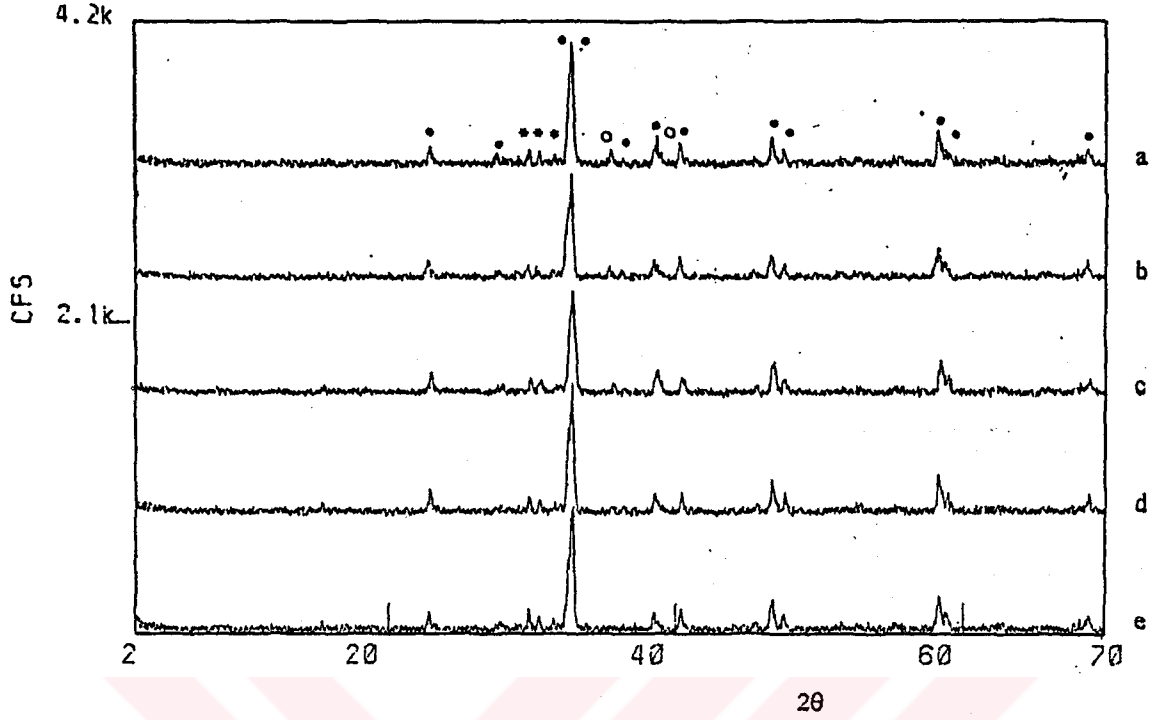
Şekil 5.11. Gümüş bağlantılardan kaynaklanan anormal direnç davranışı.



Şekil 5.12. Farklı yitrium oranlarına sahip örneklerin x-ışınları kırınım desenleri a) $Y_{2.33}Ba_3Cu_5O_x$, b) $Y_{2.14}Ba_3Cu_5O_x$ c) $Y_{1.66}Ba_3Cu_5O_x$ (●: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, *: Y_2BaCuO_5 , ○: CuO).



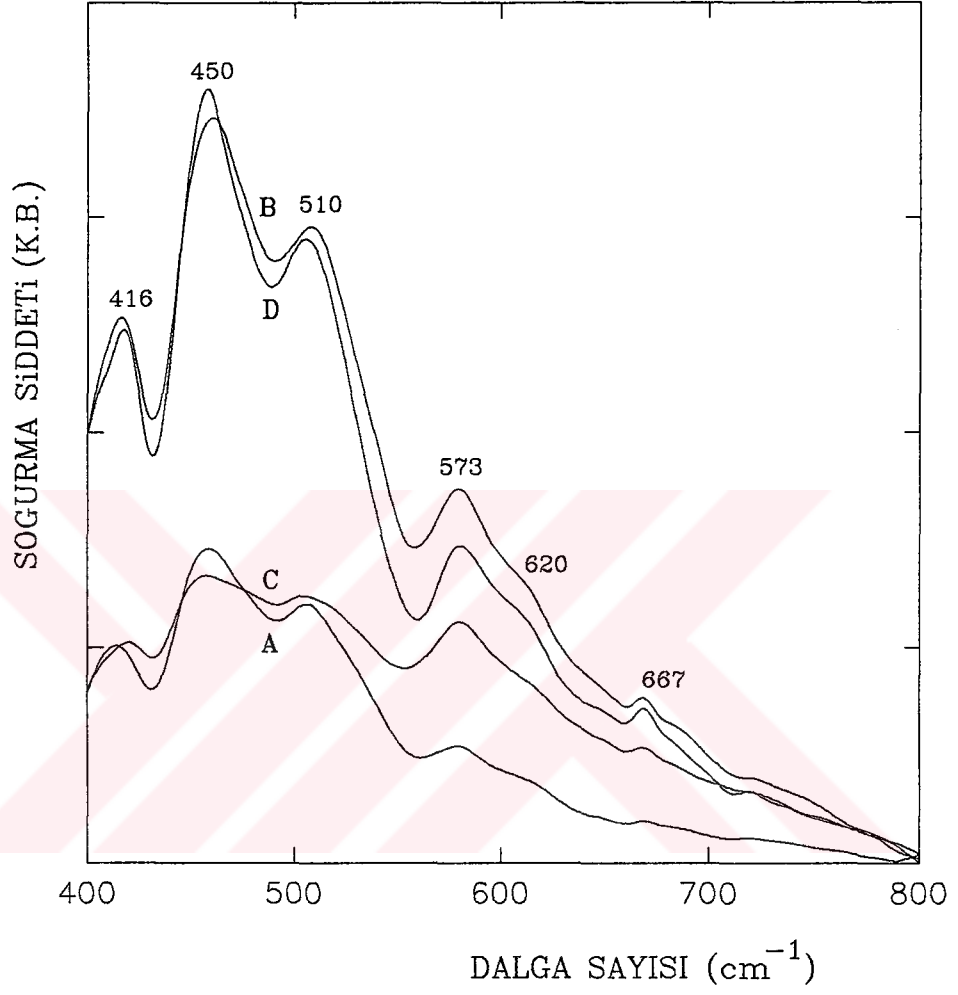
Şekil 5.13. Farklı baryum oranlarına sahip örneklerin x-ışınları kırınım desenleri a) $Y_2Ba_{4.66}Cu_5O_x$ b) $Y_2Ba_{3.33}Cu_5O_x$ c) $Y_2Ba_{2.85}Cu_5O_x$ d) $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ (●: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, *: Y_2BaCuO_5 , ○: CuO).



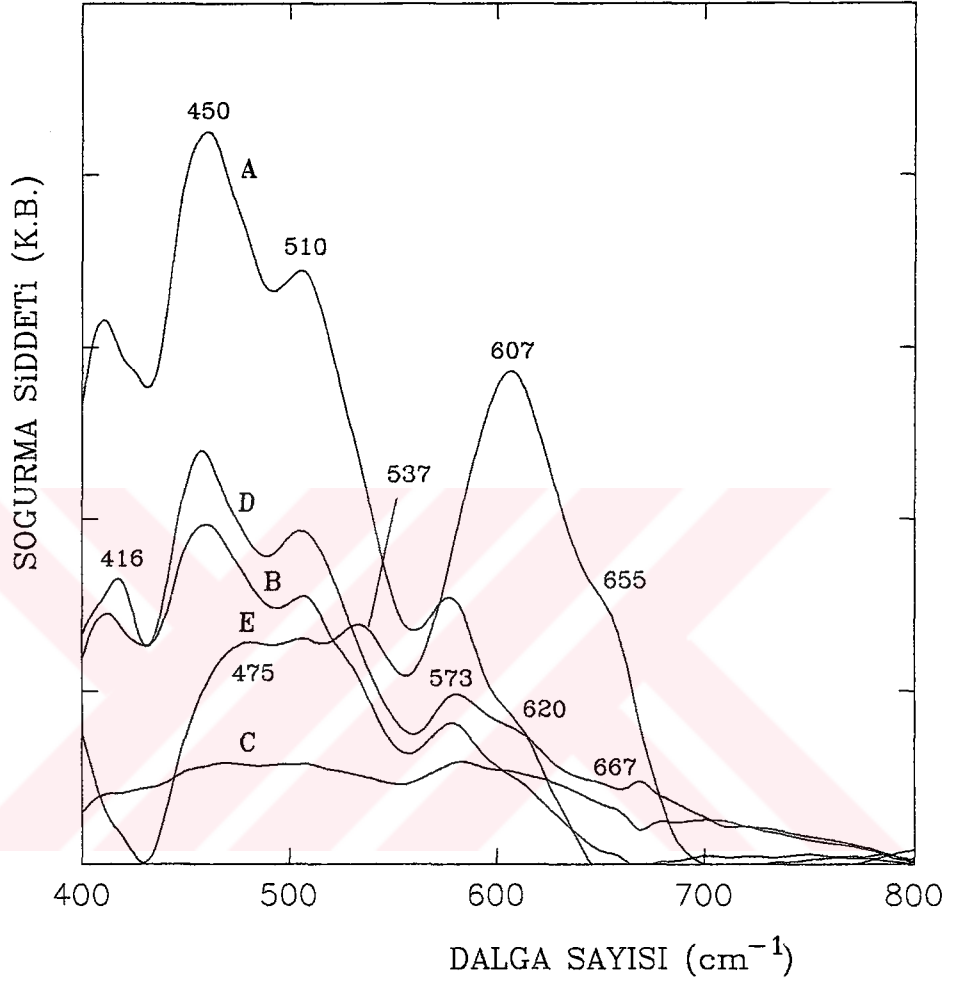
Şekil 5.14. Farklı bakır oranlarına sahip örneklerin x-ışınları kırınım desenleri a) $Y_2Ba_3Cu_6O_x$ b) $Y_2Ba_3Cu_{5.4}O_x$ c) $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ d) $Y_2Ba_3Cu_{4.66}O_x$ e) $Y_2Ba_3Cu_{4.5}O_x$ (●: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, *: Y_2BaCuO_5 , ○: CuO).

oranına sahip örnekler için kırınım desenleri belirgin bir değişim göstermezken, artan Y ve azalan Ba oranı ile özellikle (Şekil 5.12 ve Şekil 5.13) Y_2BaCuO_5 ve CuO safsızlıklarına ait piklerin şiddetleri artmaktadır. Azalan Y ve artan Ba oranı ise $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'e ait temel piklerin şiddetlerinde artışa neden olmaktadır. Şekil 5.13A'dan $Y_2Ba_{4.66}Cu_5O_x$ bileşiğinin farklı bir yapıya sahip olduğu da görülebilmektedir.

Farklı Y, Ba ve Cu oranlarına sahip bileşiklerin IR soğurma spektrumları Şekil 5.15-Şekil 5.17'de verilmiştir. Bütün spektrumlarda $400-700cm^{-1}$ aralığında yapılaşma görülebilmekte ve hemen hemen her spektrumda CO_2 'nin asimetric gerilme moduna karşılık gelen $667cm^{-1}$ 'deki pik gözlenmektedir. Bu pikin spektrumlarda görülmesi ortamdaki CO_2 'nin etkin olarak uzaklaştırılmadığını göstermekle birlikte, sistem piklerini örtebilecek nitelikte değildir.



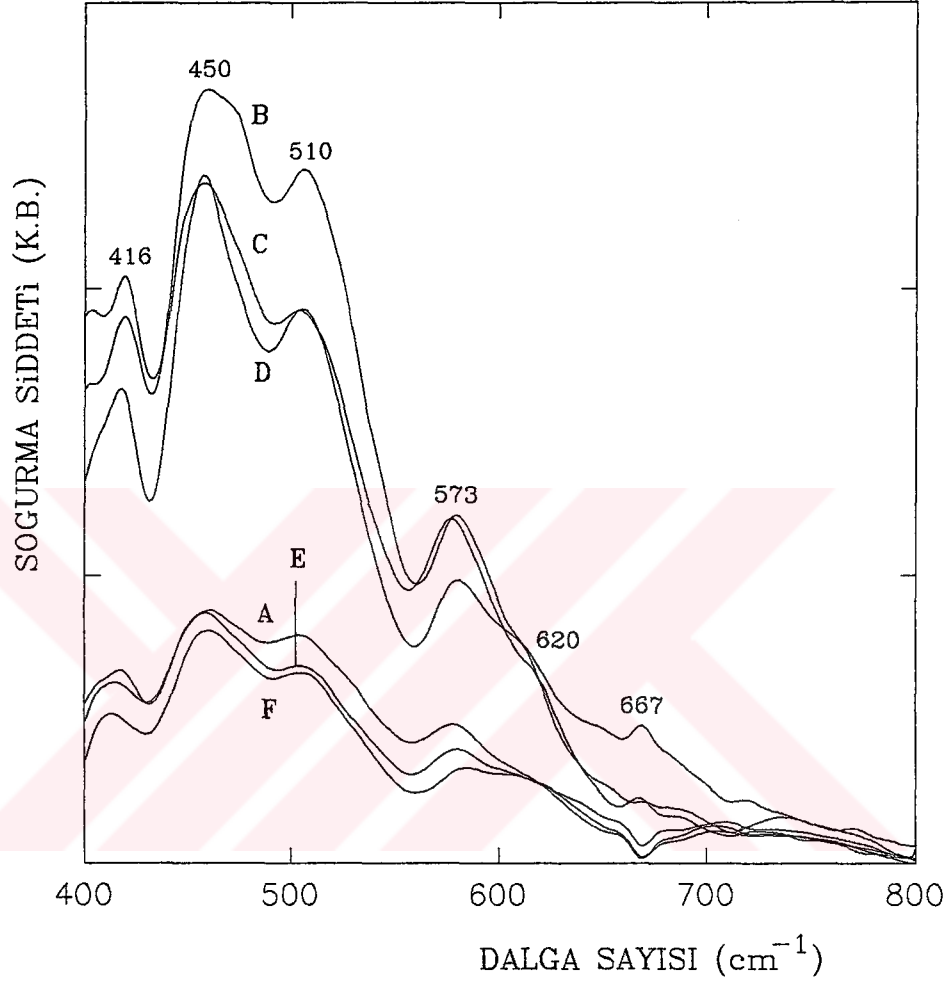
Şekil 5.15. Farklı yitrium oranına sahip örneklerin IR spektrumları
 A- Y_{2.33}Ba₃Cu₅O_x B- Y_{2.14}Ba₃Cu₅O_x C- Y_{1.66}Ba₃Cu₅O_x
 D- Y₂Ba₃Cu₅O_x



Şekil 5.16. Farklı baryum oranına sahip örneklerin IR spektrumları

A- $\text{Y}_2\text{Ba}_{2.77}\text{Cu}_5\text{O}_x$ B- $\text{Y}_2\text{Ba}_{2.85}\text{Cu}_5\text{O}_x$ C- $\text{Y}_2\text{Ba}_{3.33}\text{Cu}_5\text{O}_x$

D- $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ E- $\text{Y}_2\text{Ba}_{4.66}\text{Cu}_5\text{O}_x$



Şekil 5.17. Farklı bakır oranına sahip örneklerin IR spektrumları

A- Y₂Ba₃Cu₆O_x B- Y₂Ba₃Cu_{5.4}O_x C- Y₂Ba₃Cu_{5.25}O_x

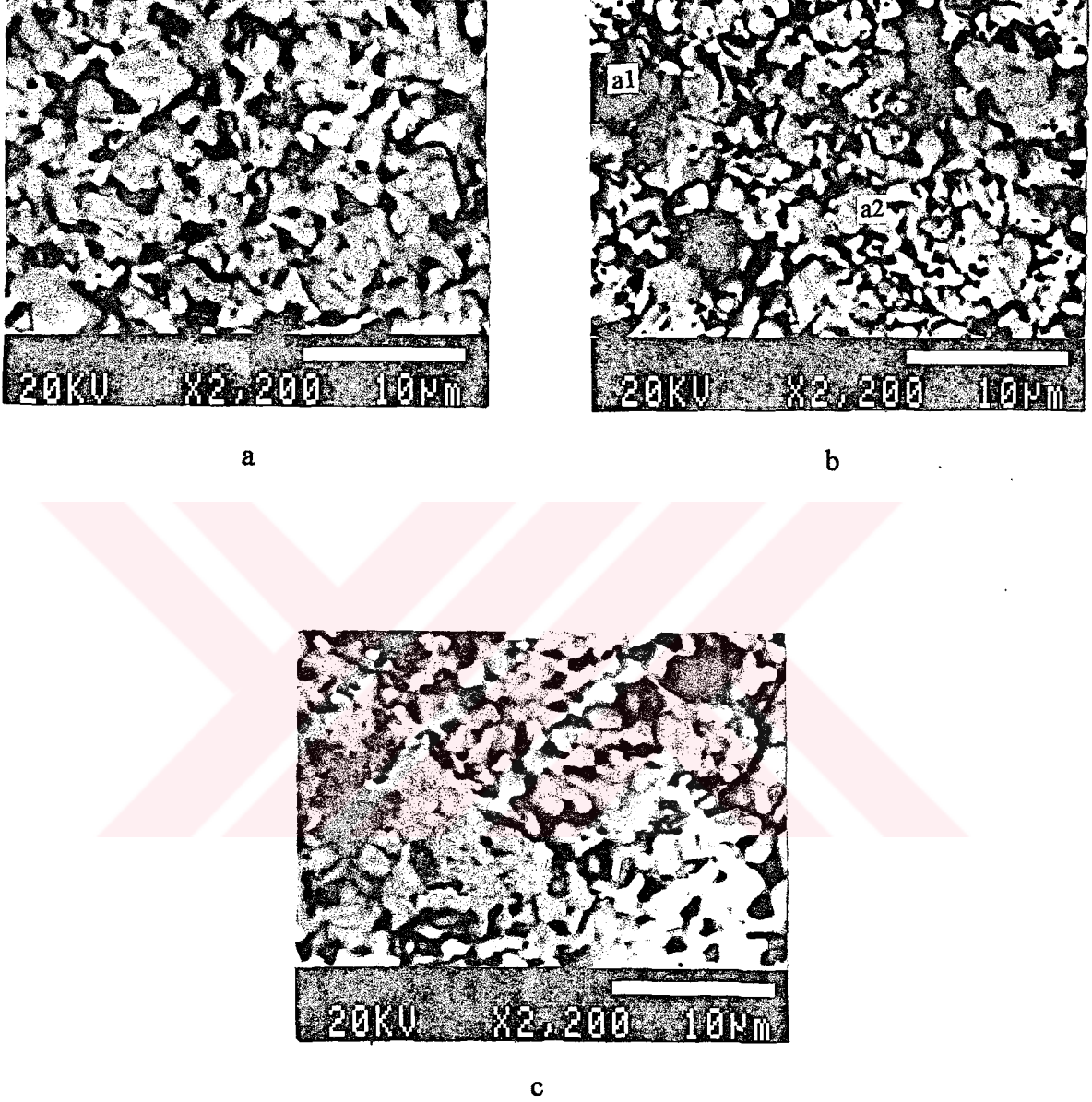
D- Y₂Ba₃Cu₅O_x E- Y₂Ba₃Cu_{4.66}O_x F- Y₂Ba₃Cu_{4.5}O_x

400-700 cm^{-1} aralığında, 573 cm^{-1} ve 620 cm^{-1} 'deki ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bileşiğine ait pikler ile Y_2BaCuO_5 fazına ait 416 cm^{-1} , 450 cm^{-1} , 510 cm^{-1} civarındaki pikler görülebilmektedir. CuO'e ait piklerin ise soğurma şiddetleri daha kuvvetli olduğu düşünülen diğer fazların pikleri tarafından örtülme nedeniyle gözlenemediği düşünülmektedir. Şekil 5.16E'den $\text{Y}_2\text{Ba}_{4.66}\text{Cu}_5\text{O}_x$ 'in farklı bir spektruma sahip olduğu görülebilmektedir.

