

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SOL-JEL METODU İLE $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ SÜPERİLETKEN ELDE EDİLMESİ

Ferhat ASLAN

FİZİK ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2005**

Prof. Dr. İ. Halil MUTLU danışmanlığında, Ferhat ASLAN'ın hazırladığı 'Sol-Jel Metodu İle $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Süperiletken Elde Edilmesi ' konulu bu çalışma 15 /09/2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. İ. Halil MUTLU :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ümit ALVER :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Oral OLTULU :

Bu Tezin Fizik Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Projen No : 553

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Literatür Özeti.....	2
2.KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Sıfır Direnç.....	3
2.2. Süperiletkenlik.....	5
2.2.1. Meissner etkisi.....	6
2.2.2. London denklemi.....	8
2.2.3. I. tip süperiletkenlik.....	12
2.2.4. II. tip süperiletkenlik.....	15
2.3. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenliği.....	17
2.3.1. Perovskit yapı.....	18
2.3.2. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ve özellikleri.....	19
2.4. Sol-jel Yöntemi.....	23
2.4.1. Giriş.....	23
2.4.1.1. Alkoksit yöntemi.....	23
2.4.1.2. Alkoksit tuz yöntemi.....	25
2.4.2. Sol-jel yöntemi ile kaplama teknikleri.....	26
2.4.2.1. Döndürerek kaplama (Spin Coating).....	26
2.4.2.2. Daldırarak kaplama (Dip Coating).....	26
2.4.2.3. Daldırma yönteminin avantajları.....	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	28
3.1. Giriş.....	28
3.2. İnce Film Üretim Sistemi.....	28
3.3. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Çözeltisinin Hazırlanması.....	29
3.4. Altlıkların Hazırlanması.....	30
3.5. Film Kaplama İşlemi.....	31
3.6. Tavlama İşlemi.....	31
3.7. X-Işını Kırınımı Ölçümleri.....	35
3.8. Elektriksel Direnç Ölçümleri.....	36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	38
4.1. Giriş.....	38
4.2. Optimum Tavlama Sıcaklığının Belirlenmesi.....	38
4.3. X-Işımları Analizi Sonuçları.....	39
4.4. Direnç Ölçümleri Sonuçları.....	44
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	50
5.1. Sonuçlar.....	50
5.2. Öneriler.....	52
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ.....	56
ÖZET.....	57
SUMMARY.....	58

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

SOL-JEL METODU İLE $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ SÜPERİLETKEN ELDE EDİLMESİ

Ferhat ASLAN

**Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Prof.Dr. İbrahim Halil MUTLU

Yıl: 2005, Sayfa: 58

Bu çalışmada, bakır, çelik, nikel, gümüş ve nikel oksit altlıklar üzerine metal alkoksitler kullanılarak sol-jel yöntemiyle $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ süperiletken filmler üretildi. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ filmler itriyum, baryum ve bakır organometalik bileşikler kullanılarak elde edilen farklı çözeltilerle üretildi. YBCO kaplı şeritler oksijen gazı veya atmosfer altında tavlandı. Süperiletken bileşik $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ filmlerin kristal yapısını belirlemek için XRD analizi kullanıldı ve elektriksel direnç özellikleri kapalı sistem bir kriyostat ile ölçüldü.

ANAHTAR KELİMELELER: Sol-Jel, YBCO, Süperiletken

ABSTRACT

MSc.Thesis

PREPARATION OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ SUPERCONDUCTOR BY USING THE SOL-GEL METHOD

Ferhat ASLAN

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

Year: 2005, Page: 58

In this work, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor films were fabricated on Copper, Stainless steel, Nickel, Silver and Nickel Oxide substrates by the sol-gel method using metal alkoxides. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films were prepared using solutions of various Y, Ba, and Cu precursor organometallic compounds. The coated YBCO tapes were annealed under oxygen flow or atmosphere. XRD analysis were used to characterize the crystal structure of superconducting compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films, and electrical resistivity properties were measured by a cryostat.

KEYWORDS: sol-gel method, YBCO, superconductor

TEŐEKKÖR

Tezimin hazırlanmasında bana her türlü konuda yardımcı olan ve yol gösteren danışmanım sayın Prof. Dr. İ. Halil MUTLU' ya Őukran ve saygılarımı sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca deneysel ölçümlerimde bana yardımlarını esirgemeyen KTÖ Fizik Bölümü Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Ekrem YANMAZ' a ve Kataliz Fiziği Laboratuvarı çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Bazı I. tip süperiletkenlerin T_c kritik sıcaklıkları ve B_c kritik magnetik alan değerleri	15
Çizelge 2.1. Bazı II. tip süperiletkenlerin T_c kritik sıcaklıkları ve B_c kritik magnetik alan değerleri	17
Çizelge 2.3. Oksijen miktarı, bakırın oksitlenme durumu ve kritik sıcaklıklar arasındaki ilişki (Vanderah, 1992).....	22

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Metallerde öz direncin sıcaklıkla değişimi.....	4
Şekil 2.2. Civanın süperiletken geçişi (H.Kamerlingh Onnes, Leiden Commun (1911)).	6
Şekil 2.3. Magnetik alan yokluğunda ve varlığında soğutulan mükemmel iletkenlerin davranışları.....	7
Şekil 2.4. Magnetik alan yokluğunda ve varlığında soğutulan süperiletken malzeme...	8
Şekil 2.5. Bir süperiletkenin sınırlarında akı yoğunluğunun değişimi.....	12
Şekil 2.6. I. Tip Süperiletkenler için $B_c(T)$ ' nin sıcaklıkla değişimi.....	13
Şekil 2.7. I. tip süperiletkenlerin mıknatıslanma grafiği... ..	14
Şekil 2.8. II. süperiletkenlerde kritik sıcaklığın kritik manyetik alana bağımlılığı	15
Şekil 2.9. II. tip süperiletkenlerde girdaplı hal.....	16
Şekil 2.10. II. tip süperiletkenlerde mıknatıslanma eğrisi.....	16
Şekil 2.11. Perovskit birim hücrenin kristal yapısı.....	19
Şekil 2.12. (a) Perovskit, (b) $YBa_2Cu_3O_7$ ve (c) $YBa_2Cu_3O_6$ kristal yapıları arasındaki ilişki.....	19
Şekil 2.13. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ numunesi için, süperiletkenlik geçiş sıcaklığının 7-x oksijen konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimi (Beyres, Shaw, 1989)...	21
Şekil 2.14. Döndürerek kaplama.....	26
Şekil 2.15. Daldırma yöntemi.....	26
Şekil 3.1. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi.....	29
Şekil 3.2. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ çözeltilisinin hazırlanış şeması.....	30
Şekil 3.3. Sol-jel daldırma işlemi.....	31
Şekil 3.4. Tavlama işleminde kullanılan fırın.....	32
Şekil 3.5. Filmlere uygulanan 900 derecede 10 dakikalık tavlama işlemi	33
Şekil 3.6. Filmlere uygulanan 900 derecede 30 dakikalık tavlama işlemi	33
Şekil 3.7. Filmlere uygulanan 900 derecede 40 dakikalık tavlama işlemi	34
Şekil 3.8. Filmlere uygulanan 875 derecede 60 dakikalık tavlama işlemi	34
Şekil 3.9. Filmlere uygulanan 850 derecede 60 dakikalık tavlama işlemi	35
Şekil 3.10. Bilgisayar kontrollü Rigaku D/Max-IIIC difraktometresi.....	35
Şekil 3.11. Dört nokta yöntemi.....	36
Şekil 3.12. Bilgisayar kontrollü kriyostat.....	37
Şekil 4.1. Nikel şeritlere ait x-ışını grafiği	39
Şekil 4.2. Nikel oksit şeritlere ait x-ışını grafiği.....	40
Şekil 4.3. Çözelti A ile hazırlanan filmlerin x-ışınları sonucu.....	41
Şekil 4.4. Çözelti B ile hazırlanan filmlerin x-ışınları sonucu.....	42
Şekil 4.5. Çözelti C ile hazırlanan 900 C de 10 dk bekletilen filmlerin x-ışınları sonucu	43
Şekil 4.6. Çözelti C ile hazırlanan 900 C de 40 dk bekletilen filmlerin x-ışınları sonucu	44
Şekil 4.7. Çözelti A ile hazırlanan filmlerin direnç ölçümleri sonuçları.....	45
Şekil 4.8. Çözelti B ile hazırlanan filmlerin direnç ölçümleri sonuçları.....	46
Şekil 4.9. Çözelti C ile hazırlanan 900 C de 10 dk bekletilen filmlerin direnç sonuçları..	47
Şekil 4.10. Çözelti C ile hazırlanan 900 C de 20 dk bekletilen filmlerin direnç sonuçları	48
Şekil 4.11. Çözelti C ile hazırlanan 900 C de 40 dk bekletilen filmlerin direnç sonuçları	49

SİMGELER DİZİNİ

ρ_0	Özdirenci
T	Sıcaklık
θ_D	Debye sıcaklığının
T_c	Kritik sıcaklık
R	Halkanın direnci
L	Özindüktansı
B	Magnetik akı yoğunluğu
E	Elektrik alan
v_s	Süperlektronların hızını
m	Süperlektronların kütesini
J_s	Akım yoğunluğu
n_s	Tane elektron
λ_L	London girme derinliği
$B(x)$	Süperiletkenin yüzeyinden içeri doğru x kadar uzaklıktaki magnetik akı yoğunluğunu temsil
B_a	Yüzeye paralel dış akı yoğunluğu
e	Elektronun yükü
n_s	Elektron yoğunluğu
B_c	Kritik magnetik alan
H	Uygulanan dış magnetik alan
M	Magnetizasyon
χ	Magnetik alınganlık
ξ	Koherent uzunluğu
M	Metal
X	Metalin değerlik sayısı
V_s	Standart direncin uçları arasındaki gerilim
R_s	Standart dirençdir
R_n	Numunenin direnci
V_n	Numunenin iç uçları arasındaki gerilim
I	Devreden geçen akımdır
L	Numunenin gerilim uçları arasındaki uzaklık
A	Kesit alanı

1. GİRİŞ

Temel bilimle olan ilgisi ve pek çok teknik uygulamaya sahip olması bakımından süperiletkenlik olayı her zaman çok heyecan verici bir konu olmuştur. Kısa bir süre önce, bazı metal oksitlerde yüksek-sıcaklık süperiletkenliğin keşfi, bilim ve iş çevrelerinde büyük bir heyecan doğmasına neden olmuştur. Bu buluş, pek çok bilim adamı tarafından transistor ün keşfi kadar önemli sayılmış ve övgü ile karşılanmıştır. Bu yüzden fen ve mühendislik öğrencilerinin, süperiletkenlerin elektromanyetik özelliklerini bilinmesi ve bunların uygulamaları hakkında bilgi sahibi olması çok önemlidir.