Soğurma spektrumları, farklı Y oranına sahip bileşiklerin artan Y oranıyla ($\text{Y}_{2.33}\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ hariç), farklı Ba oranına sahip bileşiklerin de azalan Ba oranı ile safsızlıklara karşılık gelen piklerin şiddetlerinin arttığını göstermektedir. Bu durum artan Y ve azalan Ba oranıyla safsızlık miktarındaki artışı işaret etmektedir. Farklı Cu oranlarına sahip bileşiklerin pik şiddetlerinde de ($\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ bileşiği hariç) artan Cu oranıyla safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülen artış gözlenmektedir. En şiddetli soğurma spektrumları farklı Ba oranına sahip bileşiklerde, en zayıf şiddetteki spektrumlar ise farklı Y oranına sahip bileşiklerde ortaya çıkmaktadır.

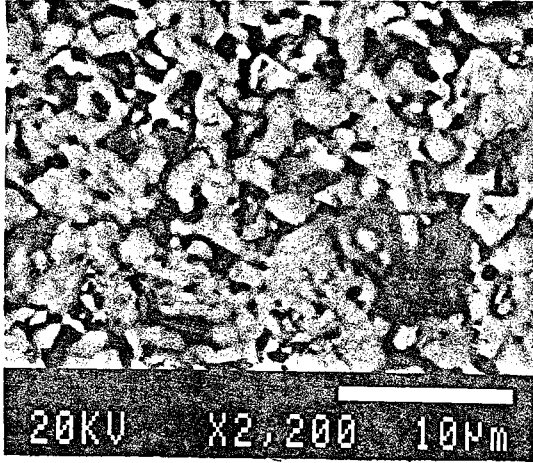
Farklı Y, Ba ve Cu oranlarına sahip bileşiklerin SEM fotoğrafları Şekil 5.18-Şekil 5.20'de verilmiştir. X-ışınları kırınım sonuçlarını destekleyecek şekilde Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'daki SEM fotoğrafları artan Y ve azalan Ba oranıyla Y_2BaCuO_5 ve CuO fazlarının daha yoğun olarak ortaya çıktığını göstermektedir. Şekil 5.20'den ise artan Cu oranıyla CuO safsızlığına yapı içerisinde daha sık rastlandığı görülebilmektedir.

Şekil 5.18-Şekil 5.20'de SEM fotoğrafları verilen örneklerin bazılarının EDAX analizleri yapılmış, örneklerin çoğunlukla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ fazını, düşük oranlarda da Y_2BaCuO_5 ve CuO fazlarını içerdiği belirlenmiştir. Şekil 5.18-Şekil 5.20'de işaretlenmiş bölgelerin analizleri ise $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ ve $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ stokiyo metrilерinin varlığını göstermektedir (Çizelge 5.3).

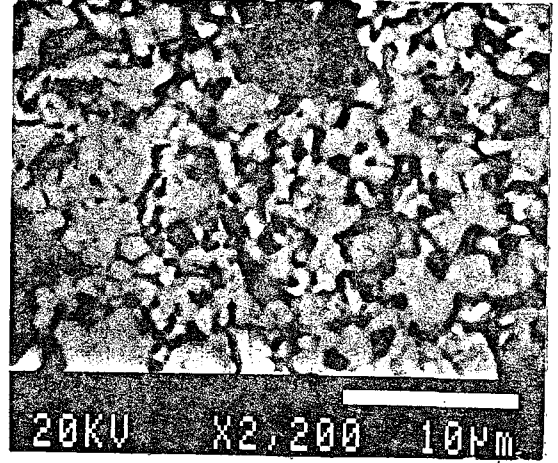


Şekil 5.18. Farklı yitrium oranına sahip örneklerin SEM fotoğrafları

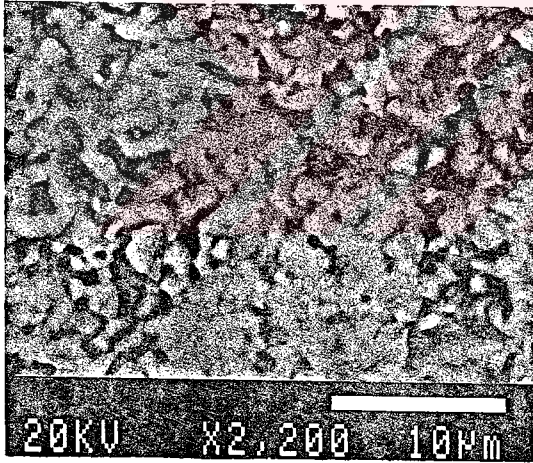
a) $Y_{1.66}Ba_3Cu_5O_x$ b) $Y_{2.14}Ba_3Cu_5O_x$ c) $Y_{2.33}Ba_3Cu_5O_x$.



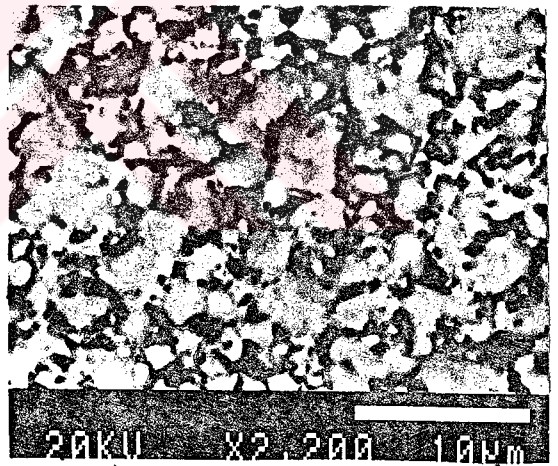
a



b



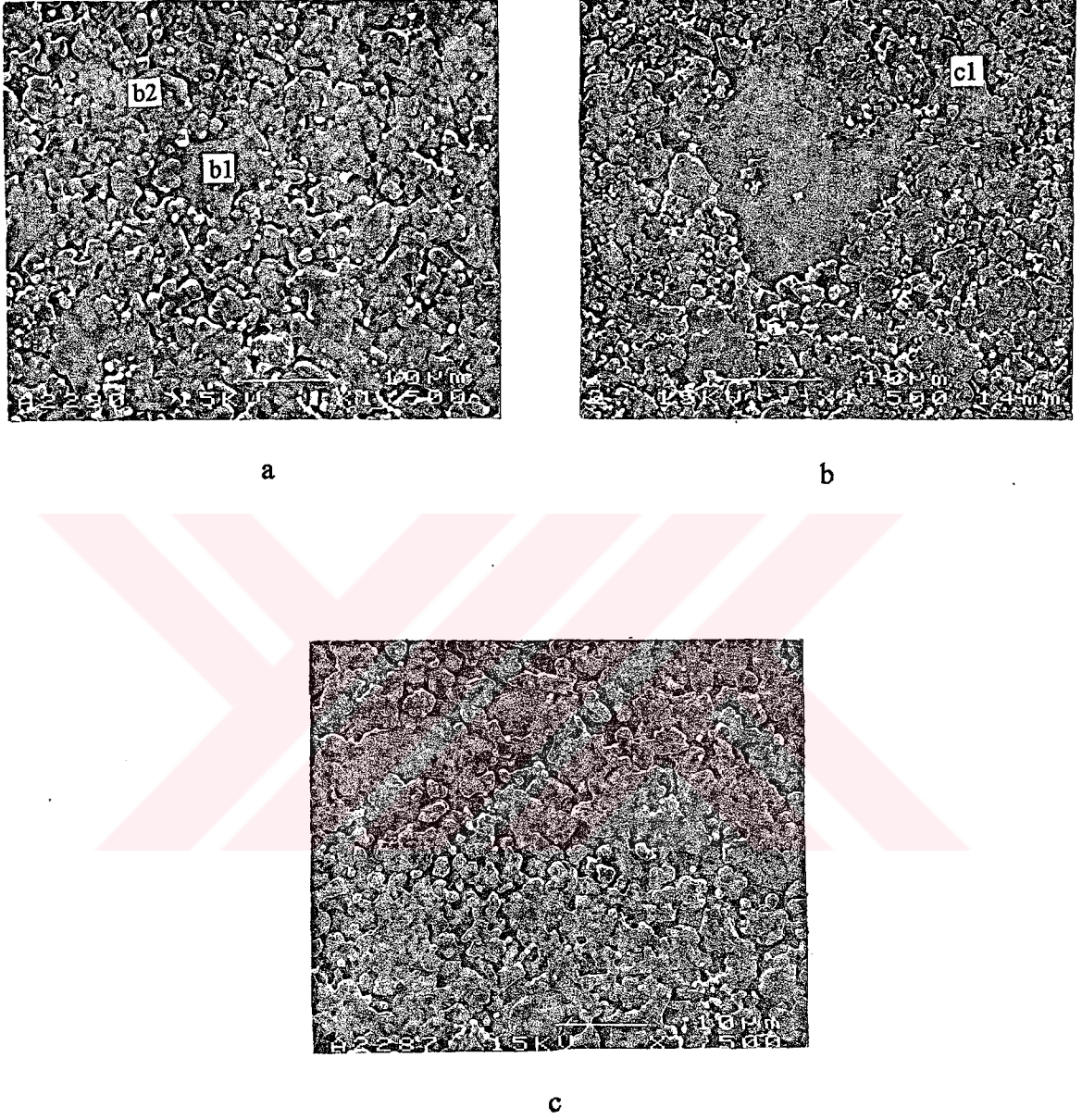
c



d

Şekil 5.19. Farklı baryum oranına sahip örneklerin SEM fotoğrafları

- a) $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ b) $Y_2Ba_{2.85}Cu_5O_x$ c) $Y_2Ba_{3.33}Cu_5O_x$
d) $Y_2Ba_{4.66}Cu_5O_x$



Şekil 5.20. Farklı bakır oranına sahip örneklerin SEM fotoğrafları

a) $Y_2Ba_3Cu_{4.5}O_x$ b) $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ c) $Y_2Ba_3Cu_{5.4}O_x$.

Çizelge 5.4. Şekil 5.18-Şekil 5.20'deki $Y_{2.14}Ba_3Cu_5O_x$, $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$, ve $Y_2Ba_3Cu_{4.5}O_x$ bileşiklerinin işaretlenmiş bölgelerinin EDAX sonuçları.

<i>Bölge</i>	<i>Belirlenen stokiyometri</i>	<i>Yaklaşık stokiyometri</i>
a1	$YBa_{1.48}Cu_{2.02}O_x$	$Y_2Ba_3Cu_4O_x$
a2	$YBa_{2.04}Cu_{3.07}O_x$	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$
b1	$Y_{0.19}Ba_{0.52}Cu_{46.54}O_x$	CuO
b2	$Y_2Ba_{1.01}Cu_{1.27}O_x$	Y_2BaCuO_5
c1	$YBa_{1.68}Cu_{2.51}O_x$	$Y_2Ba_3Cu_5O_x$

5.2.2. Sonuçların Tartışılması

Direnç, x-ışınları kırınım, IR soğurma ve SEM-EDAX sonuçları birbirlerini desteklemekte ve örneklerin ağırlıklı olarak $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, düşük oranlarda da Y_2BaCuO_5 ve CuO safsızlıklarını içerdiklerini göstermektedir.

YBCO bileşiklerinde kritik sıcaklık genellikle yapıdaki oksijen miktarı ile [49], metalik bölge direnci ile geçiş bölgesi genişliği ise safsızlık miktarı ile [136,137] ilişkilidir. Artan safsızlık miktarı ile metalik bölge direncinde ve geçiş bölgesi genişliğinde artış beklenmektedir. Gerçektende bu durum, farklı Y ve Ba oranlarına sahip örneklerin direnç, x-ışınları ve IR verilerinin karşılaştırılması ile görülebilmektedir. Farklı Cu oranına sahip örnekler de ise düzenli bir değişim belirlenememiştir. Gümüş bağlantılardan kaynaklanmayan anormal direnç geçişlerinin $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$, $Y_2Ba_3Cu_6O_x$ ve $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ bileşiklerinin yüksek metalik direnç gösteren örneklerinde gözlenmesi de oldukça ilginçtir.

$Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$, $Y_2Ba_3Cu_6O_x$ ve $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ bileşiklerinin direnç-sıcaklık eğrilerinde sırasıyla $\sim 143K$, $\sim 142K$ ve $\sim 110K$ 'de anormal direnç geçişlerinin gözlenmesi ve özellikle yüksek metalik direnç gösteren örneklerde görülmesi yapı içerisinde bu anormal direnç geçişlerine neden olabilecek başka yeni faz veya

fazların da düşük oranlarda bulunabileceği olasılığını ortaya çıkarmaktadır. Çünkü, x-ışınları, IR ve SEM-EDAX sonuçlarında görülen $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 ve CuO'in hiç birinin bu tür direnç-sıcaklık değişimine sahip olmadığı hatta, bilinen diğer YBCO bileşiklerin de ($YBa_2Cu_4O_8$ ve $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-x}$) örneklerin tersine yüksek oksijen basınçlarında hazırlanabildiği [72-77] ve sırası ile 80K [75] ve 90K [74] kritik sıcaklık gösterdikleri bilinmektedir. Bazı örneklerin EDAX analizlerinde farklı stokiyometrinin gözlenmesi de yeni fazların oluşmuş olabileceği görüşünü desteklemektedir. Metalik bölgedeki anormal direnç değişimi $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ ve $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ bileşiklerinde küçük olmakla birlikte $Y_2Ba_3Cu_6O_x$ 'de oldukça belirgindir ve $\sim 1.5m\Omega$ 'luk bir direnç değişimi göstermektedir.

Şekil 5.18-Şekil 5.20'deki SEM fotoğraflarında işaretlenmiş bölgelerin EDAX sonuçlarında $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 ve CuO ile birlikte bölgesel olarak gözlenen stokiyometrilere $Y_2Ba_3Cu_4O_x$ bilinen bir YBCO bileşiği değildir. Bununla birlikte, önerilen bileşik olan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ 'in yapı içerisinde düşük oranlarda bulunduğu sanılmaktadır. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'e yakın termal özelliklere sahip olduğu düşünülen bu fazın oranının artırılabilmesi ve özelliklerinin belirlenebilmesi için bileşiklerin, DTA/TGA sonuçlarının değerlendirilip, ısıl işlem şartlarının belirlenerek hazırlanması gerektiği düşünülmektedir.

5.3. DTA/TGA Verilerine Göre Isıl İşlem Uygulanan Örneklerin İncelenmesi

Farklı Y, Ba ve Cu oranlarına sahip örneklerin bazılarının direnç-sıcaklık eğrilerinde 90K'in üzerinde direnç geçişlerinin ve bazı örneklerin SEM-EDAX analizlerinde $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ fazının gözlenmesi, örneklerin DTA/TGA sonuçlarının ayrıntılı incelenmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Çoğu örneğin DTA/TGA verilerinde 950-970°C arasında gözlenen endotermik pikin simetrik olmadığı, bir kısmının ise yapılaşma gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum termodinamik olarak

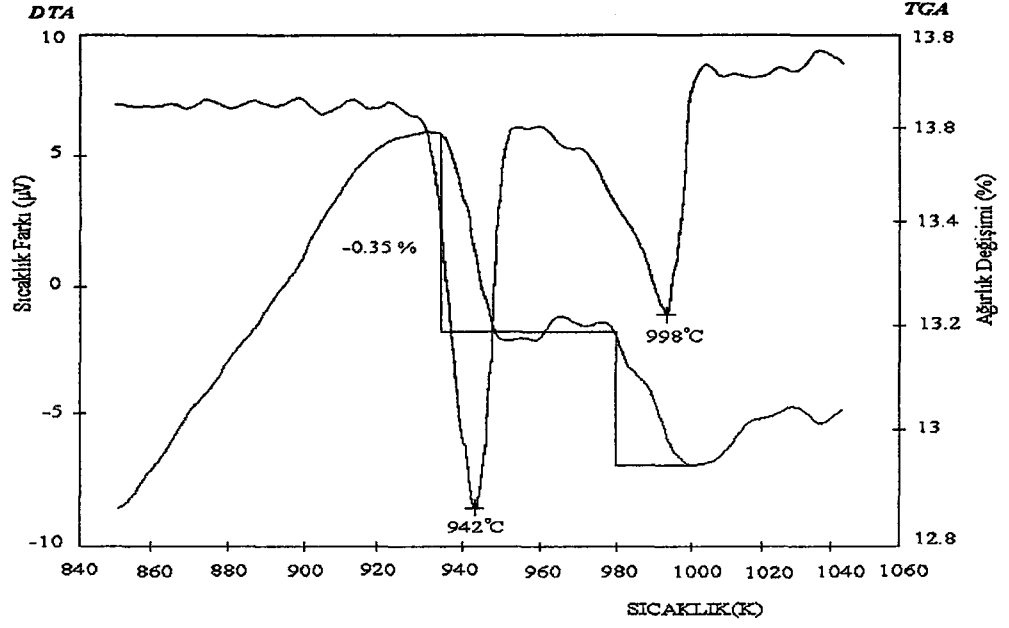
yakın özelliklere sahip yeni fazların yapı içerisinde birlikte bulunduğunu düşündürmektedir.

Bu bölümde, termodinamik olarak $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'e yakın özelliklere sahip olduğu ve yapı içerisinde düşük oranlarda bulunduğu düşünülen olası fazların ağırlıklı faz olarak elde edilebilmesi için örnekler DTA/TGA verilerinden belirlenen sıcaklık aralıklarında örnekler hazırlanarak, bunların elektriksel ve yapısal özellikleri belirlenmiştir.

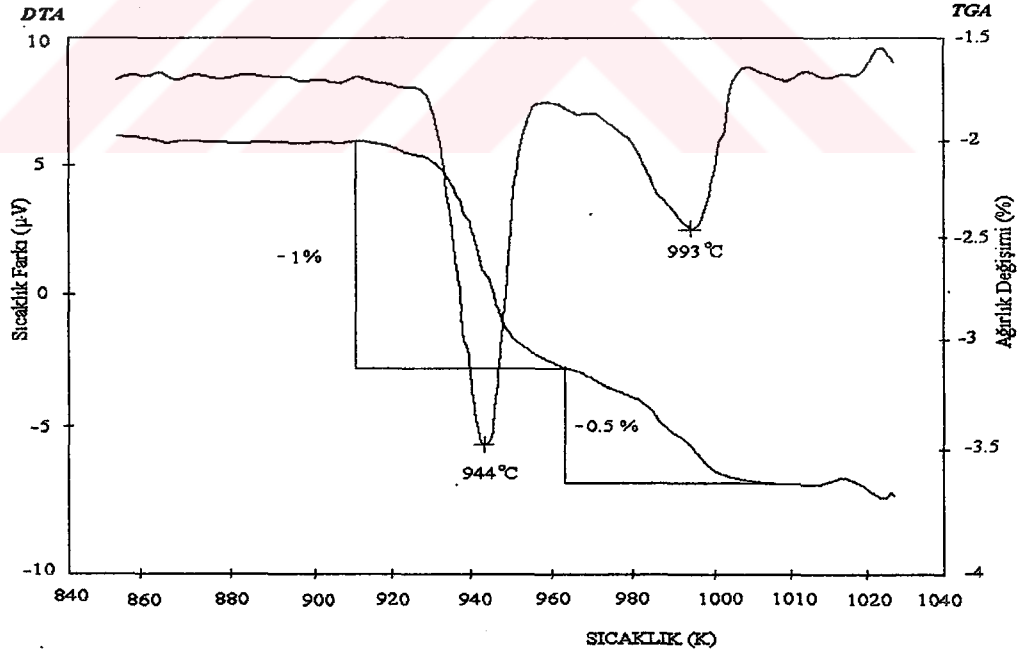
5.3.1. Deneysel sonuçlar

Farklı stokiometrilere sahip örneklerin DTA/TGA sonuçları, 950-970°C arasındaki pik detaylı görülecek şekilde Şekil 5.1 ve Şekil 5.21-Şekil 5.30'da verilmiştir. Şekil 5.1'de 950°C'daki endotermik pikin dört basamaklı, Şekil 5.21 ve Şekil 5.22'deki endotermik piklerinde ise sırası ile üç ve iki basamaklı yapılaşma gözlenmektedir. Şekil 5.24, Şekil 5.25 ve Şekil 5.30'daki endotermik piklerde ise simetri bozukluğu gözlenmektedir. DTA verilerinde görülen bu değişimlere TGA verilerinde de benzer değişimler eşlik etmektedir. Diğer örneklerin DTA/TGA verilerinde ise bu tür değişimler ya gözlenmemiş ya da sadece DTA veya TGA verilerinde gözlemlendiği için dikkate alınmamıştır.