Süperiletkenler pek çok olağandışı elektromanyetik özelliklere sahip olup uygulamaların çoğu bu tür özelliklerden yararlanır. Mesela, yeterince düşük sıcaklıkta tutulan süperiletken bir halkada oluşturulan elektrik akımı, kayda değer azalma göstermeden geçmeye devam eder. Süperiletken halka, doğru akıma karşı bir direnç ortaya koymaz, dolayısıyla bir ısınma ve kayıp söz konusu olmaz. Sıfır dirence sahip olma özelliklerine ek olarak, bazı süperiletkenler, uygulanan manyetik alanı da dışarılarlar. Dolayısıyla bu tür süperiletken içindeki bütün noktalarda manyetik alan sıfır olmaktadır.

Saf metallerin elektriksel dirençleri, sıcaklık sıfıra yaklaştıkça dirençte sıfıra yaklaşır ve belli bir sıcaklıktan sonra dirençte değişme olmaz, bu değere o metal için öz direnç denir. Buna karşılık süperiletken olarak adlandırılan elementlerde ise direncin davranışı farklıdır. Bir süperiletkenin direnci, kristal veya saf olup olmadığına bakılmaksızın mutlak sıfırın üzerindeki sıcaklıklarda sıfır olabilmektedir. Direncin kaybolduğu sıcaklığa, kritik sıcaklık (T_k) veya geçiş sıcaklığı denilir. Bir süperiletken bu sıcaklığın üzerinde normal metaller gibi elektriksel olarak dirençlilik hali gösterir.

1.1. Literatür Özeti

Süperiletkenlikle ilgili ilk çalışma 1911 yılında Hollanda' lı fizikçi Heike Kamerling Onnes tarafından yapılmıştır (Onnes, 1911). Süperiletkenliğin mikroskobik teorisi 1957 yılında ileri sürüldü (Bardeen ve ark., 1957). BCS teorisi olarak bilinen bu teori bir çok çalışmanın sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Gorten ve Casimir süperiletken durumun termodinamiğini geliştirmişlerdir (Gorten ve Casimir, 1934). London kardeşler ve Pippard, süperiletkenlerin elektromanyetik özellikleri üzerinde çalıştılar(London, 1934 ve Pippard, 1950). BCS teorisinden yola çıkarak, Ginzburg ve Landau fenomenolojik bir teori öne sürmüşlerdir (Ginzburg ve Landau, 1950).

Bogoliubov farklı bir metod kullanarak BCS teorisinin sonuçlarını yeniden çıkardı (Bogoliubov, 1958). Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin elde edilmesi ile süperiletkenlikte yeni bir alan açılmış oldu. LaBaCuO sisteminin 30 °K civarında süperiletken hale geçtiği keşfedildi (Bednorz ve Müller, 1986). Bu önemli keşfin ardından YBa₂Cu₃O_{7-x} bileşiğinin 92 °K süperiletken olduğu gözlemlendi (Wu ve ark., 1987). Bu sıcaklık sıvı azotun kaynama noktasının (77 °K) üzerinde olduğundan hem ekonomik, hem de pratik açıdan süperiletkenlik konusundaki çalışmalar bu tarihten sonra hızla arttı.

Bunun hemen ardından REBa₂Cu₃O_{7-x} (RE = Y, Yb, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm ve Lu) formundaki bileşiklerin 90°K civarında T_k gösterdikleri saptanmıştır (Miller, 1997). Ocak 1988'de Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ bileşiğinin 110°K'de T_k gösterdiği saptanmış daha sonra Ti₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀'in 125°K'de T_k gösterdiği açığa çıkmıştır (Miller, 1997). Ardından civa bazlı bakır oksitler keşfedilmiş ve HgBa₂Ca₂Cu₃O₉'in 134 °K'de T_k gösterdiği 1993 yılı mayıs ayında bulunmuştur (Miller, 1997). Daha sonra aynı bileşik üzerine hidrostatik basınç uygulanarak, T_k 164°K'e çıkarılmıştır (Miller, 1997)

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Sıfır Direnç

Tüm metallerin ve alaşımların elektrik dirençleri soğutuldukları zaman azalır. Bunun nedenini anlamak için, bir iletkenin direncinin neden kaynaklandığını göz önünde bulundurmak gerekir. Bir iletkendeki akım, iletken içinde serbestçe hareket edebilen iletim elektronları tarafından sağlanır. Elektronlar, dalga-parçacık ilişkisinden dolayı, metal içinde hareket ederlerken bir düzlem dalga ile de temsil edilebilirler. Metaller, atomların periyodik bir şekilde dizildiği kristal yapısından dolayı, düzlem dalgalar kristal yapı içinde başka yönlere saçılmadan rahatça hareket edebilirler. Bu yüzden elektronlar, atomların periyodik dizilişlerinden dolayı hareket doğrultuları boyunca momentum kaybetmeden hareket ederler.

Metallerde termal titreşimler fononlar oluşmaktadır. Termal titreşim sonucu oluşan bu fononların iletim elektronları ile etkileşimleri, elektronların saçılmasını arttırmaktadır. Metal boyunca hareket eden iletim elektronları, sadece fononlardan etkilenmez, aynı zamanda metal içindeki safsızlık atomlarından ve örgü kusurlarından da etkilenir. Fonon dışındaki diğer etkiler, metallerin iletkenliğine sıcaklıktan bağımsız bir üst limit getirir. Matthiessen kuralı'na göre metallerin öz dirençleri sıcaklığa bağlı olarak;

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_i(T) \quad (2.1)$$

denklemini ile verilmektedir. Buradaki ρ_0 öz direnci, metal içindeki safsızlık atomlarından ve örgü kusurlarından kaynaklanmaktadır ve sıcaklıktan bağımsızdır. Öte yandan $\rho_i(T)$ ifadesi, termal etki sonucu oluşan örgü titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bloch yasası'na göre örgü titreşimlerinden kaynaklanan $\rho_i(T)$ öz direnci, yüksek sıcaklıklarda T ile, düşük sıcaklıklarda ise T^5 ile doğru orantılı

olarak değişmektedir. Oda sıcaklığının üstünde öz dirence safsızlıklardan ve örgü kusurlarından olan katkı, örgü titreşimlerinden kaynaklanan katkının yanında ihmal edilebilir ve böylece denklem 2.1 deki ifade,

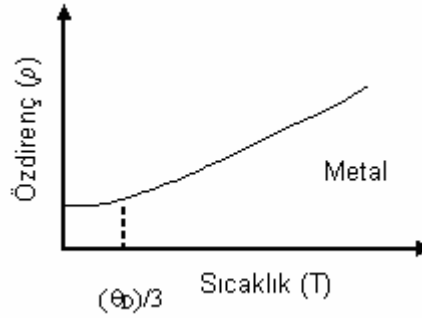
$$\rho(T) \approx \rho_i(T) \approx \rho(300K)[T/300], \quad T > 300 K \quad (2.2)$$

şeklini alır. Öte yandan öz direnç, düşük sıcaklıklarda ise;

$$\rho(T) \approx \rho_0 + AT^5, \quad T \ll \theta_D \quad (2.3)$$

şeklindedir.

Şimdi bir metalin soğutulduğunda direncinin neden azaldığını görebiliriz. Sıcaklık azaldıkça atomların termal titreşimleri de azalacaktır. Bu da elektronların hareketleri doğrultusunda atomlarla daha az çarpışacağını gösterir. Direncin sıcaklıkla azalması Debye sıcaklığının (θ_D) üçte birine kadar lineer olarak değişir. Bu sıcaklığın altında ise direnç çok az değişim gösterir ve bir noktadan sonra sabit kalır (Şekil 2.1).



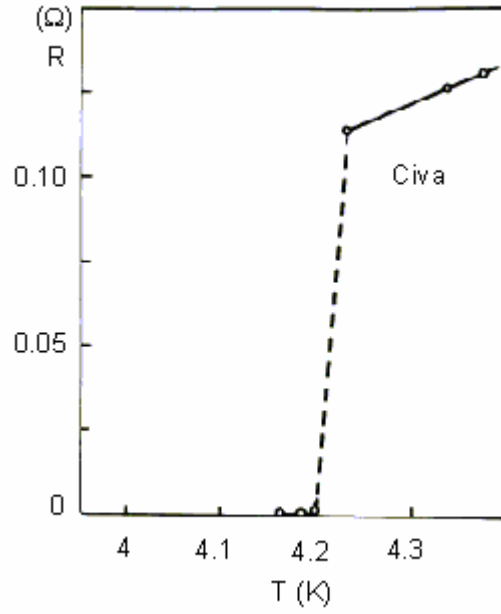
Şekil 2.1. Metallerde öz direncin sıcaklıkla değişimi

Bazı metallerde ise soğutuldukları zaman, öz dirençlerinde birkaç Kelvin sıcaklığın üstüne kadar normal bir düşüş gözlenirken, birkaç Kelvin' in altına inildiğinde birden sıfır olur. Bu tür metallere süperiletken veya aşırıiletken denir.

2.2. Süperiletkenlik

Süperiletkenlik, H. Kamerling Onnes tarafından, 1911 yılında, helyumun ilk kez sıvılaştırılmasından üç yıl sonra, keşfedildi. Bu sıvının varlığı ona, metallerin alçak sıcaklıklardaki elektriksel dirençlerini araştırma imkanını verdi. O dönemde çok saf metallerin direncinin $T = 0$ K de sıfıra gidebileceği hakkında söylentilerin olması ve iyi saflaştırılabilmesi nedeniyle, çalışmaları için civayı seçmiştir. Direncin açıkça sıfır duruma ani geçişi 4.2 K civarındaki sıcaklıkta meydana gelir. Onnes yeni durumu, süperiletkenlik durumu olarak tanımlamış, ve yüksek saflıkla temel bir bağlantısının olmadığı, önemli miktarda safsızlığın ilavesinin, normal durum direncini oldukça arttırmasına rağmen süperiletkenlik geçişlerinde çoğu kez çok küçük bir etkiye sahip olduğu ortaya konmuştur.

Sonradan birçok metal ve alaşımların süperiletken duruma geldiği görüldü. Süperiletkenlik geçişi çok keskin olabilir. Örneğin kalay gibi metallerin iyi tavlanmış tek kristallerinde 10^{-3} K den daha küçük geçiş aralığı vardır. Süperiletkenliğin keşfinden hemen sonra en yüksek geçiş sıcaklığına, $T_c=9.2$ K, sahip element niyobyum (Nb) dur. Daha yüksek geçiş sıcaklığına sahip malzemelerin aranışı, alaşım ve bileşiklerin araştırılmasına yol açmıştır.



Şekil 2.2. Civanın süperiletken geçişi [Onnes ve Leiden, (1911)]

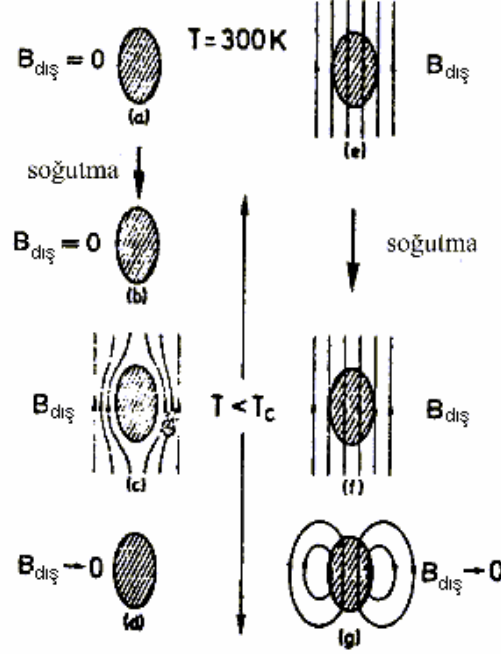
1972 de Nb_3Ge 'nin 23 K de T_k kritik sıcaklık değeri olduğu bulundu. Bednorz ve Müllerin $x \cong 0,15$ için T_k değeri yaklaşık 35 K olan $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 'i bulduğu 1986 yılında heyecan verici bir atılım oldu ve bu keşifi, diğer malzemeler üzerine birçok araştırmalar izledi. 1987 yılında 92 K de T_k değerine sahip $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta \cong 0.1$), 1988 de $Bi_2Sr_{3-x}Ca_xCu_2O_{8+\delta}$ ($x \leq 1$) ile T_k değeri 110 K geçiş sıcaklığına sahip yeni süperiletkenler bulundu. Ardından civa bazlı bakır oksitler keşfedilmiş ve $HgBa_2Ca_2Cu_3O_9$ 'in 134 °K'de geçiş sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür (Tokiwa, 1993)

2.2.1. Meissner etkisi

Başlangıçta herhangi bir dış magnetik alan uygulanmadan, direnci sıfır olana kadar soğutulan bir mükemmel iletkeni göz önünde bulunduralım. İletkenin direnci sıfır olduğundan içindeki magnetik akı yoğunluğu zamanla değişmeyecektir.

$$\dot{B} = 0 \quad (2.4)$$

Magnetik alan yokluğunda ve varlığında soğutulan mükemmel iletkenlerin davranışları Şekil 2.3.'de görülmektedir.

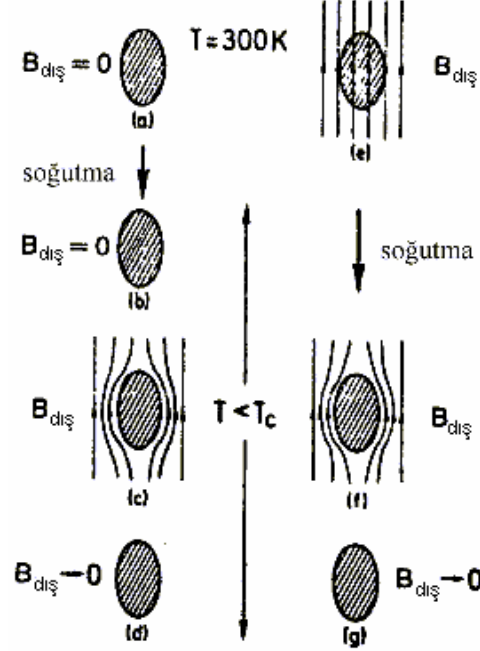


Şekil 2.3. Magnetik alan yokluğunda ve varlığında soğutulan mükemmel iletkenlerin davranışları

Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi magnetik alan yokluğunda soğutulan ve direnci sıfır olan bir mükemmel iletkene daha sonra bir dış magnetik alan uygulandığında bu magnetik alanı dışarlamaktadır. Bunun nedeni başlangıçta metal dirençsiz duruma getirilirken içindeki magnetik akının sıfır olmasındandır. Öte yandan cisim bir dış magnetik alan varlığında soğutulmuş olsaydı eğer, şekil 2.3 b' de görüldüğü gibi magnetik alan kaldırıldığında cisim, içindeki magnetik akının varlığını sürdürmek için bir iç magnetik alan üretecektir. Bu şekilde başlangıçtaki durumunu korumuş olacaktır.

Yukarda direnci sıfır olan mükemmel bir iletkenin göstermesi gereken magnetik davranışlarına değinildi. Süperiletkenliğin keşfinden 22 yıl sonrasına kadar süperiletkenlerinde teorik olarak mükemmel iletkenler gibi aynı magnetik davranışlarda bulunacakları düşünülüyordu. Fakat 1933 yılında Meissner ve

Ochsenfeld süperiletkenlerin olması gerekenden farklı bir davranış sergilediklerini deneysel olarak Şekil 2.4.'deki gibi gözlediler.



Şekil 2.4. Magnetik alan yokluğunda ve varlığında soğutulan süperiletken malzeme

Mükemmel bir metalde magnetik alan varlığında soğutma işleminden sonra magnetik alan kaldırılrsa bile metalde magnetik alan varlığını sürdürecektir, oysa şekil 2.4 de görüldüğü gibi süperiletkenlerde farklı bir durum ortaya çıkmaktadır. Magnetik alan varlığında veya yokluğunda kritik sıcaklığın altına soğutulan bir süperiletken, her iki durumda da magnetik alanı dışarılayacak şekilde bir akım oluşturur ve bu akımla, dış magnetik alana zıt yönde bir iç magnetik alan meydana getirir . Bu şekilde süper iletken içindeki net magnetik akı sıfır olmuş olur. Mükemmel diamagnetizma olarak bilinen bu olaya Meissner olayı da denir.

2.2.2. London denklemleri

Süperiletken bir metalde süperlektronlar hiçbir dirençle karşılaşmadan hareket ederler. Bir süperiletkene sabit bir \vec{E} elektrik alan uygulandığı zaman, elektronlar bu alan altında ivmelenmeye başlarlar.

$$m \dot{v}_s = -eE \quad (2.5)$$

burda v_s süperlektronların hızını ve m kütleini temsil etmektedir. Eğer birim hacimde v_s hızı ile n_s tane elektron hareket ederse, akım yoğunluğu :

$$J_s = n_s \cdot e \cdot v_s \quad (2.6)$$

bağıntısı ile verilir. Denklem 2.6'nin zamana göre türevi alınıp Denklem 2.5'de yerine konulursa:

$$\dot{J}_s = \frac{n_s \cdot e^2}{m} E \quad (2.7)$$

ifadesi elde edilir. Denklem 2.7 de, eşitliğin her iki tarafının rotasyoneli alınıp, Maxwell'in

$$\nabla \times E = -\dot{B} \quad (2.8)$$

denkleminde yararlanarak,

$$\dot{B} = -\frac{m}{n_s e^2} \nabla \times \dot{J}_s \quad (2.9)$$

elde edilir. Yine Maxwell'in

$$\nabla \times B = \mu_0 J_s \quad (2.10)$$

ifadesinin her iki tarafının türevi ve rotasyoneli alınıp denklem 2.9 da yerine konması ile

$$\dot{B} = -\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \nabla \times \nabla \times \dot{B} \quad (2.11)$$

bulunur. Burada

$$\nabla_x \nabla_x \dot{B} = \nabla(\nabla \cdot \dot{B}) - \nabla^2 \dot{B} \quad (2.12)$$

dir.

Maxwel denkleminden bildiğimiz gibi

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (2.13)$$

olduğundan

$$\nabla_x \nabla_x \dot{B} = -\nabla^2 \dot{B} \quad (2.14)$$

olur. Öte yandan

$$\alpha = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \quad (2.15)$$

olmak üzere denklem 2.11

$$\dot{B} = \alpha \nabla^2 \dot{B} \quad (2.16)$$

şeklinde ve buradan

$$\nabla^2 \dot{B} = \frac{1}{\alpha} \dot{B} \quad (2.17)$$

şeklinde yazılabilir.