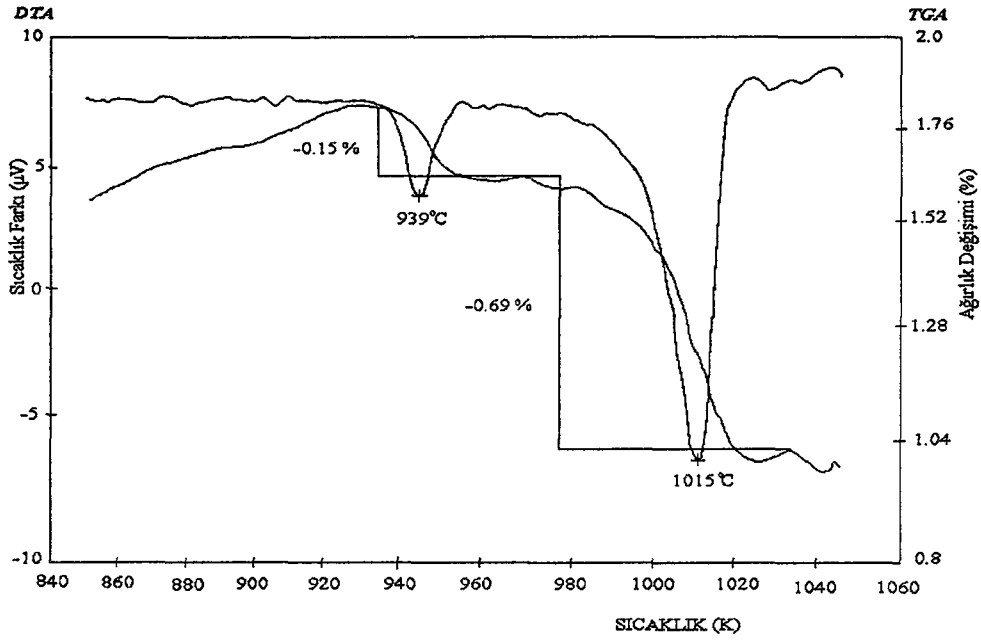
DTA/TGA verilerinde yapılaşma gözlenen örnekler, bu verilerden belirlenen sıcaklık bölgeleri için ayrı ayrı ısıl işlemlerden geçirilerek tekrar hazırlanmıştır. Yapılaşmanın olduğu sıcaklık aralıklarında düşük (0,1°C/dak.), dışında ise yüksek (20°C/dak.) soğuma hızı uygulanmıştır. Bütün ısıl işlemler oksijen ortamında gerçekleştirilmiştir. Tavlama aşamasında uygulanan soğuma koşulları Çizelge 5.5'de verilmiştir.



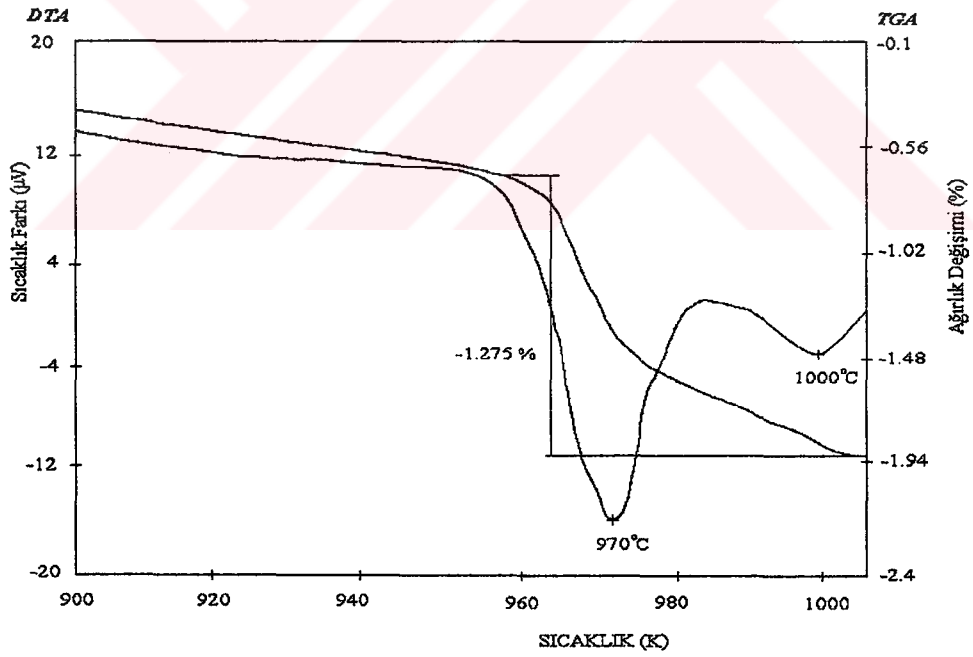
Şekil 5.21. $Y_{2.14}Ba_3Cu_5O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.



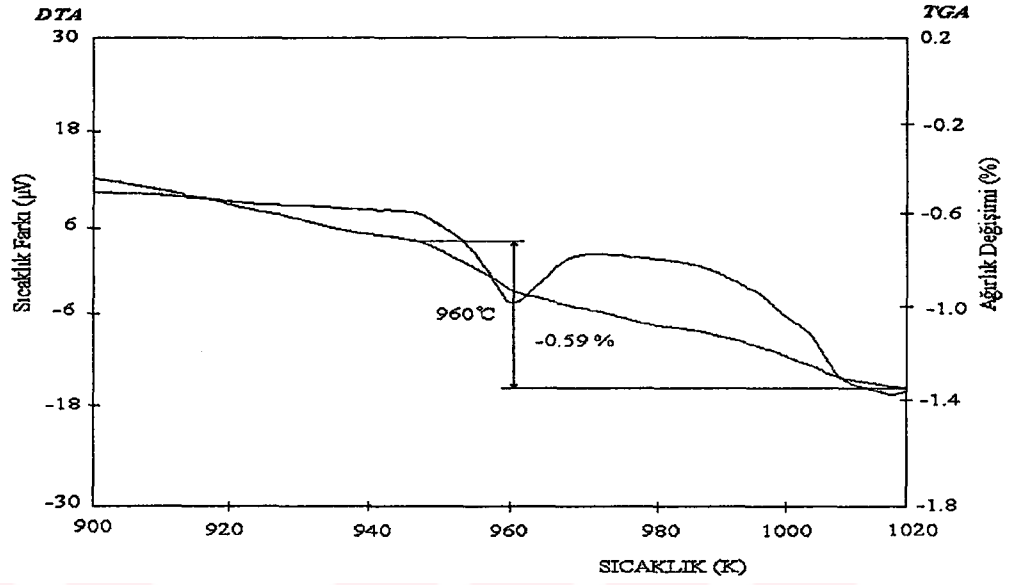
Şekil 5.22. $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.



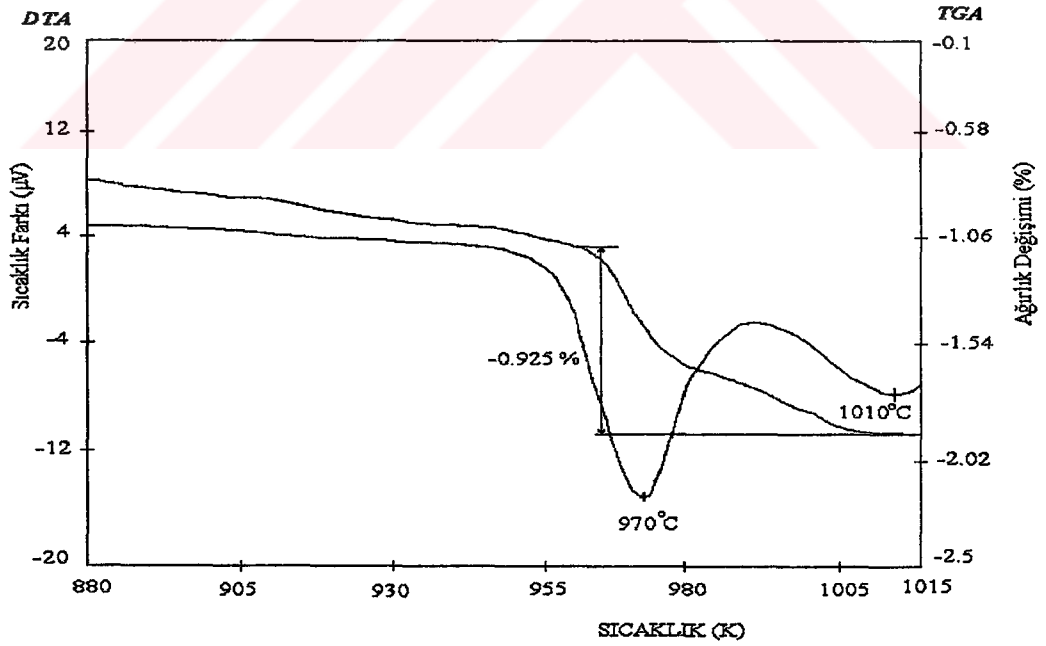
Şekil 5.23. $Y_2Ba_3Cu_{4.5}O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.



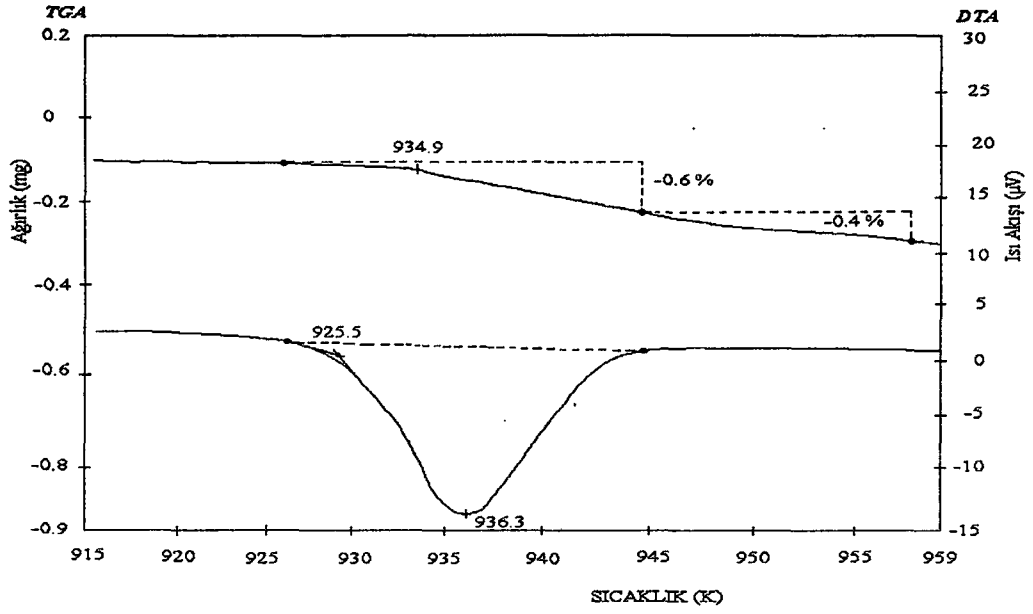
Şekil 5.24. $Y_2Ba_{3.33}Cu_5O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.



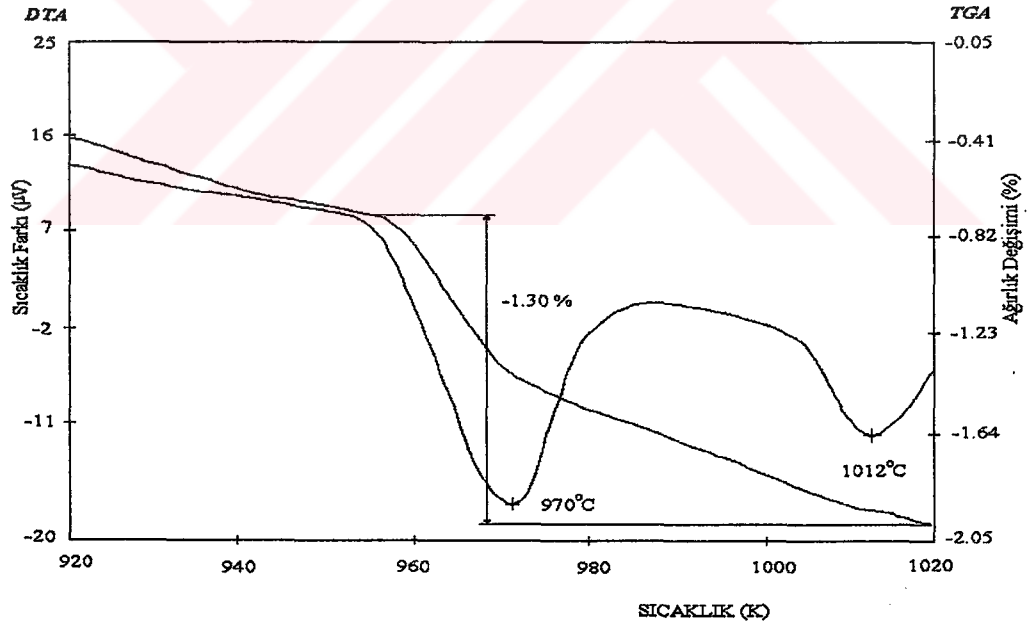
Şekil 5.25. $Y_2Ba_3Cu_{5.4}O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.



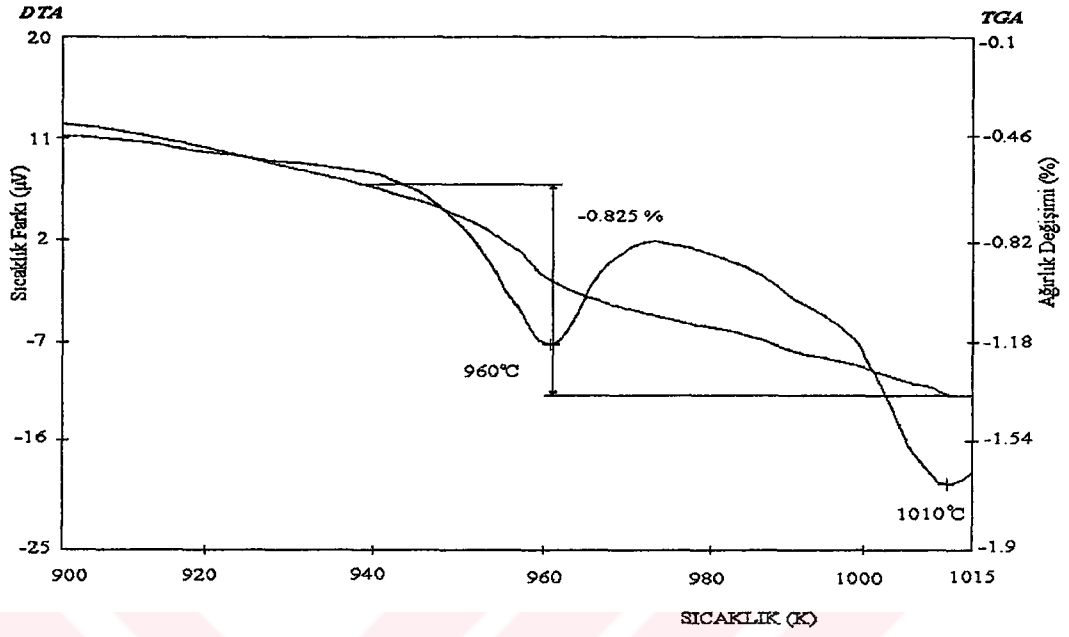
Şekil 5.26. $Y_{1.66}Ba_3Cu_5O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.



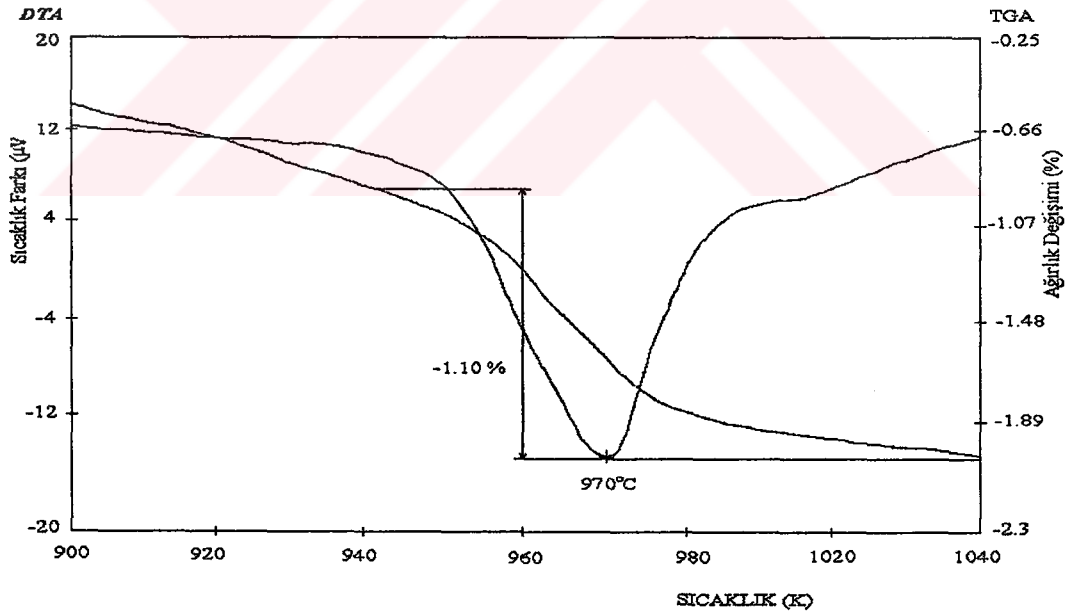
Şekil 5.27. $Y_{2.33}Ba_3Cu_5O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.



Şekil 5.28. $Y_2Ba_{2.85}Cu_5O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.



Şekil 5.29. $Y_2Ba_3Cu_{4.66}O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.



Şekil 5.30. $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ örneğinin DTA ve TGA eğrileri.