Denklem 2.17, sıfır dirence sahip mükemmel bir iletkenin tüm manyetik özelliklerini açıklayabildiği halde süperiletkenlerin elektrodinamik özelliklerini tamamen açıklayamamaktadır. Meissner etkisi süperiletken içinde manyetik alanın sabit olduğunu göstermekte ve aynı zamanda sıfır olduğunu ifade etmektedir. Bu yüzden \dot{B} süperiletken içinde sıfır iken B değeri de sıfır olmalıdır. London, süperiletkenlerin manyetik özelliklerini tamamen açıklayabilmek için denklem 2.17'deki \dot{B} yerine B değerini kullanmıştır. Bu durumda denklem 2.17

$$\nabla^2 B = \frac{1}{\alpha} B \quad (2.18)$$

halini alır. Bununla birlikte denklem 2.9 da

$$B = -\frac{m}{n_s e^2} \nabla \times J_s \quad (2.19)$$

halini alır. Buradaki denklem 2.19 ve denklem 2.7 superakımların elektrodinamiğini açıklayan London denklemleridir.

$$J_s = \frac{n_s \cdot e^2}{m} E \quad (2.7)$$

denklem 2.18

$$\nabla^2 \cdot B = \frac{1}{\lambda_L^2} B \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

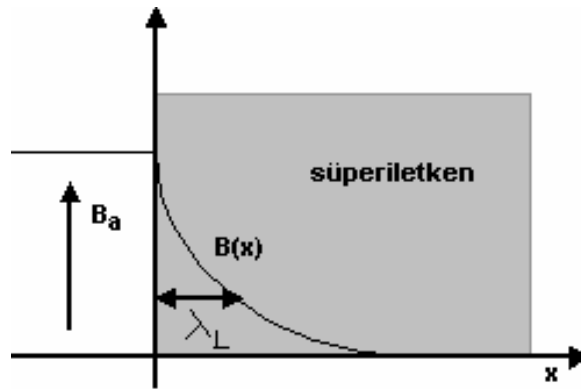
$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{n_s \cdot e^2 \cdot \mu_0}} \quad (2.21)$$

London girme derinliği olup, bir dış magnetik alanın bir süperiletkene nüfuz edebileceği derinliği gösterir.

Denklem 2.13'un bir boyuttaki çözümü,

$$B(x) = B_a e^{-x/\lambda_L} \quad (2.22)$$

şeklindedir. Bu denklemdeki $B(x)$, süperiletkenin yüzeyinden içeri doğru x kadar uzaklıktaki magnetik akı yoğunluğunu temsil eder, öte yandan B_a , ise yüzeye paralel dış akı yoğunluğunu gösterir. Bu denkleme göre akı yoğunluğu yüzeyden içeri doğru üssel olarak azaldığı şekil 2.5.'de görülür.



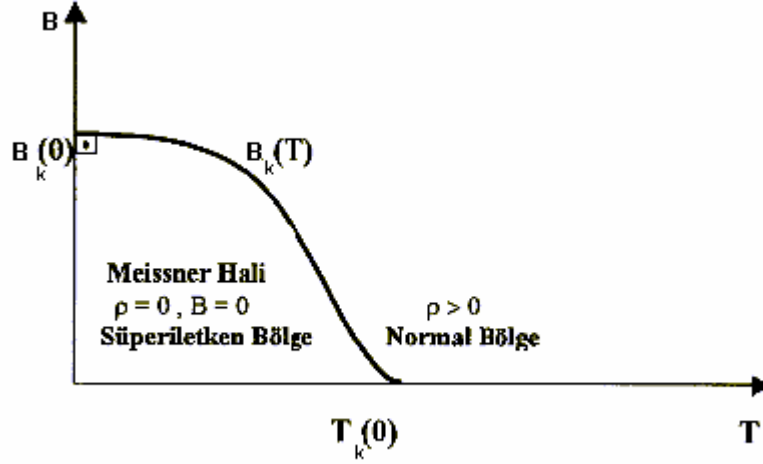
şekil 2.5. Bir süperiletkenin sınırlarında akı yoğunluğunun değişimi

m elektronun kütlesi, e elektronun yükü ve n_s elektron yoğunluğu olduğuna göre, süperiletkenler de girme derinliği 10^{-6} cm mertebesindedir.

2.2.3. I. tip süperiletkenler

Süperiletkenler, magnetik alan içindeki davranışlarına göre iki gruba ayrılırlar. Bunlar I. tip süperiletkenler ve II. tip süperiletkenlerdir. Nb dışındaki tüm süperiletken elementlerin saf örnekleri I. tip davranış gösterirler, ve onların süperiletkenliği, uygulanan düşük bir magnetik alan B_k , ile bozulabilir. B_k kritik

magnetik alan olarak bilinir. I. tip süperiletkenler için B_k , sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 2.6.'da verilmektedir.



Şekil 2.6. I. tip süperiletkenler için $B_k(T)$ ' nin sıcaklıkla değişimi

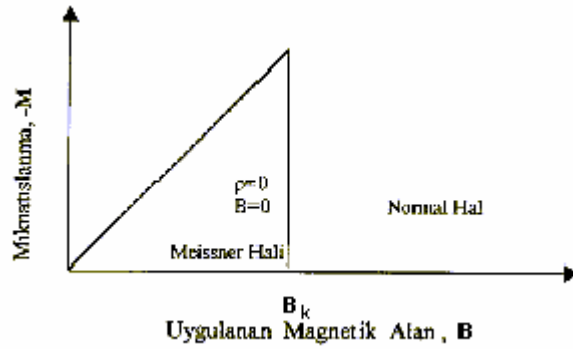
İyi bir yaklaşıklıkla B_k 'nin sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki biçimdedir.

$$B_k(T) = B_k(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right] \quad (2.23)$$

Kritik alanın varlığından, süperiletken bir tel boyunca akan akım için de kritik akımın olabileceği sonucu ortaya çıkar. Öyle ki bu akım nedeniyle oluşan alan, B_k ye eşit olduğunda süperiletkenlik bozulur ve bu Silsbee hipotezi olarak bilinir. B gibi bir dış magnetik alana konulan numune M mıknatıslanması kazanır. Genel olarak, dış magnetik alana konmuş numune içindeki magnetik akı yoğunluğu;

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H \quad (2.24)$$

ile verilir. Burada H uygulanan dış magnetik alan, M magnetizasyon ve χ magnetik alınganlık olmak üzere; Meissner olayına göre süperiletken içindeki magnetik alan sıfır olduğundan, denklemde $B = 0$ koyduğumuzda $\chi = -1$ bulunur. Bu sonuç süperiletken bir numunenin kusursuz bir diamagnetizma özelliğine sahip olduğunu ifade eder. Yani Meissner durumunda süperiletkenlerde magnetizasyon dış alanın etkisini ortadan kaldırır.



Şekil 2.7. I.tip süperiletkenlerin mıknatıslanma grafiği

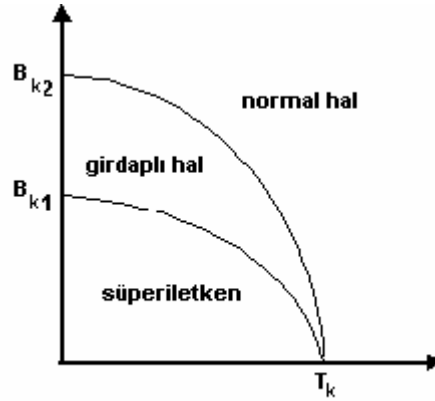
Şekil 2.7.'de I. tip bir süperiletkenin içinde oluşan magnetizasyonu ile uygulanan dış bir magnetik alan arasındaki ilişkisi verilmektedir. Uygulanan magnetik alan belli bir değere geldiğinde süperiletkenlik bozulmakta ve mıknatıslanma özelliği sıfır olmaktadır. Süperiletkenliğin bozulduğu bu değere kritik magnetik alan denir ve B_k ile gösterilir. Çizelge 2.1.'de bazı I. tip süperiletkenlerin T_k kritik sıcaklıkları ve B_k kritik magnetik alan değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı I.tip süperiletkenlerin T_k kritik sıcaklıkları ve B_k kritik magnetik alan değerleri

I. tip süperiletkenler	$T_k(K)$	$B_k(O)$ (Tesla)
Al	1.196	0.0105
Ga	1.083	0.0058
Hg	4.153	0.041
In	3.408	0.0281
Nb	9.26	0.1991
Pb	7.193	0.0803
Sn	3.722	0.0305
Ta	4.47	0.0829

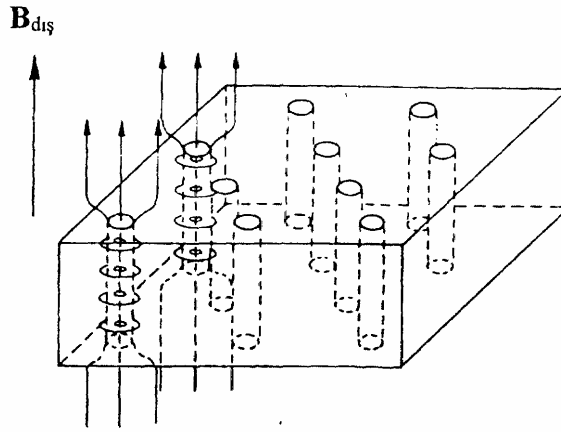
2.2.4. II. tip süperiletkenler

1950'lere kadar, tüm süperiletken karakterleri aynı düşünülmüş daha sonra, II. tip süperiletkenler olarak bilinen başka bir grup maddenin varlığı tespit edilmişti. Bu maddeler, şekil 2.8' de B_{k1} ve B_{k2} olarak gösterilen iki kritik alan tarafından belirlenmektedir.