Çizelge 5.5. DTA/TGA bilgilerine göre hazırlanan örneklerin soğuma koşulları

Bileşik	Örnek	Sıcaklık (°C)	Soğuma hızı (°C/dak.)
$Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$	A	960-936	20.0
		936-925	0.1
	B	960-946	20.0
		946-940	0.1
		940-30	20.0
	C	960-940	20.0
		940-936	0.1
	D	936-30	20.0
960-925		0.1	
Y _{2.14} Ba ₃ Cu ₅ O _x	A	925-30	20.0
		960-940	0.1
B	940-30	20.0	
	960-940	20.0	
	940-933	0.1	
C	933-30	20.0	
	960-940	20.0	
	940-938	0.1	
$Y_2Ba_3Cu_5O_x$	A	959-30	20.0
		970-959	0.1
	B	946-30	20.0
		959-946	0.1
		970-946	20.0
	C	938-30	20.0
		946-938	0.1
		970-935	20.0
	D	910-30	20.0
		935-910	0.1
970-925		0.1	
E	925-30	20.0	
	985-979	0.1	
$Y_2Ba_{3.33}Cu_5O_x$	A	979-30	20.0
		985-979	20.0
	B	975-30	20.0
		979-975	0.1
	C	945-30	20.0
		975-945	0.1
$Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$	A	967-30	20.0
		980-967	0.1
	B	945-30	20.0
		967-945	0.1
	C	945-30	20.0
		980-945	0.1
$Y_2Ba_3Cu_{5.4}O_x$	A	945-30	20.0
		970-945	0.1
	B	958-30	20.0
		970-958	0.1
	C	940-30	20.0
		958-940	0.1

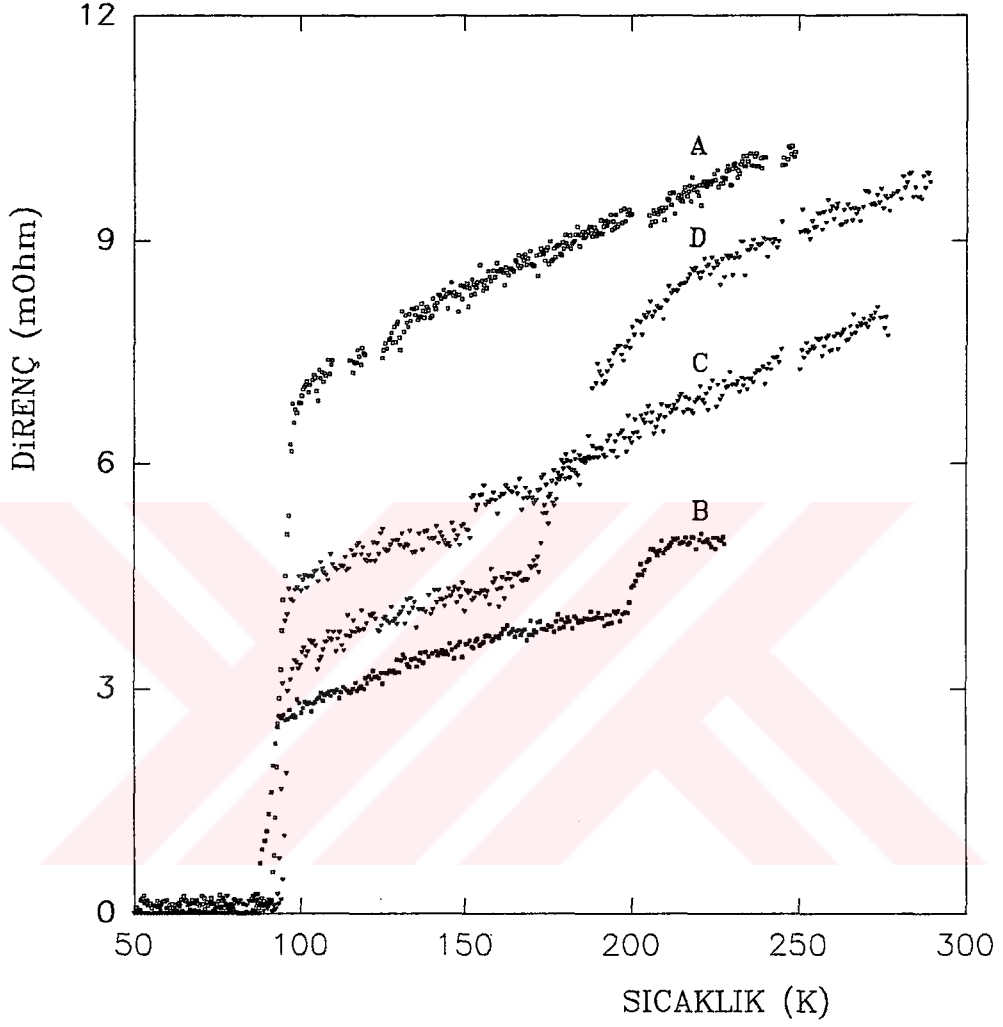
Örneklerin dirençlerinin sıcaklıkla değişimleri Şekil 5.31-Şekil 5.36'da verilmiştir. Şekil 5-35'den görülebileceği gibi farklı stokiyoetrilerde hazırlanmış örneklerden ~143K'de direnç geçişi gösteren $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ bileşiğinin DTA/TGA bilgilerine göre hazırlanmış örneklerinde anormallik gözlenmezken, 110K civarında anormallik gösteren $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ bileşiğinin örneklerinden biri hariç diğerlerinde 130-204K aralığında anormal direnç geçişleri gözlenmiştir(Şekil 5.31). Örneklerin çoğunda sıfır direnç durumu 90K'de gerçekleşmiştir. Bu durum örneklerde ağırlıklı fazın $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ olduğunu işaret etmektedir. Şekil 5.35B ile Şekil 5.36B ve C örnekleri ise 90K'de geçiş göstermiş fakat, sıfır direnç durumu 30K'e kadar gözlenememiştir.

Direnç-sıcaklık eğrilerinde gözlenen bu anormallikler geniş bir sıcaklık aralığında oluşmakta ve yalnızca soğuma aşamasında görülebilmektedir. Anormalliklerin ısınma aşamasında ve diğer termal çevrimlerde gözlenememesi termal olarak dayanıksız bir oluşumun varlığını işaret etmektedir. Anormal direnç davranışları ayrıca, yüksek akımlarda da (5-10mA) görülememiştir.

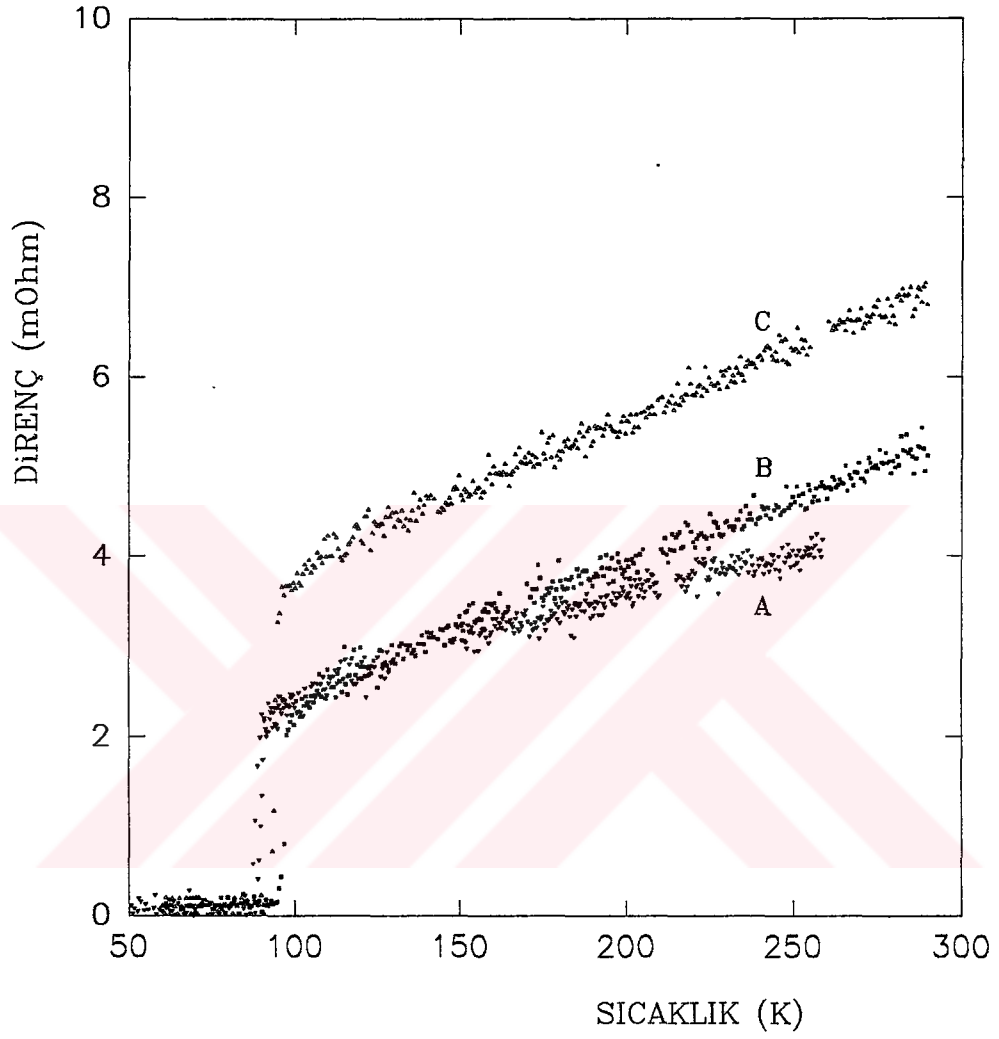
Şekil 5.37'de verilen x ışınları toz kırınım sonuçları Bölüm 5.2'de incelenen farklı stokiyoetrilerdeki örneklerin kırınım desenleri ile benzer olup, herhangi bir anormalliğe rastlanmamıştır. Şekil 5.37'deki anormal direnç geçişleri gösteren örneklerin x-ışınları kırınım desenlerinde görülen pikler de PDP programı[134] yardımıyla $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ fazını verecek şekilde indislenebilmiş, kalan piklerin de Y_2BaCuO_5 ve CuO safsızlıklarına ait olduğu belirlenmiştir

Örneklerin IR soğurma spektrumları da Bölüm 5.2'de elde edilen spektrumlara benzerdir ve aralarında pik şiddetleri ile konumlarındaki küçük değişimler dışında önemli bir fark bulunmamaktadır.

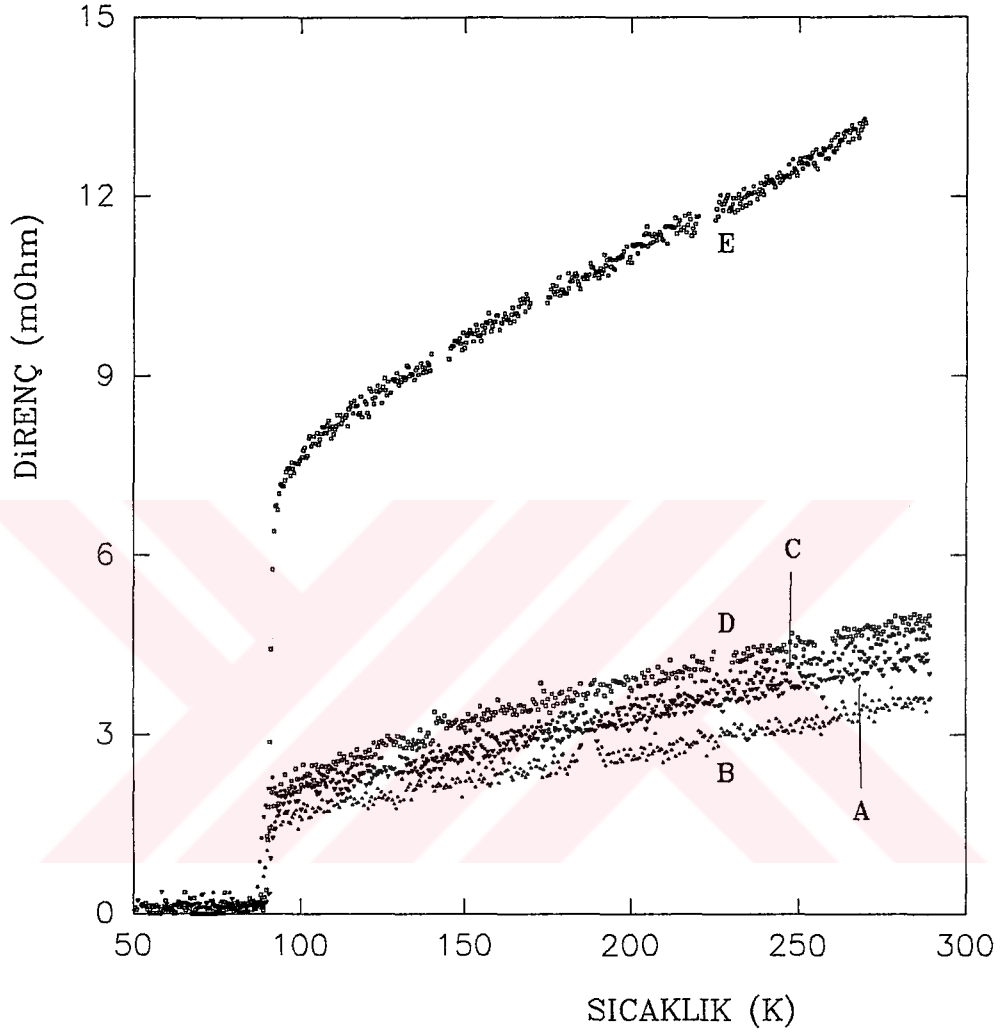
Direnç-sıcaklık eğrilerinde gözlenen anormallikleri açıklayabilmek ve Bölüm 5.2'de SEM-EDAX analizlerinde gözlenen ve düşük oranlarda olduğu düşünülen fazların IR soğurma piklerini tespit edebilmek amacıyla örneklerin IR spektrumlarına Gaussian pik analizi[109] uygulanmıştır. Böylece, örtülebilecek küçük piklerin belirlenmesine çalışılmıştır. Analiz sonucunda bileşen pikler ve toplamları belirlenerek deneysel spektrum ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.38-Şekil 5.43'de verilmiştir.



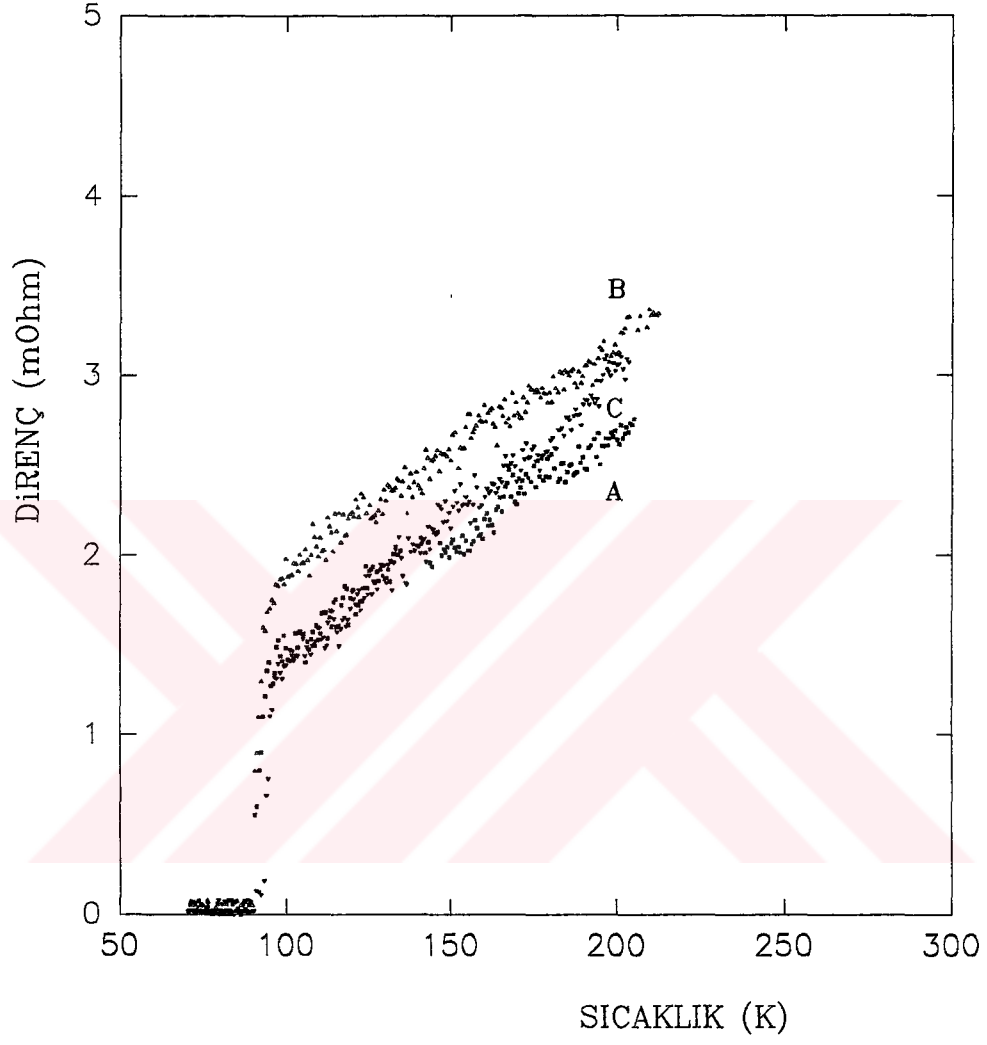
Şekil 5.31. Çizelge 5.5’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri.



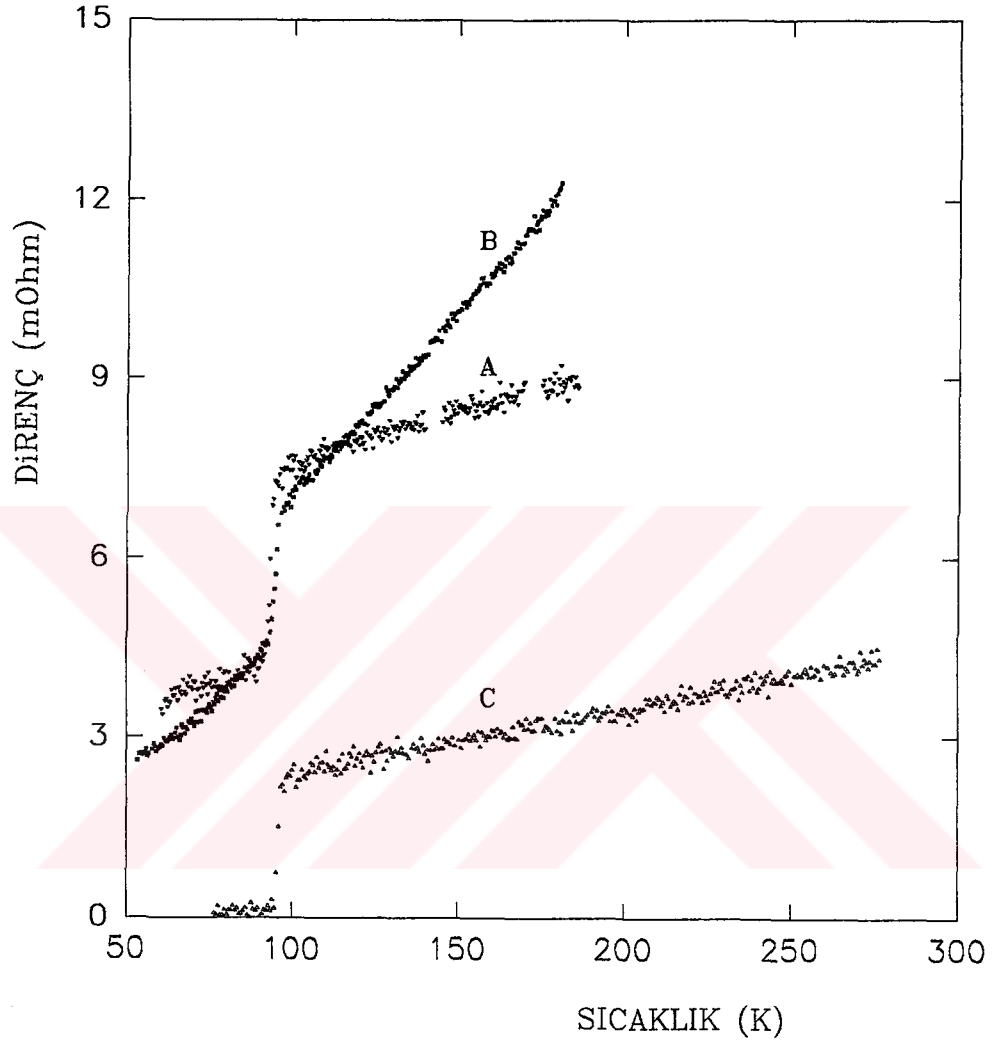
Şekil 5.32. Çizelge 5.5’de soğuma koşulları verilen $Y_{2.14}Ba_3Cu_5O_x$ örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri.



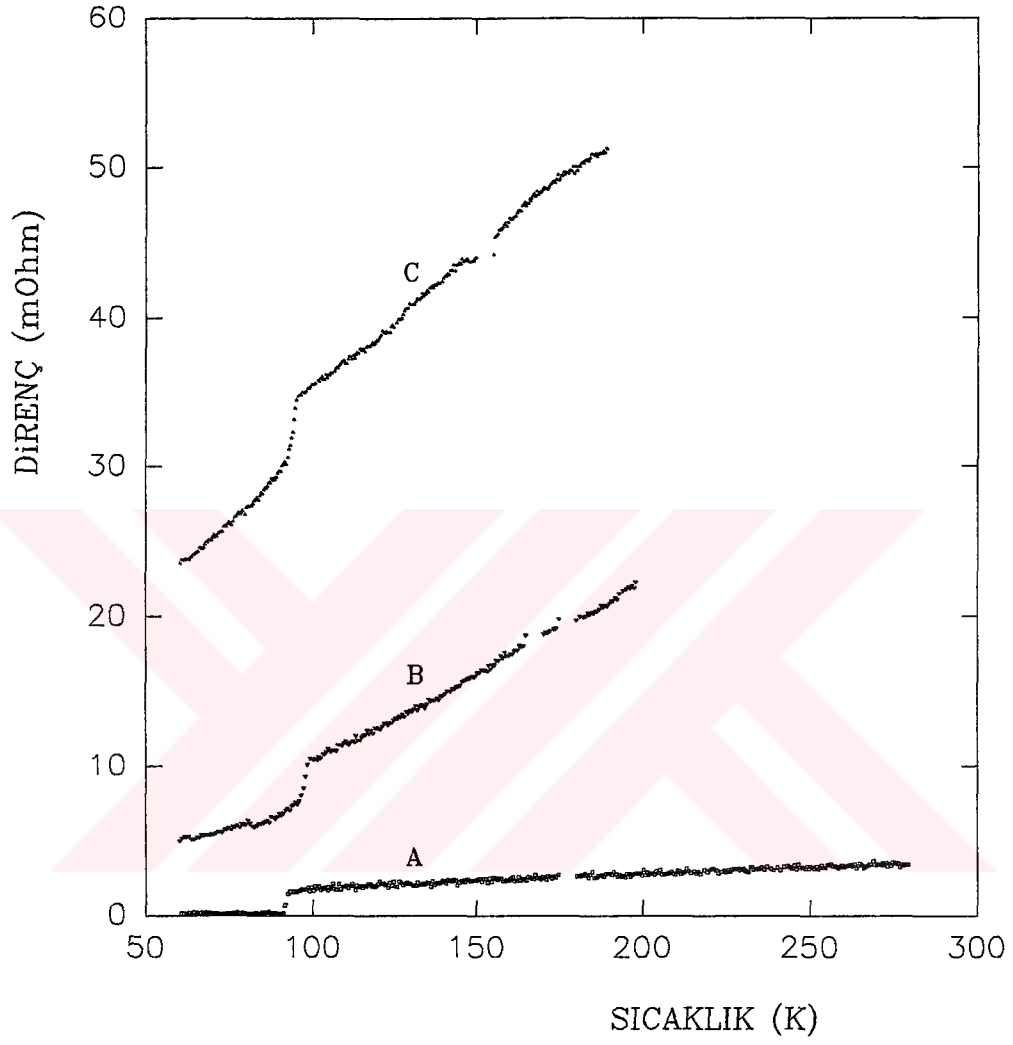
Şekil 5.33. Çizelge 5.5’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri.



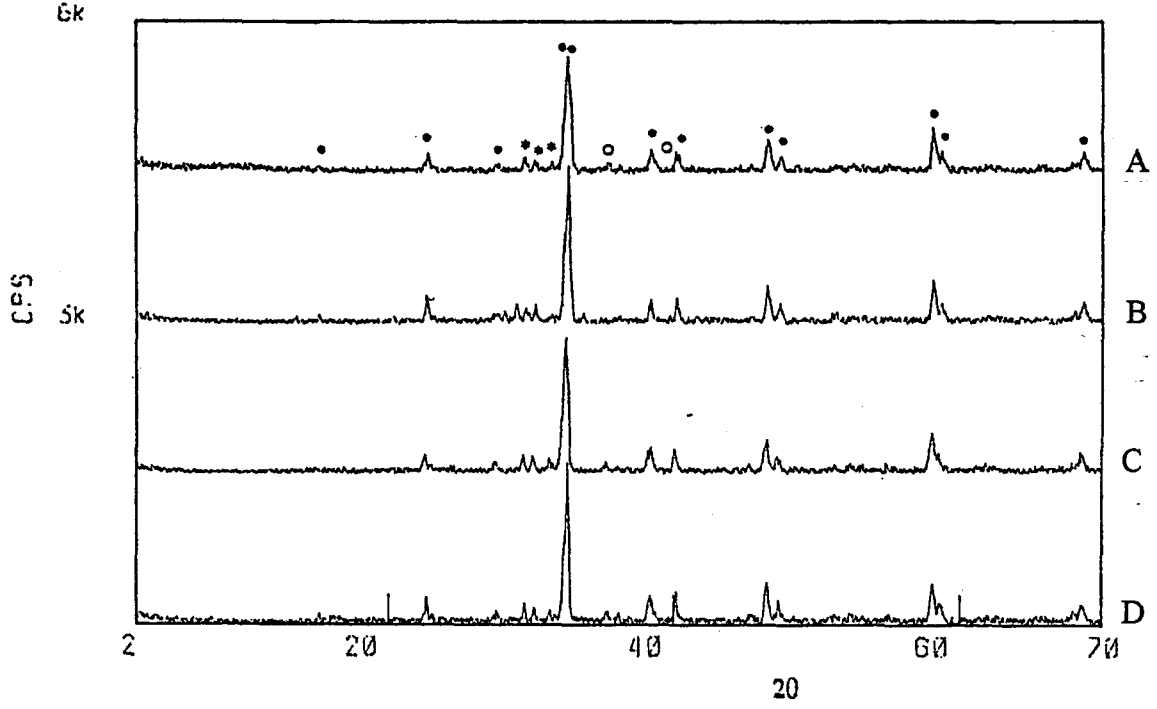
Şekil 5.34. Çizelge 5.5’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_{3.33}Cu_5O_x$ örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri.



Şekil 5.35. Çizelge 5.5’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri.

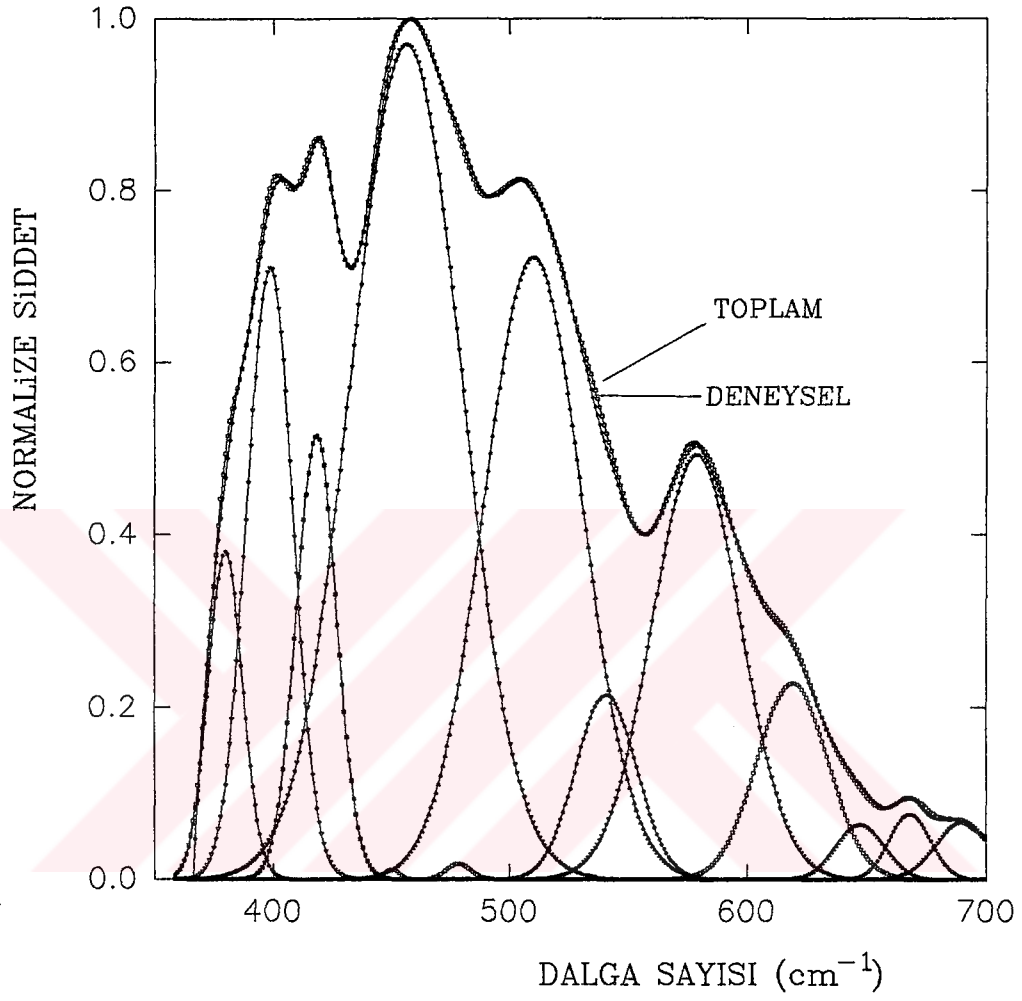


Şekil 5.36. Çizelge 5.5’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_3Cu_{5.4}O_x$ örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri.

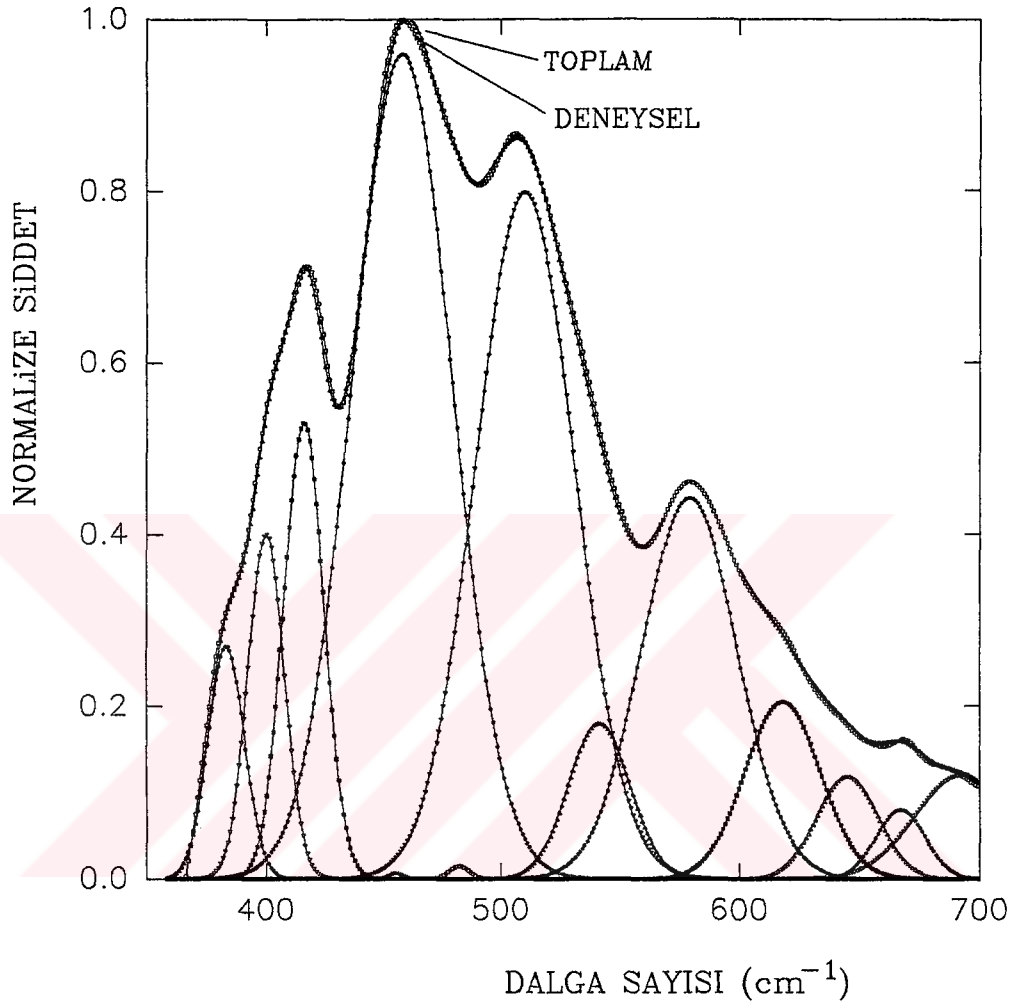


Şekil 5.37. DTA/TGA bilgilerine göre hazırlanmış $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneklerinin x-ışınları kırınım desenleri, AB,C,D isimlendirmesi Çizelge-5.5'e göre dir(●: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, *: Y_2BaCuO_5 , o: CuO).

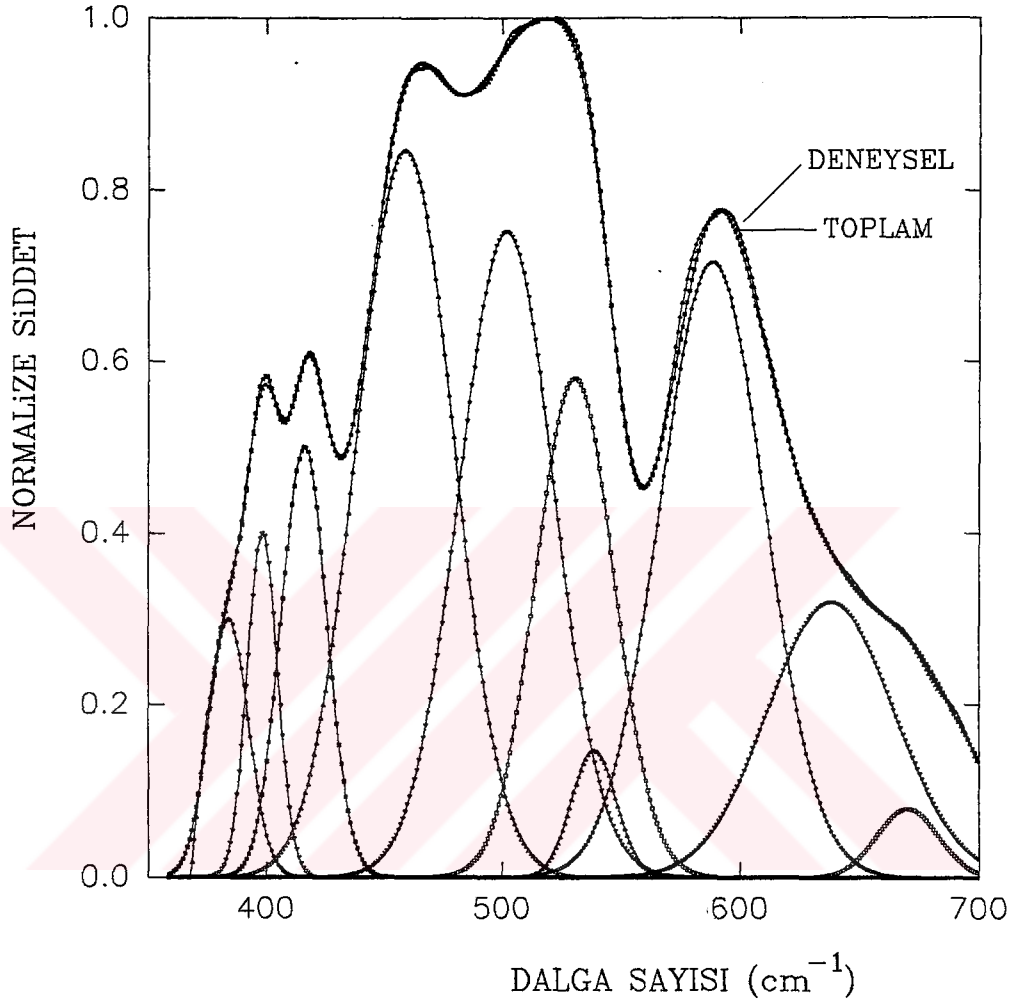
Anormal direnç geçişi gösteren örneklerin Gaussian analizi ile elde edilen bileşen piklerinin olduğu dalga sayıları Çizelge 5.6'da verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ile x-ışınları ve SEM-EDAX sonuçlarında gözlenen Y_2BaCuO_5 ve CuO'nin Gaussian analizi ile elde edilen bileşen pikleri de Çizelge 5.7'de verilmiştir. Direnç anormalliği gösteren örneklerin bileşen piklerinin bazıları $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 ve CuO ile işaretlenebilmiş, $483cm^{-1}$, $540cm^{-1}$, $642cm^{-1}$, $645cm^{-1}$ ve $690cm^{-1}$ dalga sayıları civarındaki pikler ise bu şekilde belirlenememiştir.



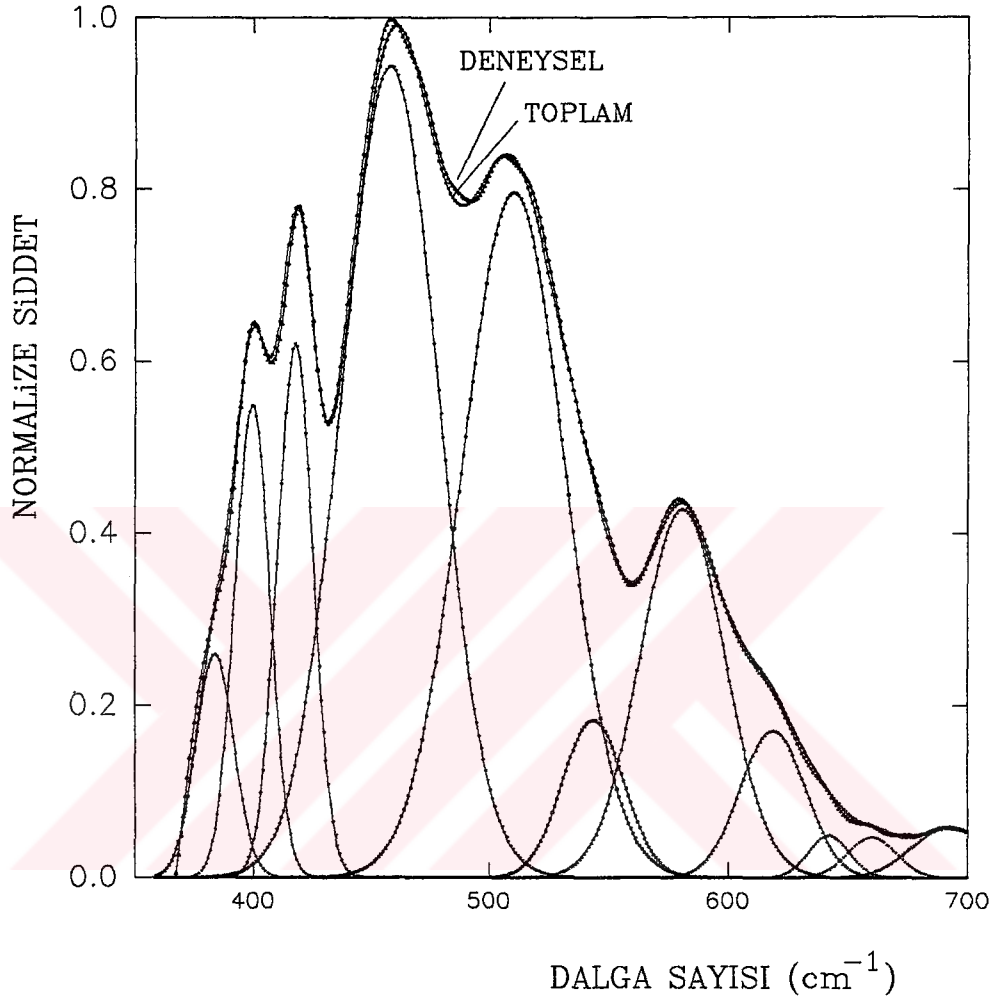
Şekil 5.38. Bölüm 5.2'de incelenen ve anormal direnç geçişi gösteren $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneğinin IR spektrumunun Gaussian pik analiz sonucu.