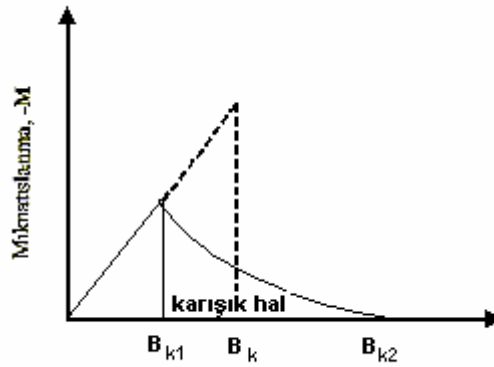


Şekil 2.8. II. süperiletkenlerde kritik sıcaklığın kritik manyetik alana bağımlılığı

Uygulanan alan, B_{k1} alt kritik alanından küçükse, madde tam olarak süperiletkendir ve I. tip süperiletkenlerde olduğu gibi hiçbir akı maddeye nüfuz edemez. Uygulanan alan, B_{k2} üst kritik alanı aştığında, akı numunenin tamamına nüfuz eder ve süperiletken hal ortadan kalkar. Fakat, B_{k1} ile B_{k2} arasındaki alanlar için malzeme "Girdaplı hal" (Vorteks hali) olarak bilinen karışık halde bulunur.



Şekil 2.9. II. tip süperiletkenlerde girdaplı hal



Şekil 2.10. II. tip süperiletkenlerde mıknatıslanma eğrisi

Girdaplı halde madde sıfır dirence sahip olabilir ve akı kısmen nüfuz edebilir. Uygulanan alan alt kritik alanı geçtiğinde, girdaplı bölgeler, Şekil 2.9.'da görüldüğü gibi normal kısımlardan oluşan fitiller şeklinde olur. Uygulanan alanın şiddeti arttığında fitil sayıları artar ve alan kritik alana ulaştığında, numune normal hale geçer.

Girdaplı hali, gözümüzde, silindirik normal bir metal çekirdekle sarılmış, aşırı akımların silindirik anaforu olarak canlandırılabilir. Bu çekirdekler, akının II. tip süperiletkenlere nüfuz etmesini sağlarlar. Manyetik alan, girdap fitillerinin merkezinde maksimum olup, çekirdeğin dışına doğru, belirli bir nüfuz derinliği (λ) ile üstel olarak azalır. Her girdap için B nin kaynağı üstün akımlardır. II. tip

süperiletkenlerde, normal metal çekirdeğinin yarıçapı, nüfuz derinliğinden daha küçüktür.

II. tip süperiletkenler için kritik sıcaklık ve üst kritik alan değerleri çizelge 2.2 de verilmiştir. B_{k2} değerleri, I.tip aşırıiletkenlerin B_k kritik alanından büyüktür. II. tip süperiletkenler; geçiş elementleri ile aktinit serisi elementlerin bileşikleri olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.2.Bazı II.tip süperiletkenlerin T_k kritik sıcaklıkları ve B_k kritik magnetik alan değerleri

II. tip süperiletkenler	$T_k(K)$	$B_{k2}(0)(Tesla)$
Nb ₃ Al	18.7	32.4
Nb ₃ Sn	18.0	24.5
Nb ₃ Ge	23.2	38
NbN	15.7	15.3
NbTi	9.3	15
Nb ₃ (AlGe)	21	44
V ₃ Si	19.9	23.5
V ₃ Ga	14.8	20.8
PbMoS	14.4	60
LaSrCuO	36	32
YBaCuO	92	120
BiSrCaCuO	125	89
HgBaCaCuO	135	190

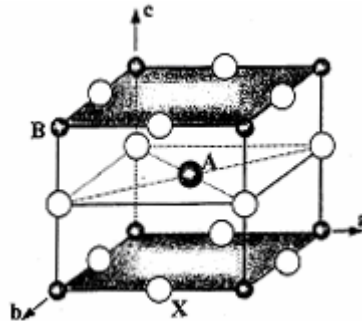
2.3. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenliği

Yüksek sıcaklık süperiletkenliğinin Cu-O tabakalarında ortaya çıktığı düşünülmektedir ve bu nedenle tüm yüksek sıcaklık süperiletkenleri Cu-O tabakalarına sahiptirler. Bu yeni bulunan yüksek sıcaklık bakır oksitlerin sıfır direnç ve kusursuz diamagnetizma özelliklerini sağladıkları bulunmuş ve bunlara ek olarak aşağıdaki özelliklere sahip oldukları bilinmektedir.

- Bu malzemeler, üst magnetik kritik alanları 100 Tesla' dan daha büyük olan II. Tip Süperiletkenlerdir.
- Aşırı derecede anizotropiktirler. Yani yöne bağımlı özelliklere sahiptirler.
- Bu malzemelerin süperiletkenlik özellikleri ile kristal yapıları arasında doğrudan bir ilişki vardır.
- Bakır-Oksit tabakalarındaki atomların yerine başka atomların yerleştirilmesi süperiletkenliği bozmakta veya yok etmektedir. Başka konumlara yapılan yerleştirmelerin süperiletkenliğe etkisi küçüktür.
- Perovskit yapıda kristalleşirler.

2.3.1. Perovskit yapı

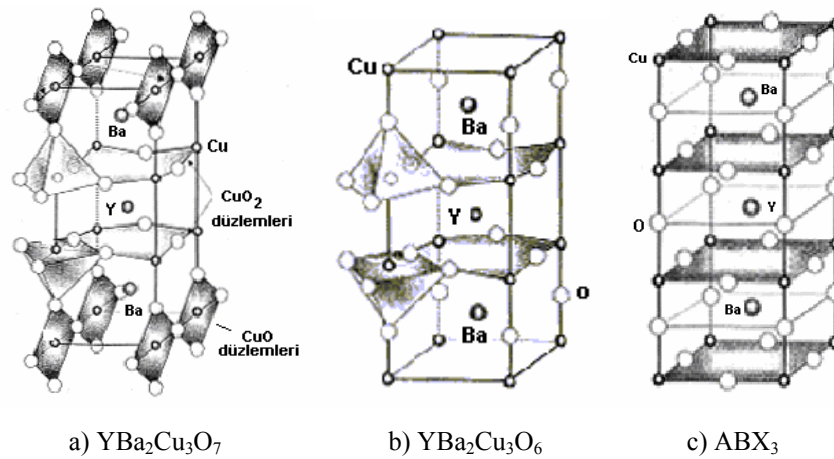
İdeal perovskit yapı, Şekil 2.11.'de görüldüğü gibi, kübik olup ABX_3 stokiyometresine sahiptir. A ve B atomları metalik katyonlar yani pozitif yüklü iyonlar, X atomları ise negatif yüklü metalik olmayan anyonlardır. A katyonu bu iki metal iyonundan büyük olandır. Küçük metalik B katyonları köşeleri işgal ederken, X anyonları da 12 kenarın orta noktalarında bulunurlar. Sıkça oksijen olarak ortaya çıkan X ise halojen ailesinin bir üyesi olabilir, flor, klor veya brom olabilir. Yukarıda belirtilen elementlerin kombinezonlarının, perovskit yapıda malzemelerin ortaya çıkmasına sebep oldukları kolaylıkla görülebilir. Perovskit malzemelerde görülen çok çeşitli fiziksel özelliklerin çoğu, ABX_3 yapısındaki kusurlara atfedilebilir (Görür, 2001).



Şekil 2.11. Perovskit birim hücresinin kristal yapısı

2.3.2. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ve özellikleri

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ siteminin yapısı, ABX_3 perovskit yapısında AX ve BX_2 kompozisyonuna sahip olan Cu-O katmanları cisminden kolaylıkla anlaşılabilir. Perovskit yapı ile arasındaki ilişki Şekil 2.12.'de açıklanmıştır. Büyük olan itriyum ve baryum atomlarını A konumlarına ve daha küçük olan bakır atomlarını ise B konumlarına yerleştirmek doğal görünür. Üst ve alt hücreye baryum ve ortadaki hücreye de itriyum yerleştirerek perovskit birim hücrenin üç katı ortaya çıkar.



Şekil 2.12. (a) $YBa_2Cu_3O_7$, (b) $YBa_2Cu_3O_6$ ve (c) Perovskit kristal yapıları arasındaki ilişki

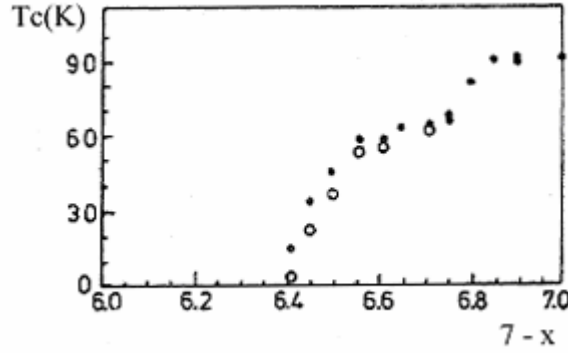
Oksijen atomlarındaki düzenin belirlenmesi bu kadar kolay değildir. İdeal perovskit yapının birim hücresinde üç tane anyon (negatif yüklü oksijen) vardır: bu da perovskit hücrede 9 tane oksijen konumunun varlığını belirtir. Kristalin yük nötrlüğüne sahip olmasını vurgulayan temel yasayı göz önüne alarak (yani pozitif yükler ve negatif yükler birbirini dengelemelidir) kolaylıkla görülebilir ki, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiği ideal perovskit yapıya göre oksijen eksikliğine sahiptir. İdeal yapıda O_9 durumu vardır. Şimdi soru hangi konumda oksijen eksikliğinin olduğudur. X-ışınları kırınımından, itriyum atomlarının 12 yerine sadece 8 tane oksijen atomu tarafından çevrelendiği anlaşılmıştır. Bu 12 sayısı ideal bir perovskit yapıda beklenen sayıdır. Buna ek olarak, baryum atomları arasındaki taban düzleminde de oksijen boşlukları gözlenmiştir. X-ışını kırınım çalışmaları, oksijen

iyonlarının konumlarının kesin olarak belirlenmesi için yeterli değildir. Bunun nedeni, oksijen atomunun hafifliği ve bu nedenle x-ışınlarını baryum ve itriyum atomlarından çok daha az şiddette saçılmaya uğratmasıdır. Daha açık bir durum, nötron saçılmasından anlaşılır. Çünkü nötronlar, x-ışınlarına kıyasla, oksijen atomlarından daha fazla saçılmaya uğrarlar. Nötron kırınımı çalışmaları gösteriyor ki, baryum arasındaki taban düzleminde, birim hücre kenarındaki oksijen atomlarından birisi yerinde, diğeri ise yoktur. Oksijen konumu (b eksen) işgal edilmiş olan hücrenin kenar uzunluğu, boş konumlu hücre kenarına göre bir miktar uzamıştır (a eksen). Bu durum, $b > a$ olacak şekilde ortorombik yapıyı oluşturur. Yapının taban düzlemindeki bir bakır [Cu (1)] iyonunun oksijen iyonlarının karesel bir düzenlenmesinin merkezinde olduğu görülmektedir. Bakır [Cu(1)] ve oksijen iyonlarının bu kare düzlemsel düzenlenmesi, lineer bir zincir oluşturmak üzere, köşelerinden birini paylaşırlar (Görür, 2001).

İtriyum düzlemindeki oksijen eksikliği bakır iyonlarını beşkat –koordinasyonlu kare pramitsel konumlarda bırakır. Bu pramitlerin kare tabanlarının köşelerden birleştirilmesi a-b düzlemi boyunca uzanan bakır-oksijen bağlarının bir ölçüde bozulmuş iki-boyutlu düzlemlerini oluşturur. YBCO yapısındaki ‘‘çizgisel zincirler’’ ve ‘‘düzlemler’’, pramitlerin tepesindeki oksijen atomları vasıtasıyla birbirine bağlanmışlardır.

Bu ‘‘zincirlerin’’ ve ‘‘düzlemlerin’’ görevlerinin anlaşılabilmesi için büyük gayret sarf edilmiştir. Başlangıçta durum karmaşıktı. YBCO’ nun ve diğeryüksek sıcaklık süperiletkenlerinin önemli kristalografik özelliği, bunların katmanlı malzemeler olmalarıdır. Bu malzemelerdeki süperiletkenlik, hemen hemen tümüyle iki-boyutlu CuO_2 düzlemlerinde gerçekleşmektedir. Yani YBCO durumunda, bu düzlemler, itriyum atomlarının her iki tarafına yerleşmişlerdir. Bunlar iletim katmanlarını oluştururlar. Bu iletim katmanları arasındaki bölgeler, yük deposu (charge reservoir) katmanları olarak adlandırılırlar ve YBCO’ da bu yük deposu katmanları, ilave oksijen atomları tarafından çevrelenmiş baryum ve bakır atomlarını içerir. Bakırın iki rolünün olduğu anlaşılır. İletim katmanında birim hücre başına iki tane bakır atomu bulunur, yani CuO_2 düzlemleri ve bunlar süperiletkenlikte işe yarar;

üçüncü bakır atomu ise yük deposu katmanlarındaki çizgisel zincirlerde bulunur ve bu CuO zincirleri karmaşık yük tamponu (buffer) rolünü oynar; bu da CuO₂ düzlemlerindeki yük miktarını ve bunun sonucunda da malzemenin T_k' sını kontrol eder. YBa₂Cu₃O_{7-x} ' teki oksijen miktarı büyük bir aralık boyunca değişir. Bu değişikliğe eşlik eden oksijen konumları çizgisel hızlardaki konumlardır T_k' nin oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak nasıl değiştiği hakkında ayrıntılı çalışmalar yapılmış olup, düşük sıcaklıkta oksijen konsantrasyonunu O₇' den başlayarak kademeli olarak azaltmak için bir çok teknik geliştirilmiştir. T_k' nin konsantrasyona göre monotonik bir şekilde değişmediği gösterilmiştir. Bu durum şekil 2.13.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.13. YBa₂Cu₃O_{7-x} numunesi için, süperiletkenlik geçiş sıcaklığının 7-x oksijen konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimi (Beyres ve Shaw, 1989)

Tam olarak oksijenlendirilmiş bir numune için T_k , 91K' den başlar ve durum O_{6,8}' e kadar kendini korur. O_{6,5} ve O_{6,7} arasında T_k' nin 60 K civarında olduğu düz bir kısım (plato) vardır. Bu konsantrasyondan daha küçük değerlerde T_k hızlıca düşer ve malzeme O_{6,4}' te yalıtkan hale dönüşür. Cava arkadaşları (1990) nötron kırınım tekniklerini kullanarak, YBCO' da Cu-O zincirlerinden gerçekleşen x oksijen kaybının fonksiyonu olarak, tüm Cu-O mesafelerini ölçtüler. Düzlemlerdeki ve zincirlerdeki Cu-O mesafelerinin oksijen kaybıyla çok az değiştiğini gözlediler. Bununla birlikte, zincirlerdeki oksijenler çıktıkça, düzlemleri zincirlere bağlayan pramitin tepesindeki oksijen, düzlemlerdeki bakırdan uzaklaşarak zincirlerdeki bakıra doğru önemli ölçüde yaklaşır. Buna ek olarak T_k' da gözlenen değişikliği yansıtacak şekilde bir durum ortaya çıkar; x<0.2 için sabit kalır; sonra artar fakat

$0.3 < x < 0.5$ için 60 K' deki platoya karşılık gelecek şekilde tekrar düzleşir ve son olarak malzeme yalıtkan oldukça tekrar keskin bir şekilde artar. Bağ uzunluğunda gözlenen bu artma ile CuO_2 düzlemlerindeki bakırın değerlik durumu arasında bir ilişki kurmak mümkündür. Oksijen değişimi, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bileşiğinin süperiletkenlik davranışında oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin oksijen miktarı (veya x eksikliği) ve süperiletkenlik için kritik sıcaklıklar, farklı kompozisyonlar için Çizelge 2.3.' de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Oksijen miktarı ve kritik sıcaklıklar arasındaki ilişki (Vanderah, 1992)

Kompozisyon	x-değeri	Geçiş Sıcaklığı
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	0	~92 K
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.75}$	0.25	~60 K
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.50}$	0.50	~25 K
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	1.0	Süperiletken değil

Süperiletkenliklerde oksijen atomlarının miktarı ve konumları (atomik yerleşimler) oldukça kritik ve süperiletkenin özelliklerini belirler. Bu malzemelerde oksijen boşlukları (veya eksiklikleri) düzenlenebilir bir karaktere sahiptir. Nötron kırınımı deneyleri, bu yapılarda oksijen konumlarının ve sayılarının belirlenmesi için gereklidir. Bu seramik oksitlerdeki süperiletkenlik geçiş sıcaklığı, oksijen miktarı ile tavlama veya son ısıl işlem sırasında ortaya çıkan Cu^{+2} ve Cu^{+3} iyonlarının uygun bir karışımı arasında gerçekleşen kritik bir denge haline karşılık gelir (Görür, 2001).

2.4. Sol-jel Yöntemi

2.4.1. Giriş

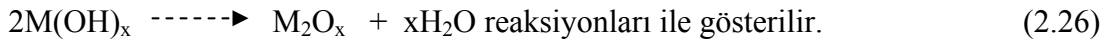
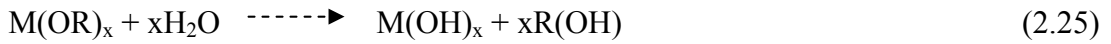
Bu yöntemde, elementlerin alkoksit veya tuzları kullanılarak cam, seramik ve cam-seramikleri, çok bileşenli oksit karışımları şeklinde elde etmek mümkündür. Yöntem basit olarak kompleks oluşturma, hidroliz ve polikondensasyon olarak üç kimyasal reaksiyon kademesinden meydana gelir. İlk kademedeki oksit karışımını oluşturacak olan bileşiklerin başlangıç maddeleriyle bir çözelti hazırlanır, daha sonra, çözeltide gelişen hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen

ürüne ısı işlem uygulayarak oksit yapıya ulaşılır. Ürün, kütle, ince film, elyaf, düzcam vb. yapılarından biri olabilir. Bu yöntemle hazırlanan ürünler çok homojen ve saf olmaktadır. Başlangıç maddeleri çözelti oluşturan bütün maddeler bu yöntemde kullanılabilir.

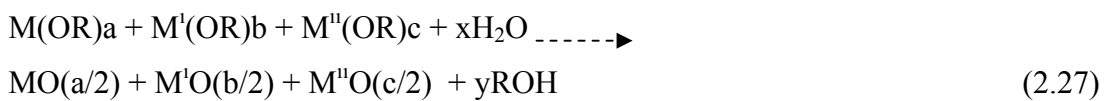
2.4.1.1. Alkoksit yöntemi

Metal alkoksitleri olarak bilinen maddeler sol-jel bileşimlerini hazırlamada en iyi başlangıç maddeleri olarak düşünülmektedir. Teorik olarak bütün metallerin alkoksitleri hazırlanabilir. Metal alkoksitler kısaca $M(OR)_x$ olarak gösterilirler (M: Metal, R: Alkil grup, x: Metalin değerlik sayısı).

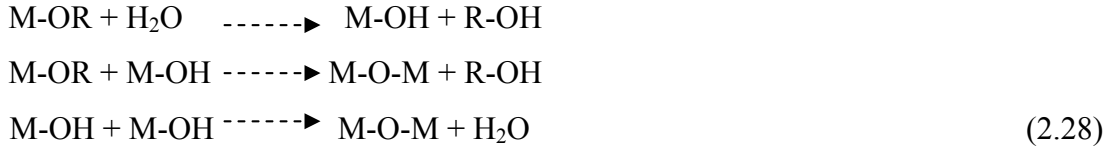
Hidroliz reaksiyonu genel olarak



Buradaki yan ürün ROH alkolü buharlaştırılarak ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir. Metal alkoksitlerin fiziksel özellikleri alkil grubunu veya çözünebilen metali değiştirmekle değiştirilebilir. Alkoksitlerin çoğu ucuzdur ve distilasyon yoluyla kolayca saflığı artırılabilir. Çift alkoksitler uçucu olmakla beraber distilasyon sonucunda da içerdiği metalleri arasındaki stokiometrik oranı muhafaza ederler. Metal alkoksitlerle ilgili genel bilgiler Bradley ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır. Çok bileşenli sistemler oluşturmak için de bütün bileşenlerin alkoksit bileşikleri önce uygun organik çözücü içinde çözelti olarak hazırlanmalı, daha sonra ortama su ilavesiyle oksit karışımları elde edilmelidir. Üç bileşenli bir sistem için hidroliz reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir;



reaksiyon basit hidroliz reaksiyonlarından daha komplekstir. Önce metal alkoksitler hidroksitlere dönüşmekte ve daha sonra bu grupların birbirleriyle veya hidroliz olmamış alkoksit gruplarıyla kondensasyonu sonucu M-O-M bağları oluşmaktadır.