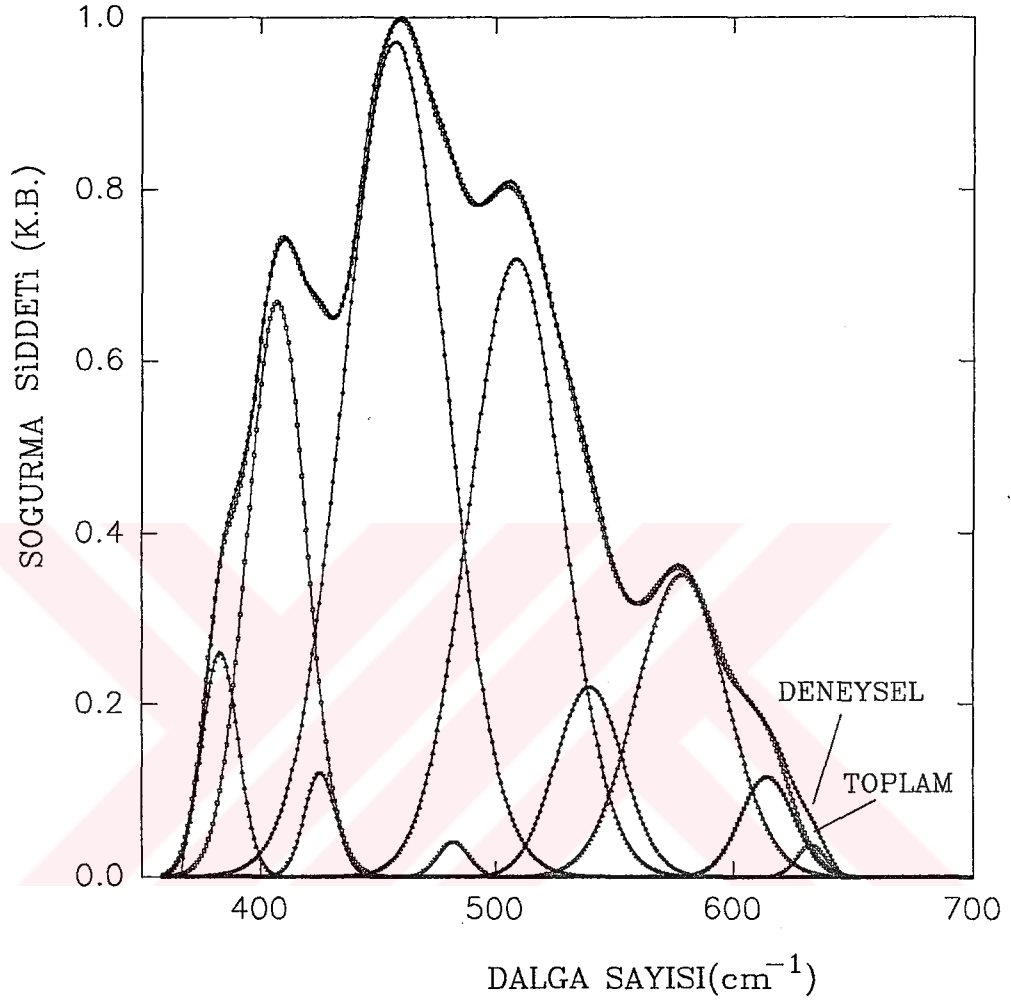
Şekil 5.39. Çizelge 5.5’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x-B$ örneğinin IR spektrumunun Gaussian pik analiz sonucu.



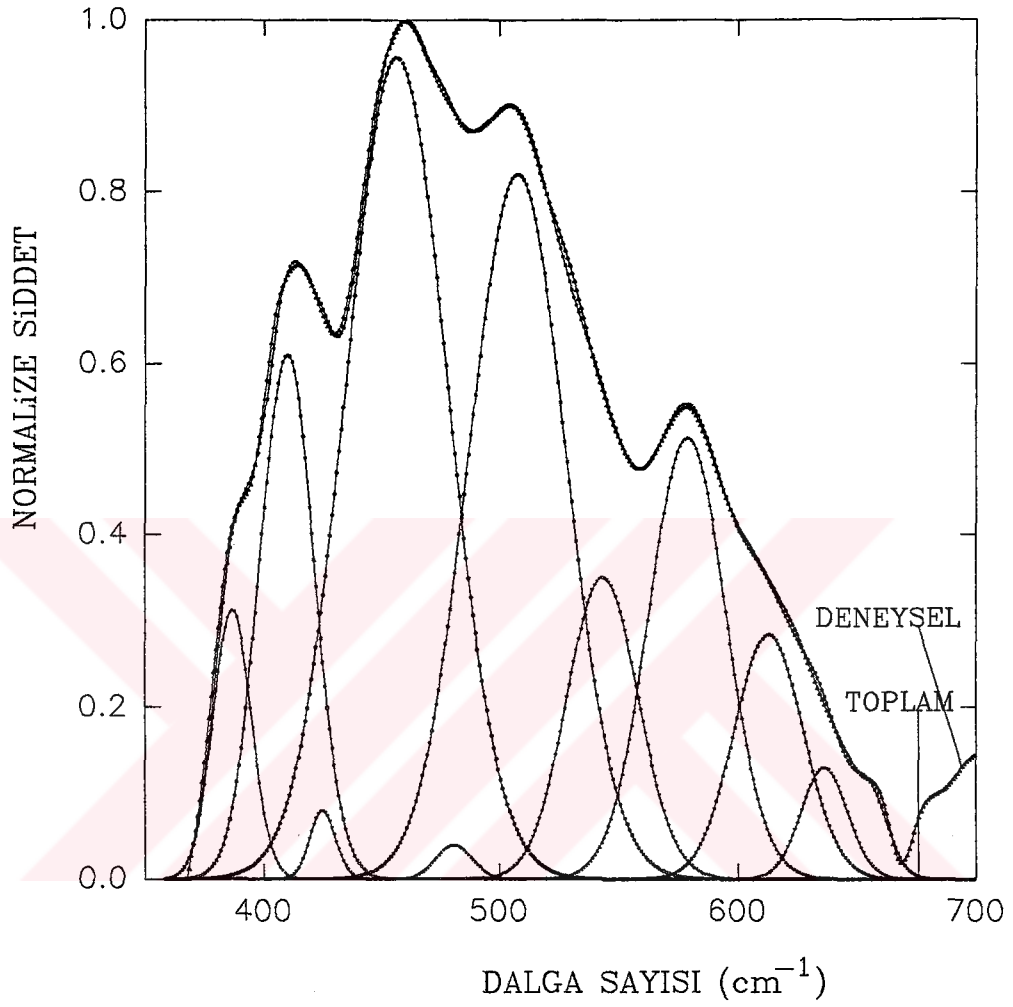
Şekil 5.40. Çizelge 5.5’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x-C$ örneğinin IR spektrumunun Gaussian pik analiz sonucu.



Şekil 5.41. Çizelge 5.5’de soğuma koşulları verilen $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x-D$ örneğinin IR spektrumunun Gaussian pik analiz sonucu.



Şekil 5.42. Bölüm 5.2'de incelenen ve anormal direnç geçişi gösteren $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ örneğinin IR spektrumunun Gaussian pik analiz sonucu.



Şekil 5.43. Bölüm 5.2’de incelenen ve anormal direnç geçişi gösteren $Y_2Ba_3Cu_6O_x$ örneğinin IR spektrumunun Gaussian pik analiz sonucu.

Çizelge 5.6. Direnç anormallikleri gösteren örneklerin IR spektrumlarının Gaussian analiz sonuçları ($Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$, $Y_2Ba_3Cu_6O_x$ ve $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ Bölüm 5.2’de incelenen ve direnç anormalliği gösteren örneklerdir).

$Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$	$Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$	$Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$	$Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$	$Y_2Ba_3Cu_6O_x$	$Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$
	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>		
<i>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</i>					
380.00	384.00	383.20	383.70	386.7	383.00
398.50	398.40	400.00	399.50	409.8	407.00
418.20	416.00	416.00	417.70	425	425.60
450.00	458.82	455.00	456.00	456.5	457.36
456.00	501.75	457.80	457.80	480.7	508.50
478.00	530.60	482.00	484.00	507.5	482.00
509.90	538.60	510.00	510.20	543.3	539.50
540.80	588.30	541.20	543.60	578.8	578.30
578.80	638.30	579.00	581.00	613	614.10
619.10	667.00	618.00	618.60	636.3	632.30
647.40	692.7	645.00	642.00	656	
668.20		667.00	667.00		
690.00		692.00	692.00		

Çizelge 5.7. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 ve CuO ’in IR spektrumlarının Gaussian analiz sonuçları.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	Y_2BaCuO_5	CuO
<i>Dalga Sayısı (cm⁻¹)</i>		
380	366.7	378
399.4	379.5	391
424.5	384.5	420.5
457	392.5	449.4
463.6	403	475
476.8	416.5	518
492.6	456	579
502.9	478	606
519.5	488.7	
545.1	508	
582.6	541	
635.4	568	
677.5		
700		
717.1		

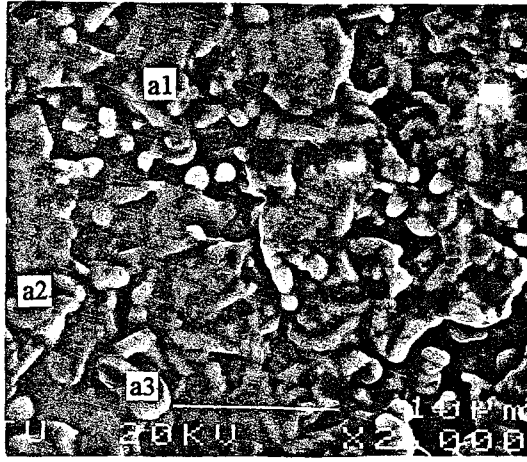
Direnç anormallikleri gösteren örneklerin SEM fotoğrafları Şekil 5.44'de, Şekil 5.44'de işaretlenen bölgelerin EDAX analizleri ise Çizelge 5.8'de verilmiştir. Çizelge 5.8'den, Bölüm 5.2'de incelenmiş örneklerin EDAX analizlerinde karşılaşılan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ fazının daha sık gözleendiği ve bu fazla birlikte $YBaCu_2O_y$ ve $Y_2Ba_2Cu_3O_x$ stokiyometrilerinin ortaya çıktığı görülebilmektedir.

Çizelge 5.8. Şekil 5.44'de işaretlenmiş bölgelerinin EDAX sonuçları.

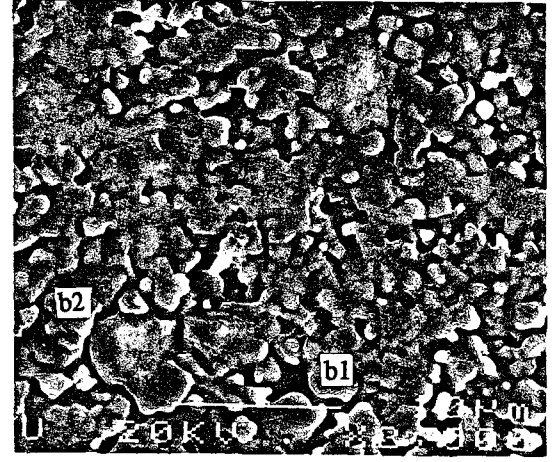
<i>Bölge</i>	<i>Belirlenen stokiyometri</i>	<i>Yaklaşık stokiyometri</i>
a1	$YBa_{1.45}Cu_{2.24}O_x$	$Y_2Ba_3Cu_5O_x$
a2	$YBa_{1.12}Cu_{1.53}O_x$	$Y_2Ba_2Cu_3O_x$
a3	$YBa_{1.58}Cu_{2.2}O_x$	$Y_2Ba_3Cu_5O_x$
b1	$YBa_{1.2}Cu_{1.88}O_x$	$YBaCu_2O_y$
b2	$YBa_{1.44}Cu_{1.96}O_x$	$Y_2Ba_3Cu_4O_x$
c1	$YBa_{1.2}Cu_{1.99}O_x$	$Y_2Ba_3Cu_4O_x$
c2	$YBa_{1.29}Cu_{1.80}O_x$	$YBaCu_2O_y$
c3	$YBa_{1.17}Cu_{1.62}O_x$	$Y_2Ba_2Cu_3O_x$

5.3.2. Sonuçların tartışılması

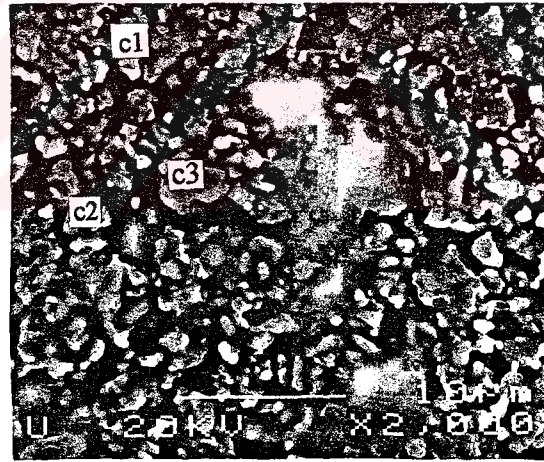
X-ışınları kırınım sonuçları tüm örneklerin ağırlıklı olarak $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, düşük oranlarda da Y_2BaCuO_5 ve CuO içerdiğini göstermesine rağmen, farklı ısıl işlemler ile hazırlanan $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneklerinden biri hariç diğerlerinde anormal direnç geçişlerinin gözlenmesi, IR spektrumlarının Gaussian pik analizleri sonucunda $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 ve CuO ile tanımlanamayan piklerin görülmesi bu fazlarla birlikte yeni faz veya fazların oluşmuş olabileceğini işaret etmektedir. Gerçektende Bölüm 5.2'deki örneklerin EDAX analizlerinde görülen $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ stokiyometrisinin görülme sıklığının artması bunun yanında, önerilen



B



C



D

Şekil 5.44. DTA/TGA bilgilerine göre hazırlanan ve anormal direnç geçişleri gözlenen $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneklerinin SEM fotoğrafları(B,C,D isimlendirmesi Çizelge 5.5'e göredir.

bileşik olan $YBaCu_2O_x$ stokiyometrisine sıkça rastlanması da bu görüşü desteklemektedir. Bu durum, $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ ve $YBaCu_2O_x$ fazlarının oluşmuş olabileceğini göstermekte ve bunlar yüksek sıcaklıkta görülen direnç geçişlerini açıklayabilecek nitelikte gözükmektedir. Direnç geçişinin termal çevrime dayanıksız oluşu, yüksek akım değerlerinde gözlenmemesi ve sıfır direnç durumunun 90K'de gerçekleşmesi akım yollarının filamenter yapıda olduğunu ve tanecikler arası bağlantıların zayıf olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.35'deki B örneği ile Şekil 5.36'daki B ve C örneklerinde 90K'de direnç düşüşlerinin gözlenebilmesine rağmen, sıfır direnç durumunun oluşmaması, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ fazının örnek içerisinde düşük oranlarda olması nedeniyle üstüniletken olmayan faz veya fazların $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ tanecikleri arasına yerleşerek tanecikler arasındaki bağlantıyı kesmesinden veya üstüniletken tanecikler arasındaki bağlantıların zayıf olmasından kaynaklanabilir.

Benzer direnç anormallikleri $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [138-144] ve $Y_5Ba_6Cu_{11}O_y$ bileşiğinde de[6,7] geniş bir sıcaklık aralığında gözlenmiştir. Buna benzer anormalliklere $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinin raman[145], elastik[146], özısı[147], ultrason[148], termal genişleme[149], dielektrik[150] ve nötron kırınımı[151] çalışmalarında da rastlanmaktadır. Bütün bu anormalliklerin ortak özelliği geniş bir sıcaklık dağılımına sahip olmaları, 90K'de oluşan değişimlere göre küçük olmaları, zayıf termal kararlılık göstermeleri ve karışık faza sahip örneklerde görülmeleridir.

X-ışınları kırınım çalışmalarında daha önce gözlenen pik konumlarında herhangi bir değişimin gözlenmemesi veya yeni piklerin oluşmaması, anormalliklerin $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğindeki yapısal bozukluklardan[152], oksijen miktar ya da düzeninden[153], faz geçişlerinden[12], CuO düzlem ve zincirlerinin dizilme hatalarından[138], $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 ve CuO fazlarının bulunması nedeniyle çoklu yapısal değişimlerden[7] veya flamanlı yapı içerisinde farklı yönlendirilmiş değişik fazlardan[152] kaynaklanabileceği olasılıklarının irdelenmesi gerektiğini ortaya koymuştur.

Anormalliklerin uzun süre sıvı azot sıcaklığında bekletilen örneklerde de gözlenmesi[153] yapıda, oksijen difüzyonu ile oluşan düzensizliklerden kaynaklanma olasılığını zayıflatmaktadır. Anormalliklere neden olan oluşumun

farklı oksijen miktar ve düzeni ile açıklanması mümkün değildir. Çünkü, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinde oksijen stokiyometrisi 6-7 arasında değişmekte[42,48] ve 90K'de üstüniletken ya da yalıtkan özellik göstermektedir[42,48]. Yapı içerisindeki birimlerin dizilme hatalarından ya da yapısal faz geçişlerinden kaynaklanması ise bu olayların neden BSCCO ve TBCCO üstüniletken sistemlerinde gözlenemediği sorusunu akla getirmektedir.

EDAX analizlerinde görülen $YBaCu_2O_x$, $Y_2Ba_3Cu_5O_x$, $Y_2Ba_2Cu_3O_x$ ve $Y_2Ba_3Cu_4O_x$ stokiyometrilere YBCO sistemlerinde $Y_2Ba_3Cu_4O_x$ stokiyometrisine sahip bir faz bilinmemektedir. $Y_2Ba_2Cu_3O_x$ bileşiğinin ise yarı-iletken özellik gösterdiği bilinmektedir[154]. $YBaCu_2O_x$ ve $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ önerilen bileşikler olup[5], bugüne kadar sentezlenememişlerdir. Bunlardan, $YBaCu_2O_x$ 'in yüksek sıcaklıkta üstüniletken veya yalıtkan olması beklenmektedir[5].

Bu çalışmada incelenen $Y_2Ba_3Cu_6O_x$, $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$, $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ bileşiklerinin direnç-sıcaklık eğrilerindeki benzer anormalliklerin $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Y_3Ba_6Cu_{11}O_x$ ve $Y_3Ba_4Cu_7O_y$ [155] bileşiklerinde de gözlenmesi, bütün bu anormalliklerden benzer oluşumların sorumlu olduğunu göstermektedir.