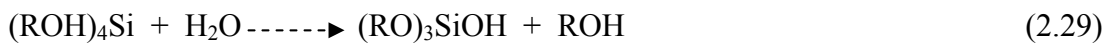


başlangıç maddesi olarak kullanılan alkoksitlerin sayısına bağlı olarak kompleks polimerler elde edilir. Bu polimerler reaksiyonun son aşamasında çapraz bağlanmalar, jelleşme ve çökelme sonucu katılaşırlar (Guangha, 1991).

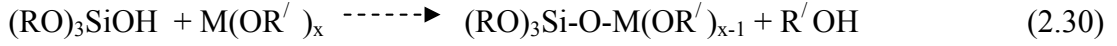
Homojen bir ürün elde edilmesi reaksiyon parametrelerinden biri olan reaksiyon hızının kontrol edilmesiyle mümkün olmaktadır. Özellikle hidroliz aşamasında reaksiyon hızında oluşabilecek bir farklılık ürünün homojenliğinin bozulmasına neden olur. Örneğin, silisyum içeren sistemlerde silisyum alkoksitin hidroliz hızı düşük olduğundan ortama su katılarak reaksiyon hızı artırıldığında diğer maddeler çökmeye başladığı zaman silisyum reaksiyona girmemiş şekilde ortamda bulunur ve ürün homojenliğini kaybeder. Bu durumu önlemek için,

- i) alkoksit karışımı uygun bir çözücü içinde hazırlanır ve ortamdaki nem ile jelleşmesi beklenir, bu şekilde hidroliz hızı yavaşlatılmış olur,
- ii) asidik veya bazik katalizör içeren sulu alkol çözeltisi yavaşça alkoksit çözeltisine ilave edilir. Her iki durumda da çözünebilir ve hidroliz olmuş ürünler oluşur ve daha sonra viskozite artışıyla birlikte jelleşme görülür.

Bunlardan başka, hidroliz hızı farklılığından doğan problemleri önlemek için diğer bir yöntemde, önce silisyum alkoksit ekivalent miktarda su ile asit katalizörlüğüne kısmi reaksiyona sokularak bir çözelti elde edilir,



daha sonra diğerk alkoksitlerin ilave edilmesiyle silanol gurupları reaksiyona girer ve çözünebilen metalosiloksan gurupları oluşur,



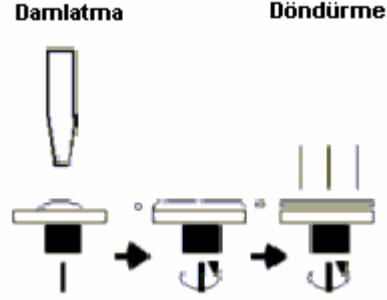
bu reaksiyonlar ayrıca, sol-jel uygulaması içinde olmayan bir çok siloksi-metal monomerleri ve polimerlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

2.4.1.2. Alkoksit-tuz yöntemi

Bazı metallerin alkoksitlerini elde etmek güç olduğundan bunları sol-jel reaksiyonlarında kullanmak uygun değildir. Örneğin, I. ve II. Grup elementlerinin alkoksitleri katı, uçuculuğu az ve çözünürlükleri düşüktür. Dolayısıyla bunların saf olarak elde edilmeleri de güçtür. Böyle elementlerin metal tuzları ise termal yolla veya oksitlenme yoluyla kolayca oksitlerine dönüşebildiklerinden bu reaksiyonlar için daha uygundur. Bu tuzlar yüksek saflıkta elde edilebilirler. Organik asit tuzları olarak özellikle asetatlar, formatlar, sitratlar ve tartratlar, anorganik asit tuzu olarak özellikle nitratlar bu amaçla kullanılabilir (Guangha, 1991). Klorür ve sülfatlar gibi diğerk anorganik tuzlar termal olarak kararlı olduklarından anyonlarını uzaklaştırmak zordur. Tuz kullanılarak sol-jel bileşimi hazırlamak için önce, alkoksitleri olan bileşiklerden bir çözelti elde edilir, daha sonra bir veya birden fazla tuzun mümkünse alkoldeki, değilse sudaki çözeltileri ilk çözeltiliye ilave edilir, karıştırılır ve daha sonra jelleşme elde edilir (Guangha, 1991).

2.4.2. Sol-jel yöntemi ile kaplama teknikleri

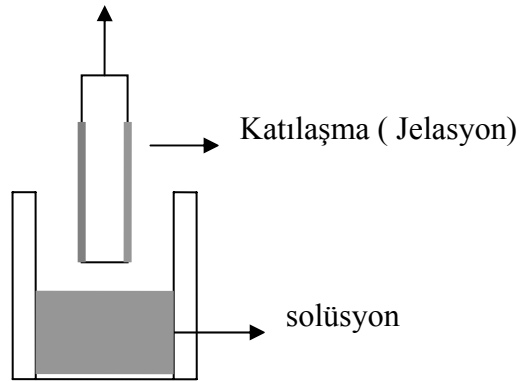
2.4.2.1. Döndürerek kaplama (Spin Coating)



Şekil 2.14. Döndürerek kaplama

Bu yöntemde kaplama malzemesi çözelti olarak hazırlanır ve döner bir diskin ortasından kaplanacak yüzeye damlatılır. Dönmenin etkisiyle çözelti yüzeyde eşit olarak dağılır. Oksit şeklinde bir çözelti durumunda nemli bir atmosferde hidrojenasyon ve sinterleme işlemleri de yapılarak kaplama elde edilir.

2.4.2.2. Daldırarak kaplama (Dip Coating)



Şekil 2.15. Daldırma yöntemi

Sol-jel daldırma yöntemiyle özellikle float camı gibi pürüzsüz yüzey plakaları saydam oksit tabakalarıyla kaplanabilir. İşlem sıcaklığı olan 500°C 'ye dayanıklı diğer pürüzsüz yüzeyler de kaplama için kullanılabilir. Yüzeyde 1000 nm ye kadar

film kalınlığına ulaşılır. Bu yöntemin temelini alkollü çözeltide kolayca hidroliz olabilen metal bileşiklerinin reaksiyonları oluşturmaktadır.

Yüzeyi kaplanacak olan cam temizleme çözeltileriyle iyi bir şekilde temizlenir, kurutulur, metal bileşikleri içeren çözeltiye daldırılır ve sabit bir hızla nem içeren bir atmosfere çekilir. Çözelti sıvısı filmin bir kısmı cam yüzeyinden akar, diğer kısmı yüzeyde kalır ve çözücülerin buharlaşmasıyla katılaşır. Kaplanmış yüzey daha sonra fırında 400-500 °C' ye ısıtılarak oksit tabakası elde edilir.

Daldırma işlemi sırasında yüzey ve çözelti sıcaklığı sabit tutularak, aynı çözeltiden kullanılarak kaplama kalınlığı, çözelti konsantrasyonu, viskozitesi ayarlanabilir. Ayrıca kaplama kalınlığı numunenin çözeltiden çekilme hızına da bağlıdır. Kaplama kalınlığını etkileyen diğer faktörler çözeltilerin yüzey gerilimi, kaplama banyosu üzerindeki kısmi nem ve buhar basıncıdır. Ayrıca hassas kaplama yapmak için reaksiyon ortamının temizliğine ve hava akımlarına dikkat edilmelidir.

2.4.2.3. Daldırma yönteminin avantajları

Bu yöntemle homojenlikte değişik kaplama kalınlıkları elde edilebilir ve kalınlık kontrolü, çözeltiden çekme hızına bağlı olarak ayarlanabilir. Bu şekilde birçok metal oksit tabakaları birbiri üzerine kaplanabilir. Bu durum geçirgenlik ve yansıtma gibi optik özelliklerin geliştirilmesine olanak sağlar. Bu yöntemin diğer bir avantajı büyük boyutta numuneler kolayca kaplanabilmektedir. Böylece boyutlar büyüdükçe kaplama maliyeti azalmaktadır. Daldırma yöntemi tüp, boru ve çubukların kaplanmasına olanak sağlar. Yöntemin belli başlı dez avantajı, çözeltilerin kaplanmış yüzeyden akış hızını değiştiren belli geometriye uymayan şekiller için elverişli olmamasıdır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Giriş

Bu tez çalışmasında sol-jel yöntemi kullanılarak nikel, bakır, gümüş ve çelik şeritler üzerine $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ süperiletken filmler kaplanmıştır. Film hazırlayabilmek için Şekil 3.1.'deki gibi daldırarak sol-jel sistemi tasarlanmış ve bu sistem kullanılarak $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ kaplı filmler üretilmiştir. Ayrıca kaplanan süperiletken filmlere çeşitli sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulamak için Şekil 3.4.'deki üç zonlu fırın kullanılmış, bu çalışmada üretilen filmlerin x-ışını kırınım analizi, Şekil 3.10.'daki Rigaku D/Max-IIIC difraktometresinde CuK_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) ışınımı kullanılarak yapılmıştır. Direnç ölçümleri için Şekil 3.12.'deki bilgisayar kontrollü kapalı sistem kriyostat ile gerçekleştirilmiştir. Sol-Jel metodu, alttaş (substrate) üzerine kolayca kaplanabilir oluşu ve pürüzlü, pürüzsüz yüzeylere ve geniş yüzeyli alanlara da uygulanabilir olması nedeni ile tercih edilen kaplama tekniklerinden biridir (Guangha, 1991).