6. SONUÇ

Bu çalışmada, yapısal olarak önerilen ve bugüne kadar yapılan çalışmalarda sentezlenememiş olan $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ bileşiğinin elde edilme şartları incelenmiş ve örneklerin elektriksel ve yapısal özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu amaca yönelik olarak, DTA verisinde $950^\circ C$ 'daki endotermik piki içeren geniş bir sıcaklık aralığında ($850-1000^\circ C$) örnekler hazırlanarak tavlama sıcaklığının $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ bileşiğinin eldesine etkisi araştırılmıştır. Yapılan tüm karakterizasyonlar (Direnc, x-ışınları, IR soğurma, SEM-EDAX) sonucunda hazırlanan örneklerin karışık faza sahip olduğu ve yapı içerisinde ağırlıklı olarak $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, safsızlık olarak da Y_2BaCuO_5 ve CuO 'in bulunduğu belirlenmiştir.

Farklı tavlama sıcaklıkları reaksiyonun, $YBa_2Cu_3O_{7-x} + \text{safsızlıklar}$ şeklinde ilerlemeyi tercih ettiğini, DTA ve SEM verileri de $980^\circ C$ ve üzerindeki tavlama sıcaklıklarında örneklerde erimenin oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca, $950^\circ C$ 'ın altındaki tavlama sıcaklıklarının ise reaksiyonun herhangi yönde yöneliminin gerçekleşebilmesi için yetersiz olduğu görülmüştür.

Üçlü faz diagramından belirlenen 12 farklı stokiyometriye sahip bileşikten örnekler hazırlanarak özellikleri incelenmiştir. Direnc, IR ve x-ışınları kırınımı çalışmaları örneklerin $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ile Y_2BaCuO_5 ve CuO fazlarını içerdiğini, EDAX analizleri ise bu fazlarla birlikte $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ stokiyometrisinin bölgesel de olsa yapı içerisinde bulunduğunu göstermektedir.

Direnc ölçümleri, üstüniletkenlik geçişlerinin $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinin geçiş sıcaklığı olan 90K civarında gerçekleştiğini, $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$, $Y_2Ba_3Cu_6O_x$ ve $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ örneklerinde ise sırası ile $\sim 143K$, $\sim 142K$ ve $\sim 110K$ 'de direnc geçişlerinin oluştuğunu göstermiştir. Dirençte gözlenen bu anormalliklerin gümüş bağlantılarından kaynaklanmadığı belirlenmiştir.

IR soğurma spektrumlarında iç içe geçmiş piklerden oluştuğu düşünülen geniş piklerin ve EDAX analizlerinde yeni fazların gözlenmesi, direnc anormalliklerinin $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ dışındaki faz veya fazlardan kaynaklanabilme olasılığını ortaya koymuştur. Sonuçlar, termodinamik özellikleri birbirine yakın

fazların düşük oranlarda oluşmuş olabileceğini ve bu fazların hassas ısıl işlemler ile elde edilebileceğini vurgulaması açısından önemlidir.

Son olarak, örneklerin DTA/TGA verileri ayrıntılı olarak incelenmiş ve DTA verilerinde 950-970°C aralığında görülen endotermik piklerin bazılarının iki veya daha fazla pikin iç içe geçmesinden oluştuğu veya geniş bir yapılaşmaya sahip olduğu belirlenmiştir. TGA verilerinin de DTA verilerinde görülen bu değişime eşlik ettiği gözlenmiştir.

DTA/TGA verilerinden elde edilen bilgilerle olası faz veya fazların yapı içerisindeki oranlarının artırılabilmesi için sıcaklık bölgeleri belirlenmiş ve bu sıcaklık bölgelerinde uygulanan hassas ısıl işlemlerle örnekler hazırlanmıştır. Belirlenen sıcaklık aralıkları içerisinde düşük(0.1°C/dak.), dışında ise yüksek(20°C/dak.) soğuma hızı uygulanmıştır.

Bölüm 5.2’de incelenen ve anormal direnç geçişi gösteren $Y_2Ba_{2.77}Cu_5O_x$ ’in farklı ısıl işlem şartlarına göre hazırlanmış örneklerinin direnç verilerinde herhangi bir anormalliğe rastlanmazken, $Y_2Ba_3Cu_{5.25}O_x$ bileşiğinin hemen hemen hepsinde 130-204K aralığında anormal direnç geçişleri gözlenmiştir. Bu örneklerin SEM-EDAX analizlerinde ise $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ stokiyometrisinin görülme sıklığı artmış bununla birlikte, $YBaCu_2O_x$ stokiyometrisine de sıkça rastlanmıştır.

Direnç, DTA/TGA ve SEM-EDAX analizlerinde görülen anormalliklerin yeni bir fazdan kaynaklanması durumunda IR soğurma spektrumlarında da farklılıklar gözlenmesi düşüncesiyle örneklerin IR spektrumları Gaussian yöntemiyle analizlenmiş ve bileşen pikler belirlenmiştir. $483cm^{-1}$, $540cm^{-1}$, $642cm^{-1}$, $645cm^{-1}$ ve $690cm^{-1}$ dalga sayılarındaki bileşen piklerin $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 ve CuO ’de olmadığı görülmüştür.

Geniş bir sıcaklık aralığında görülen direnç anormalliklerinin yalnız soğuma aşamasında görülmesi, termal çevrime dayanıksız oluşu, EDAX analizlerinde $YBaCu_2O_x$ ve $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ stokiyometrilerinin görülme sıklığının artması ve IR spektrumlarının pik analizleri sonucunda tanımlanamayan piklerin bulunması zayıf termal kararlılığa sahip bir oluşumun varlığını işaret etmektedir. Direnç geçişlerinin zayıf termal kararlılığı yanında, yalnızca düşük akım değerlerinde gözlenebilirliği, yüksek geçiş sıcaklığından sorumlu üstüniletken akımın flamenter yapıda olduğunu ve akım yolları boyunca zayıf bağlı taneciklerin bulunduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, örneklerin karakterizasyonları yığın yapı içerisinde termal olarak benzer özellikler gösteren fazların bir arada bulunduğunu ve reaksiyonun $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ yönünde ilerlemeyi tercih ettiğini göstermiştir. Bununla birlikte, uygulanan hassas ısı işlemler ile $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ eldesi için reaksiyon yöneliminin kısmen sağlandığı görülmüştür.

Bu sorunların aşılabilmesi ve $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ bileşiğinin tek faz veya ağırlıklı faz olarak elde edilebilmesi için katı hal reaksiyon yönteminin yetersiz olduğu görülmüştür. Bu nedenle, farklı oksijen basınçlarında $Y_2Ba_3Cu_5O_x$ ve komşu stokiyometrilere ince filimlerinin hazırlanarak özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir.

EK-1. DİRENÇ ÖLÇÜM PROGRAMI

```

10 OPEN "IEEE" FOR OUTPUT AS #1
20 OPEN "IEEE" FOR INPUT AS #2
30 VIEW PRINT 1 TO 24 : CLS: KEY OFF:SCREEN 9 :COLOR 15,0
40 DIM T$(20):DIM R(2,750)
50 LOCATE 10,1:PRINT"    KULLANACAĞINIZ ALET KOMBİNASYONUNU GİRİNİZ"
60 LOCATE 12,1:PRINT"    1- Temp.Controller + Electrometer"
70 LOCATE 13,1:PRINT"    2- Temp.Controller + Nanovoltmeter + Current Supply"
80 LOCATE 10,50:INPUT AK:CLS
90 PRINT #1,"ABORT"
100 PRINT #1,"CLEAR"
110 IF AK=1 THEN GOTO 140
120 PRINT #1,"REMOTE 1 2 4"
130 GOTO 150
140 PRINT #1,"REMOTE 1 3"
150 PRINT #1,"OUTPUT 4;B1I0N1O1P0R0S1F0G0X":VP=0
160 GOTO 270
170 PRINT"GÜRÜLTÜ GERİLİMİ BELİRLENECEKTİR.GEREĞİNİ YAPINIZ":
    INPUT A:VX=0
180 CLS:LOCATE 12,10:PRINT"GÜRÜLTÜ GERİLİMİ ÖLÇÜLMEKTEDİR.GÜRÜLTÜ
    YAPMAYINIZ!"
190 FOR I=1 TO 10000
200 PRINT #1,"OUTPUT 4;T5X"
210 PRINT #1,"ENTER 4"
220 INPUT #2,VX$
230 VX=VX+VAL(VX$)
240 LOCATE 1,1:PRINT I
250 NEXT I
260 VX=.0001*VX:PRINT "ORTALAMA GÜRÜLTÜ=";VX;" Volt"
270 PRINT "MAXIMUM ÖLÇÜM SICAKLIĞINI GİRİNİZ":INPUT TMAX
280 PRINT "MİNIMUM ÖLÇÜM SICAKLIĞINI GİRİNİZ":INPUT TMIN
290 IF AK=1 THEN GOTO 310
300 PRINT"UYGULANACAK AKIMI GİRİNİZ (+/- Amps.)":INPUT UI:CLS
310 PRINT "SICAKLIK ÖLÇÜM ARALIĞINI DENEY SIRASINDA 1 -1 ARALIĞINDA
    DEĞİŞTİREBİLİRSİNİZ. ÖLÇÜM ARALIĞINI AZALTMAK İÇİN -Z- (aZalt),
    ARTTIRMAK İÇİN ise -R- (aRttır) TUŞLARINA BASINIZ.
320 PRINT "DENEYİ BİTİRMEK İÇİN -E- (End) TUŞUNA BASINIZ."
330 PRINT #1,"OUTPUT 1;CF2B0F3B2F1BKS"TMAX""
340 IF AK=1 THEN GOTO 380
350 PRINT #1,"OUTPUT 4;B1I0N1O1P0R0S1F0G0X"
360 PRINT #1,"OUTPUT 2;D0XR8XV105XI"UI"XF0X"
370 GOTO 390
380 PRINT #1,"OUTPUT 3;C1Z1C0R0D0B0F2Q7T5X"
390 LOCATE 14,20:PRINT"GRAFİĞİN MAX.SICAKLIĞI=":LOCATE 14,45:INPUT XMAX
400 LOCATE 15,20:PRINT"GRAFİĞİN MİN.SICAKLIĞI=":LOCATE 15,47:INPUT XMIN
410 LOCATE 16,20:PRINT"GRAFİKTEKİ MAX.DİRENÇ DEĞERİ(mOhm)=":
    LOCATE 16,56:INPUT YMAX
420 LOCATE 17,20:PRINT "GRAFİKTEKİ MİN.DİRENÇ DEĞERİ(mOhm)=":
    LOCATE 17,50:INPUT YMIN
430 LS=5:TM=5:CLS:AS="SICAKLIK (K)":BS=" DİRENÇ |mOhm"
440 LINE (100,220)-(500,220):LINE (100,5)-(100,220)
450 FOR I=0 TO 400 STEP .01*INT((400/LS)*100)
460 LINE (100+I,216)-(100+I,224)
470 NEXT I

```

```

480 FOR I=5 TO 215 STEP .01*INT((215/LS)*100)
490 LINE (96,I)-(104,I)
500 NEXT I
510 XAR=(XMAX-XMIN)/LS
520 FOR I=0 TO LS
530 LOCATE 17,11+.01*INT((50/LS)*100*I):PRINT USING "###.#";(XMIN+XAR*I)
540 NEXT I
550 YAZ=(YMAX-YMIN)/LS:YA=YMIN-YAZ
560 FOR I=16 TO 1 STEP -3
570 YA=YA+YAZ:LOCATE I,7:PRINT USING "###.#";YA
580 NEXT I
590 FOR J=0 TO 400 STEP .01*INT((400/LS)/TM*100)
600 LINE (100+J,218)-(100+J,222)
610 NEXT J
620 FOR J=5 TO 215 STEP .01*INT((215/LS)/TM*100)
630 LINE (98,J)-(102,J)
640 NEXT J
650 LOCATE 18,50:PRINT AS:K=LEN(B$)
660 FOR I=1 TO K
670 DS=LEFT$(B$,I):CS=RIGHT$(DS,1):T$(I)=CS:LOCATE I,5:PRINT T$(I)
680 NEXT I
690 XAR=XAR*LS:YAZ=YAZ*LS
700 VIEW PRINT 21 TO 24:CS="H":R(1,S)=TMAX
710 FOR T=21 TO 22
720 LOCATE T,2:PRINT"VERİ NO=":LOCATE T,20:PRINT "SICAKLIK=";      K"
730 LOCATE T,45:PRINT "DİRENÇ=";"      mOhm"
740 NEXT T
750 S=0:B=ABS(TMAX-TMIN)/750
760 PRINT #1,"OUTPUT 1;WC"
770 PRINT #1,"ENTER 1"
780 INPUT #2,A1$
790 A1=VAL(A1$)
800 IF CS="E" THEN GOTO 830
810 IF A1>R(1,S)-B THEN GOTO 760
820 GOTO 840
830 IF A1<R(1,S)+B THEN GOTO 760
840 VP=0:VN=0:D=20:RX=0
850 FOR Y=1 TO D
860 IF AK=2 THEN GOTO 920
870 PRINT #1,"OUTPUT 3;G1X"
880 PRINT #1,"ENTER 3"
890 INPUT #2,RX$
900 RX=RX+VAL(RX$)
910 GOTO 1020
920 PRINT #1,"OUTPUT 2;I"UI"XF1X"
930 PRINT #1,"OUTPUT 4;T5X"
940 PRINT #1,"ENTER 4"
950 INPUT #2,VPS
960 VP=VP+VAL(VPS)
970 PRINT #1,"OUTPUT 2;I-"UI"XF1X"
980 PRINT #1,"OUTPUT 4;T5X"
990 PRINT #1,"ENTER 4"
1000 INPUT #2,VNS
1010 VN=VN+VAL(VNS)
1020 NEXT Y
1030 IF AK=1 THEN GOTO 1050
1040 PRINT #1,"OUTPUT 2;I"UI"XF0X"
1050 PRINT #1,"OUTPUT 1;WC"

```

```

1060 PRINT #1,"ENTER 1"
1070 INPUT #2,A2$
1080 A2=VAL(A2$)
1090 S=S+1
1100 R(1,S)=(A2+A1)*.5
1110 IF AK=2 THEN GOTO 1140
1120 R(2,S)=RX/D
1130 GOTO 1150
1140 R(2,S)=500*(VP-VN)/(D*UI)
1150 IF INKEY$="Z" THEN GOTO 1190
1160 IF INKEY$="R" THEN GOTO 1200
1170 IF INKEY$="E" THEN GOTO 1340
1180 GOTO 1210
1190 B=B-.1:GOTO 1150
1200 B=B+.1:GOTO 1150
1210 IF B<0 THEN B=0:IF B>1 THEN B=1
1220 LOCATE 22,10:PRINT S:LOCATE 22,29:PRINT"      ":LOCATE 22,29:PRINT
      R(1,S):LOCATE 22,52:PRINT"      ":LOCATE 22,52:PRINT R(2,S)
1230 IF S=1 THEN GOTO 1250
1240 LOCATE 21,10:PRINT S-1:LOCATE 21,29:PRINT"      ":LOCATE 21,29:PRINT
      R(1,S-1):LOCATE 21,52:PRINT"      ":LOCATE 21,52:PRINT R(2,S-1)
1250 IF C$="E"THEN GOTO 1280
1260 X=((R(1,S)-XMIN)*400/XAR)+100:Y=((YMAX-R(2,S))*220/YAZ):PSET(X,Y),4
1270 GOTO 1290
1280 X=((R(1,S)-XMIN)*400/XAR)+100:Y=((YMAX-R(2,S))*220/YAZ):PSET(X,Y)
1290 IF C$="E"THEN GOTO 1320
1300 IF R(1,S)<=TMIN OR S=750 THEN GOTO 1340
1310 GOTO 760
1320 IF R(1,S)>=TMAX OR S=750 THEN GOTO 1340
1330 GOTO 760
1340 LOCATE 23,5:PRINT "ÖLÇÜMLER BİTMİŞTİR.DATA FILE İSMİNİ GİRİNİZ (Veriler
      Hard Diske kaydedilecektir.):INPUT X$
1350 OPEN X$ FOR OUTPUT AS #3
1360 FOR I=1 TO 2
1370 FOR J=1 TO 750
1380 PRINT #3,R(I,J):R(I,J)=0
1390 NEXT J
1400 NEXT I
1410 CLOSE #3
1420 IF C$="E"THEN GOTO 1520
1430 LOCATE 23,5:PRINT"SICAKLIK YÜKSELİRKEN ÖLÇÜM ALACAKMISINIZ ?
      (E/H)":INPUT C$
1440 IF C$="H" THEN GOTO 1520
1450 LOCATE 23,5:PRINT"KOMPRESÖRÜ KAPATINIZ.VAKUM ve SOĞUTMA SUYU
      AÇIK KALSIN.HERŞEY HAZIRMI (E/H)?" :INPUT K$
1460 IF K$="H" THEN GOTO 1450
1470 R(1,0)=TMIN:PRINT #1,"OUTPUT 1;S"TMAX""
1480 FOR T=21 TO 23
1490 LOCATE T,1:PRINT "      "
1500 NEXT T
1510 GOTO 710
1520 CLOSE
1530 VIEW PRINT 1 TO 24
1540 STOP
□

```

KAYNAKLAR

- 1) Bednorz J.G. and Müller K.A., Z. Phys. B64,189(1986).
- 2) Wu M.K., Ashbourn J.R., Torng C.J., Meng L.R., Gao L, Huang Z.J., Wang Y.Q. and Chu C.W., Phys. Rev. Lett. 58, 908(1987).
- 3) Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M. and Asano T., Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 4, L209(1988).
- 4) Sheng Z.Z., Hermann A.M., El Ali A., Almasan C., Estrada J., Datta T. and Matson R.J., Phys. Rev. Lett. 60, 937(1988).
- 5) Cava R.J., Scientific American, 24, August (1990).
- 6) Chen J.T., Qian L.X., Wang L.Q., Wenger L.E. and Logothetis E.M., Superconductivity and Applications, Ed. by Kwok H.S. et al., Plenum Press, New York, 1990, p:517-529(1990).
- 7) Ma Q.Y., Chang C.A. and Yang E.S., J. Appl. Phys., 69, 7348(1991).
- 8) Munger R. and Smith H.J.T., Phys. Rev B42, 4158(1990).
- 9) Chen J.T., Wenger L.E., McEwan C.J. and Logothetis E.M., Phys. Rev. Lett., 58, 1972(1987).
- 10) Kennedy R.J., Jenks W.G. Testardi L.R., Phys. Rev. B40, 11313(1989).
- 11) Bhattacharya S., Higgins M.J., Jonston D.C., Jacobson A.J., Stokes J.P., Lewandowski J.T. and Goshorn D.P., Phys. Rev.B37, 5901(1988).
- 12) Weller M., Jaeger H., Kaiser G. and Schulze K., Physica C, 162-164, 953(1989).
- 13) Meissner W. and Ochsenfeld R., Naturwissenschaften 21, 787(1933).
- 14) Kamerling-Onnes H., Leiden Commun. 120b, 122b, 124c, (1911).
- 15) Müller K.A., Structural phase Transitions and Soft Modes, Universitetsforlaget, Oslo, p. 85(1971).
- 16) Binning G., Baratoff A, Hoenig H.E. and Bednorz J.G., Phys. Rev. Lett., 45, 1352(1980).
- 17) Jonston D. C., Prakash H., Zachariasen W.H. and Viswanathan R., Mater. Res. Bull. 8, 777(1973).

- 18) Sleight A.W., Gillson J.L. and Bierstedf P.E., *Solid State Commun.* 17, 27(1975).
- 19) Edward M.E., *Chemtech* 17, pp. 542(1987).
- 20) Chu C.W., Hor P.H., Meng R.L., Gao L. and Huang Z.Y., *Science*, 235, 567(1987).
- 21) Michel C., Herviev M., Borel M., Grandin A., Deslandes F., Provost J. and Raveau B., *Z. Phys.* B68, 421(1987).
- 22) Murphy D. and Williams J.M., *Science*, 27, 4(1991).
- 23) Rosseinsky M.Y., Ramirez A.P. and Glurum S. H., *Phys. Rev. Lett.* 65, 2830(1991)
- 24) Williams J.M., Ferraro J.R., Thern R., Carlson K.D., Geiser U. and Wang H.H., *Organic Superconductors, Synthesis and Theory*, Prentice Hall, New York(1992).
- 25) Walter U., Sherwin M.S., Stacy A., Richards P.L. and Zettl A., *Phys. Rev.* B36, 8365(1987).
- 26) Rabihowitz M., *Chemical Phys. Lett.*, Feb.25(1994)
- 27) Sampathkumaran E.V., Pavlose P.L., Grover A.K., Nagarajan V. and Dhar S.K., *J. Phys. F. Met. Phys.*,17.L87(1987).
- 28) Dinger T.R., Worthington T.K., Gallagher W.J. and Sandstrom R.L., *Phys. Rev. Lett.* 58, 25, 2687(1987).
- 29) Hidaka Y., Enomoto Y., Suzuki M., Oda M. and Murakami J., *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L377(1987).
- 30) Tozer S. W., Klainsasser A.W., Penney T., Kaiser D. and Holtzberg D., *Phys. Rev.* B35, 7187(1987).
- 31) Benacka S. and Kedro M., *Weak Superconductivity*, Nova Science Publishers, New York, (1990).
- 32) Josephson B.D., *Phys. Lett.* 1, 251(1962).
- 33) Baarden J., Cooper L.N. and Schrieffer J.R., *Phys. Rev.* 108, 1175(1957).
- 34) London F. and London H., *Proc. Roy. Soc.(London)* A149, 71(1935).
- 35) Ginzburg V. L. and Landau L.D., *24 Eksp Fiz.* 20, 1064(1950).
- 36) Abrikov A.A., *Sov. Phys. JETP* 5, 1174(1957).
- 37) H. Fröhlich, *Phys. Rev.* 79, 845(1950).

- 38) Maxwell E., Phys. Rev.,78, 477(1950).
- 39) Cooper L.N., Phys. Rev. 104, 1189(1956).
- 40) Wyckoff R.W.G., Crystal Structures, Vol.2, Wiley, New York, (1964).
- 41) Poole C.P., Timir Datta Jr., Farach A., Cooper Oxide Superconductors., Wiley, New York,(1988).
- 42) Cava R.J.A., Santoro D.W., Johnson Jr. and Rhodes W.W., Phys. Rev. B35, 6716(1987).
- 43) Jorgensen J.D., Beno M.A., Hinks D.G., Soderholm L. Volin K.J., Hitterman R.L., Grace J.D., Schuller I.K., Segre C.U., Zhang K. and Kleefisch M.S., Phys. Rev. B36, 3608(1987).
- 44) Hohlwein D., Cox D.E., Hor P.H., Meng R.L. and Chu C.W., Phys. Rev. B35, 7195(1987).
- 45) Oguchi T., Jpn. J. Appl. Phys. 26. L417(1987).
- 46) Uchida S., Takagi H., Kitazawa K. and Tanaka S., Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1(1987).
- 47) Paul D.M., Balakrishnan G., Bernhoeft N.R., Davit W.I.F. and Harrison W.T.A., Phys. Rev. Lett. 58, 1976(1987).
- 48) Beno M.A., Soderholm L., Capone II, D.W., Hinks J.D., Jorgensen J.D., Grace J.D., Schuller I.K., Segre C.U. and Zhang K. Appl. Phys. Lett. 51, 1(1987).
- 49) Jorgensen J.D., Veal B.W., Kwok W.K., Grabtree G.W., Umezawa A.N., Nowicki L.J. and Pavlikas A.P., Phys. Rev. B36, 5731(1987).
- 50) Lynn J.W., High Temperature Superconductivity, Springer-Verlag, New York, (1990).
- 51) Cava R.J., Hewat A.W., Hewat E.A., Batlogg B., Marezio M., Rabe K.M., Krajewski J.J., Peck Jr. W.F., Rupp. Jr. L.W. Physica C 165, 419(1990).
- 52) Ishizawa Y., Fukunaga O., Nozoki H. and Ono A., Physica 148B, 315(1987).
- 53) Gupta R.P., Gupta M., Physica C 171, 465(1990).
- 54) Matsui M., Ohmori K., Shimizu T. and Doyama M., Physica 148B 432(1987).
- 55) Rao C.N.R. , Solid State Chem. (To be published).
- 56) Sasaki T.A., Baba Y., Masaki N. and Jakano I., Jpn. J. Appl. Phys. 10 L1569(1987).

- 57) Gupta R.P. and Gupta M., *Solid State Commun.*, 67, 129(1988).
- 58) Sarma D.D. and Rao C.N.R., *Solid State Commun.*, 65, 47(1988).
- 59) Hewat A.W., Capponi J.J., Chaillout C., Marezio M. and Hewat E.A., *Solid State Commun.*, 64, 301(1987).
- 60) Roth G., Ewert D., Heger G., Herviev M., Michel C., Raveau B., D'Yuone F. and Revcoleuschi A., *Z. Phys. B., Condensed Matter* 69, 21(1987).
- 61) Schmahl W.W., Salje E. and Liang W.Y., *Philosophical Magazine Letters*, 58, 173(1988).
- 62) Brokman A., *Solid State Commun.* 64 257(1987).
- 63) Hewat E. A., Dupuy M., Bourret A., Capponi J.J. and Marenio M., *Solid State Commun.* 64, 517(1987).
- 64) Gallagher W.J., Worthington T.K., Dinger T.R., Holtzberg F.H., Kaiser D.L. and Sandstrom R.L., *Physica* 148B 228(1987).
- 65) Hidaka Y., Oda M., Suzuki M., Katsui A., Murakami T., Kobayashi N. and Muto Y., *Physica* 148B 329(1987).
- 66) Ramesh R., Inam A., Hart D.L. and Rogers C.T., *Physica* C170, 325(1990).
- 67) Worthington T.K., Gallagher W.J., Kaiser D.L., Holtzberg F.H. and Dinger T.R., *Physica* C153-155, 32(1988).
- 68) Lynds L., Galasso F., Otter F. and Weinberger B.R., *J. Am. Ceram. Soc.* 71(3) C-130(1988).
- 69) Shelton R.N., Mc. Callum R.W., Damento M.A., Gschnidner Jr. K.A., Ku H.C., Yang H.D., Lynn J.W., Li W.H. and Li Q., *Physica* 148B, 285(1987).
- 70) Zandergen H.W., Gronsky R., Wang K. and Thomas G., *Nature* 331, 596(1988).
- 71) Char K., Lee M., Berton R.W., Marshall A.F., Bozovic I., Hammand R.H., Beasley M.R., Gabelle T.H., Kapitulnik A. and Laderman S.S., *Phys. Rev.* B38, 834(1988).
- 72) Srinivasa R.G., Chand P. and Khan D.C., *Journal of Materials Science Letters* 12, 402(1993).
- 73) Graf T., Triscone G., Junod A. and Müller J., *Physica* B165-166,1671(1990).
- 74) Tallon J.L., Pooke D.M., Buckley R.G. and Presland M.R., *Phys. Rev.* B41, 7220(1990).

- 75) Marsh P., Fleming R.M., Mandich M.L., De Santolo A.M., Kwo J., Hong M., Martinez-Miranda S.I.J., *Nature* 334, 141(1988).
- 76) Kaprinski J., Rusiecki S., Bucher B., Kaldis E. and Jilek E., *Physica C* 161, 618(1989).
- 77) Fischer P., Kaprinski J., Kaldis E., Jilek E. and Rusiecki S., *Solid State Commun.*, 69, 531(1989).
- 78) Kerekels T., Van Tandeloo G., Amelinckx S., Kaprinski J., Kaldis E. and Rusiecki S., *Solid State Commun.*, 79, 607(1991).
- 79) Tarascon M.J., Le Page Y., Borboux P., Bagley B.G., Greene L.H., Mc Kinnon W.R., Hull G.W., Giroud M. and Hwang D.M., *Phys. Rev. B* 37, 9382(1988).
- 80) Tarascon J.M., Le Page Y., Green L.H., Bagley B.G., Barboux D.M., Hull G. W., Mckinnon W.R., and Giroud M. *Phys. Rev. B* 38, 2504(1988).
- 81) Herman F. Kosovski R.W. and Hsu W, *Phys. Rev. B* 38, 204(1988)
- 82) Mei Y., Green S.M., Jiang C. and Luo H. L., *Appl. Phys.* 64(12), 6795(1988).
- 83) Hazen R.M., Prewitt C.T., Angel R.J., Ross N.L., Finger L.W., Nididias C.G., Veblen D.R., Heaney T.J., Hor P.H., Meng R.L., Sun Y.Y., Wang Y.Q., Xue Y.Y., Huang Z.J., Gao L., Bechtold J. and Chu C.W. *Phys. Rev. Lett.* 60, 12, 1174(1988).
- 84) Zhu W. and Nicholson P.S., *Matt. Lett.*, 12, 191(1991).
- 85) Green J.M., Rudce M.L. and Luo H.L., *J. Appl. Phys.* 67(1), 379(1990).
- 86) Parkin S.S., Lee V.Y., Engler E.M., Nazzal A.I., Huang T.J., Gorman G., Savoy R. and Beyers R.B., *Phys. Rev. Lett.* 60, 2539(1988).
- 87) Pierre L., Morin D., Schneck J., Toledano J.C., Primot J., Daguet C., Glas F., Etrillard J. and Sovary H., *Solid Stote Commun.*, 69, 499(1989).
- 88) Subramanian M.A., Torard C.C., Gopalakrishnan J., Calabrese J.C., Morrissey K., Askew T.R. and Sleight A.W., *Physica C* 153, 608(1988).
- 89) Allgeier C., Jchilling J.S. and Yamanaka M., *Jpn. J. Appl. Phys.* 28,L34(1989).
- 90) Subramanian M.A., Torardi J., Gopalakrishnan J., Gai P.L., Calabrese J.C., Askew T.R. Flippen R.B. and Sleight A.W., *Science.*, 242, 249(1988).
- 91) Murakata F., Shirohara K. and Yamanaka M., *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L34(1989).

- 92) Gurvitch M. and Fiory A.T., Phys. Rev. Lett., 59, 1337(1988): Aslamazov L.G. and Larkin A.I., Phys. Lett.26A 238(1988).
- 93) Micnas R., Danringer J. and Robaszkiewich, Phys. Rev. 36, 3997(1987).
- 94) Kuwabara M., Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1821(1987).
- 95) Shi D., Zhang K. and CaponeII D.W., J. Appl. Phys., (Submitted).
- 96) Fox J.N., Frederick A. Smith R. and R. W., American, J. Phys. 56(11) 1988.
- 97) Talliani C. Experimental Workshop on High Temperature Superconductors, 12-30 March, (1990), ICTP, Trieste, İtalya.
- 98) Kress W., Schröder U., Prade J., Kulkarni A.D. and De Wette F.W., Phys. Rev. B38, 2906(1988).
- 99) Coolins R.T., Schlesinger Z., Holtzberg F. and Feild C., Phys. Rev. Lett., 63, 422(1989).
- 100) Thomas G.A., Orenstein J., Rapkine D.H., Capizzi M., Milis A.J., Bhatt R.N., Schneemeyer L.F. and Waszczak J.V., Phys. Rev. Lett., 61, 1313(1988).
- 101) Collins R.T., Schlesinger Z., Holtzberg F., Chaudhari P. and Feild C., Phys. Rev. B39, 6571(1989).
- 102) Thomsen C., Liu R., Baver M., Wittlin A., Genzel L., Cordona M., Schönherr E., Bauhofer W. and König W. Solid State Commun, 65, 55(1988).
- 103) Bauer M., Ferreira I.B., Genzel L., Cardona M., Murugaraj P. and Majer J., Solid State Commun., 72, 551(1989).
- 104) Echegut P., Gervais F., Dembinsky K., Gervais M. and Odier P., Solid State Commun., 69, 359(1989).
- 105) Ma Q.Y., Yang E.S., Laibowitz R.B. and Chang Chin-an, Journal of Electronic Materials, 21, 487(1992).
- 106) Ruani G., Talliani C., Zamboni R., Cittone D. and Maticotta F.C., Experimental Workshop on High Temperature Superconductors, 30 March-14 April (1989), ICTP, Trieste, İtalya.
- 107) Sivia D.S. and Carlile C.J., J. Chem Phys. 96, 170(1992).
- 108) Nelder J. A. and Mead R., Comput. Sci. 7, 308(1965).
- 109) Uluğ B., Şener E. and Uluğ A., (Hazırlanmakta)..

- 110)** Jorgensen J.D., Beno M. Hihks D.G., Soderholm L., Volin K.J., Hitterman R.L., Grace J.D., Schuller I.K., Segre C.U., Zhang K. and Kleefiscch M.S., Phys. Rev. 336, 3608(1987).
- 111)** Jorgensen J.D., Veal B.W., Kwok W.K., Crabtree G.W., Umezawa A., Nowicki L.J. and Paulikas A.P., Phys. Rev. B36, 5731(1987).
- 112)** Pastor A.C. and Pastor R.C., J. Cryrt. Growth 85, 652(1987).
- 113)** Cava R.J., Batlogg B., Chen C.H., Rietman E.A., Zahurak S.M. and Werder D., Nature 329, 423(1987).
- 114)** Jorgensen J.D., Pei S., Lightfoot P., Shi H., Pavlikas A.P. and Veal B.W., Physica C 167, 571(1990).
- 115)** Arora S.M., Desai V.H., Sundaram K.B., Journal of Materials Science 28, 454(1993).
- 116)** Kordas G., Moore G.A., Jorgensen J.D., Hitterman R.L. Volin K.J. and Faber J., J. Mater. Chem., 1(2), 175(1991).
- 117)** Sato R., Komatsu K. and Matusita K. J., Mater Science Lett. 10, 355(1991).
- 118)** Paul W. and Baumann T., Physica C., 175, 102(1991).
- 119)** Yashimura M., Sung T.H., Ishizawa N. and Nakagawa Z. Jpn. J. Appl. Phys. 28, L424(1989).
- 120)** Verma K. K., Tiwari R.S and Srivastava O. N., Solid State Commun. 72, 449(1989).
- 121)** Kawai N., Kawai I, Masuhira H. and Takahasi M., Jpn. J. Appl. Phys. 26 L1740(1987).
- 122)** Gao J., Hauser B. and Rogalla H.J., Appl. Phys. 67, L2512(1990).
- 123)** Jedamzik D., Barnard B.R., Harrison M.R., Freeman W.G. and Howard P.J., Appl. Phys. Lett. 56, 1371(1990).
- 124)** Bhattacharya R.N., Parilla P.A., Naufi R., Arendt P. and Elliot N.J., Electrochem. Soc. 139, 67(1992).
- 125)** Saitoh J., Fukutomi M., Taraka Y., Asano T., Maeda H. and Takahara H., Jpn. J. Appl. Phys. 29, L1117(1990).
- 126)** Rice C.E., Van Dover R.B. and Fisanick G.J., Appl. Phys. A44, 81(1987).
- 127)** Kawasaki T., Nagata S., Sato Y., Furabashi M., Hesegawa T., Kishio K. Kitazawa K., Fueki K. and Koinuma H., Jpn. J., Appl. Phys. 26, L738(1987).

- 128) Aswal D.K., Gupta S.K., Sabharwal S.C., Gupta M.K., Journal of Materials Science, 28, 415(1993).
- 129) Li X.M., Chou Y.T. and Booth C.L., J. Mater. Sci. 26, 3057(1991)
- 130) Chueng C.T. and Ruckenstein E., J. Matter Res. 4, 1(1989).
- 131) Solov'eva E.N., Glushkova V.B., Krzhizhanovskaya V.A. and Gryaznova E.S., UDC 541.124:546.641 '56' 431, Plenum Publishing Corporation (1992).
- 132) Hwang N.M., Park Y.K., Lee H.K., Hahn J.H., Bahng G.W., Lee K.W., Moon H.G. and Park J.C., J. Am. Ceram. Soc. 71(4) C-210-C-211(1988).
- 133) Senoussi S., Oussena M., Ribault M. and Collin G., Phys. Rev. B36, 4003(1987).
- 134) Calligaris M., Experimental Workshop on High Temperature Superconductors and Related Materials, 12-30 March(1990), ICTP, Trieste, Italy.
- 135) Maticotta F.C., Proc of Int. Sch. of Phys. "Enrico Fermi" Course VI, Ed. by Chiarotti G.F., Fumi F. and Tosi M.P., Maripola, p.377, 20 June-8 July, (1988).
- 136) Freitas P.P., Tsuei C.C. and Plaskett T.S., Phys. Rev. B36, 833(1988).
- 137) Finnemore D.K., Shelton R.N., Clem J.R., McCallum R.W., Ku H.C., McCarly R.E., Chen S.C., Klavins P. and Kogan R., Phys. Rev., B35, 5319(1987).
- 138) Wang L.Q., Chen G.H., Wenger L.E. and Chen J.T., Physica C185-189, 607(1991).
- 139) Moorth V.N., Agarwal S.K., Kumaraswamy B.V., Dutta P.K., Awana V.P.S., Maruthikumar P. and Narlikar A.V., J. Phys. Condensed Matter, 2, 8543(1990).
- 140) Huang C.Y., Dries L.J., Hor P.H., Meng R.L., Chu C.W. and Frankel R.B., Nature 328, 403(1987).
- 141) Laura G., Nature, 327, 10(1987).
- 142) Ayyup P., Guptasarma P., Rajarajan A.K., Gupta L.J., Vijayaraghavan R. and Multani M.S., J. Phys. C: Solid State Phys., 20, L673(1987).
- 143) Bhargava R.N., Herko S.P. and Osborne W.N., Phys. Rev. Lett., 59, 1468(1987).

- 144)** Narayan J., Shukla V.N., Lukasiwicz S.J., Biunno N., Singh R., Schreiner A.F. and Pennycook S.J., *Appl. Phys. Lett.*, 51(12), 940(1987).
- 145)** Zhang M.S., Qiang C., Dakun S., Rong-fu J., Zheng-hao Q., Zheng Y. Scott J.F., *Solid State Commun.*, 65, 487(1988).
- 146)** Bhattacharya S., Higgins M.J., Jonston D.C., Jacobson A.J., Stokes J.P., Goshorn D.P. and Lewandowski J.T., *Phys.Rev.Lett.*, 60, 1181(1988).
- 147)** Lagreid T., Fossheim K., Sandvold E. Julsrud S., *Nature*, 330, 637(1987).
- 148)** Toulouse J., Wang X.M. and Hong D.J.L., *Phys. Rev. B*38, 7077(1988).
- 149)** You H., Axe J.D., Kan X.B., Hashimoto S., Moss S.C., Liu J.Z., Crabtree G.W. and Lam D.J., *Phys. Rev.*, B38, 9213(1988).
- 150)** Tesardi L.R., Moulton W.G., Mathias H., Ng H.K. and Rey C.M., *Phys. Rev. B*37, 2324(1988).
- 151)** François M., Junod A., Yvon K., Hewat A.V., Capponi C.C., Strobel P., Marezio M. and Fischer P., *Solid State Commun.*, 66, 1117(1988).
- 152)** Schrönberger R., Otto H.H., Bruner B. and Renk K.F., *Physica C.*, 173, 159(1991).
- 153)** Calemczuk R., Bonjour E., Henry J.Y., Forro L., Ayache C., Jurgens M.J.M., Rossat-Mignod J., Barbara B., Burlet P., Couach M., Khoder A.F. and Salce B., *Physica C* 153-155, 960(1988).
- 154)** Mathews D.N., Bailey A., Vaile R.A., Russel G.L. and Taylor K.N.R., *Nature*, 328, 786(1987).
- 155)** Kopin E.M., Kharlanov A.L., Bryntse I. and Antibov E.V., *Physica C*, 219, 47(1987).
- 156)** Uluğ A., Doktora çalışması, İnönü Üniversitesi, 1994.