3.2. İnce Film Üretim Sistemi

60cm eninde, 120 cm boyunda 1000°C sıcaklıkta çalışan dikey konumlu fırın içine helizoidal direnç telleri yerleştirilmiştir. Hem elektriksel izolasyonu hem de fırının içindeki ısının düzgün dağılması için 8 cm iç çapında seramik tüp helizoidal direnç tellerinin içine yerleştirilmiştir. Numunenin hareketi alüminyum malzemedan üretilen 20 cm çapındaki makaralar tarafından sağlanmaktadır. 5m uzunluğunda 1000 °C sıcaklığa dayanabilen NiCr kantal tel, makaralardan geçirilerek iki ucuna titreşimi önlemek ve dengeyi sağlamak için birer kg ağırlıklar asılmıştır. Fırındaki ısı değişimi, harici K-tipi termoçift kullanılarak, numune hızının ayarlanması ise maksimum 3,2A-30V'a kadar çalışan güç kaynağı kullanılarak elde edilmiştir. Sistemde, numuneyi sarsmamak için DC motor kullanılmıştır.

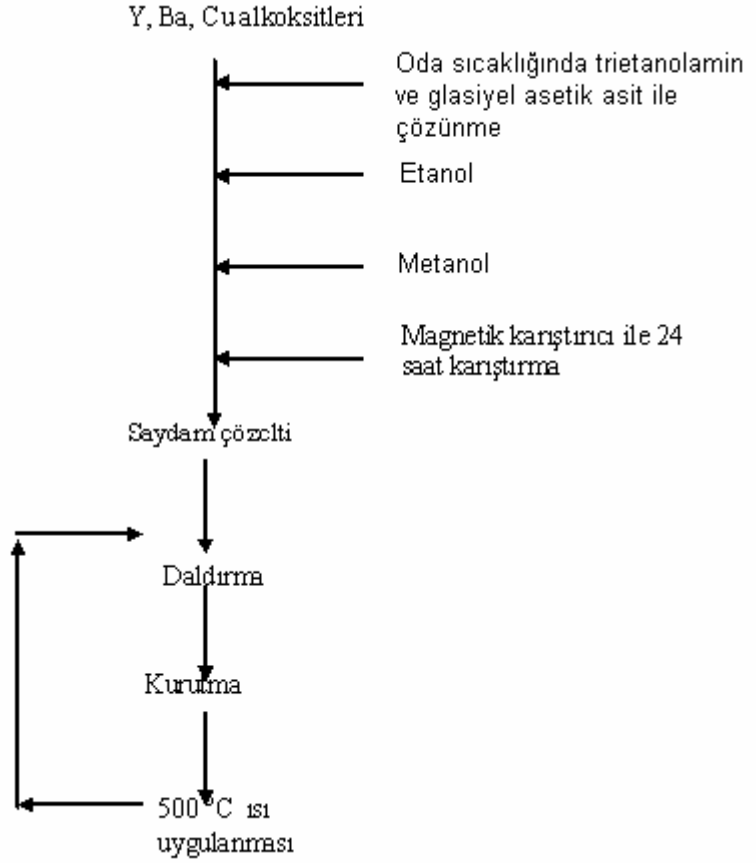


Şekil 3.1. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi

3.3. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Çözeltisinin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında sol-jel yöntemiyle çözeltilerin hazırlanması için hassas terazi, pH metre, ısıtıcıli magnetik karıştırıcı ve bir çeker ocak kullanılmıştır. Hassas terazi ile başlangıç malzemeleri uygun stokiometrik oranlarda tartılmıştır. Isıtıcıli magnetik karıştırıcı kimyasalların uygun çözücü içerisinde çözünmesi için ortalama 24 saat süren bir karıştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve pH metre ile hazırlanan çözeltilerin asitlik ve bazlık değerleri ölçülmüştür.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ çözeltisi, çözelti A, çözelti B ve çözelti C olarak üç farklı şekilde elde edilmiştir. Çözelti A için itriyum asetat, baryum asetat ve bakır asetat; çözelti B için itriyum nitrat, baryum nitrat ve bakır nitrat; çözelti C için, itriyum izopropoksit, baryum 2-etilhekzaonat ve bakır (II) metoksit organometalik bileşikleri kullanılmıştır. Her üç çözelti içinde gerekli kimyasallar Sigma&Aldrich firmasından temin edilmiştir. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşimini elde etmek için, Y, Ba ve Cu elementleri arasında 1:2:3 stokiometrik oranı kullanılmıştır.



Şekil 3.2. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ çözeltisinin hazırlanış şeması

Şekil 3.2.'de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ çözeltisinin hazırlanış şeması görülmektedir. Çözeltileri hazırlarken Y, Ba ve Cu alkoksitleri, glasiyel asetik asit (GAA) ve trietanolamin bazı ile birlikte ayrı ayrı oda sıcaklığında çözülmüş ve çözeltileri seyreltmek için etanol ve metanol alkolleri kullanılmıştır. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırma işleminden sonra açık mavi renkli saydam çözeltiler elde edilmiştir.

3.4. Altlıkların Hazırlanması

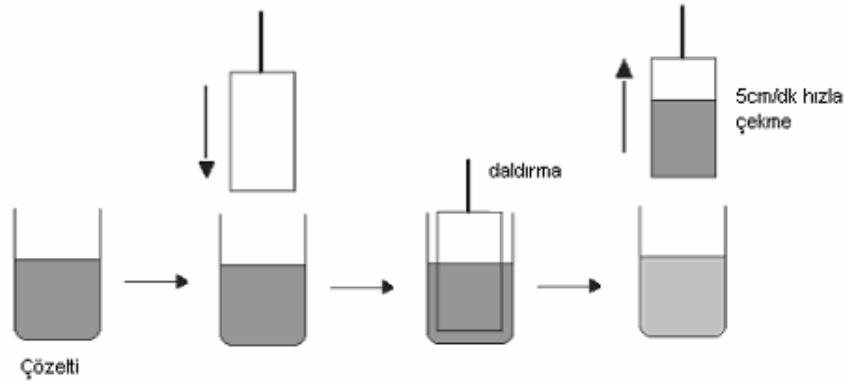
Bu çalışmada altlık (substrate) olarak, nikel, gümüş, bakır ve çelik şeritler kullanılmıştır. Kaplama yapılmadan önce altlıklar asetonla temizlenip, sıcak hava püskürtülerek kurutulmuştur. Altlıklar üzerine herhangi bir ara yüzey (buffer layer) kaplama yapılmamıştır.

Nikel şeritler, 600 derecede birer saat atmosfer ortamında bekletilerek, yüzeyde nikel oksit yapının oluşması sağlanmıştır.

3.5. Film Kaplama İşlemi

Film kaplama işlemi 1000 dereceye kadar ısınabilen şekil 3.4 deki dik fırında gerçekleştirilmiştir. Film kalınlığı başlıca, çözeltinin viskozitesine ve daldırma işlemi sonrasında geri çekme hızına bağlıdır. Bütün filmlerde ortalama 5 cm/dakikalık geri çekme hızı kullanılmıştır. Bütün filmler 15 kez daldırılarak kaplanmıştır.

24 saat oda sıcaklığında karıştıktan sonra elde edilen saydam çözeltiler kullanılarak daldırma işlemi sonucu film kaplı numunelere dik fırında 300 ve 500 derecede birer dakika kurutma işlemi uygulanmıştır. Bu işlem filmlerdeki organiklerin yanması için oldukça önemlidir. Şekil 3.3.'de sol-jel daldırma işlemi görülmektedir.



Şekil 3.3. Sol-jel daldırma işlemi

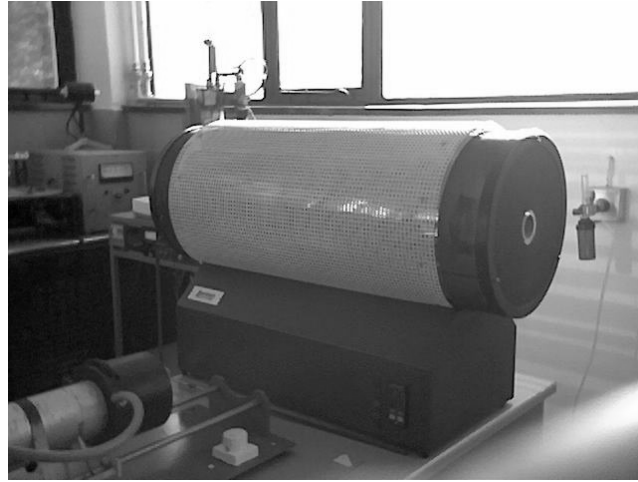
3.6. Tavlama İşlemi

Tavlama işlemi başlangıçta amorf yapıda olan ince filmlerin kristalleşmesi açısından gerekli olan bir adımdır. Tavlama sıcaklığı, süresi ve ortamı filmlerin yapısını çok yakından etkilemektedir.

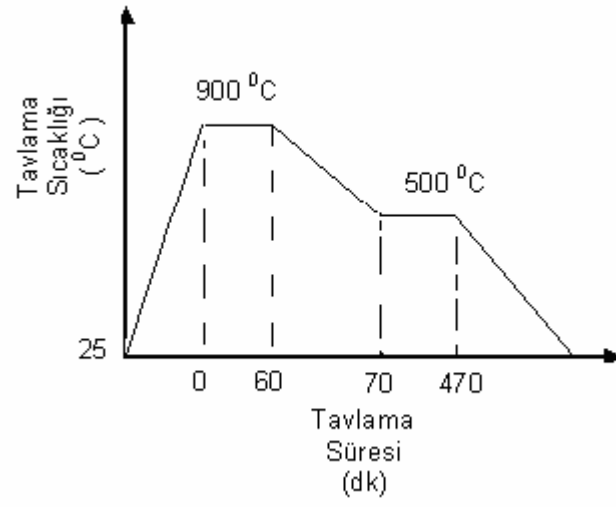
YBCO kaplı filmler 850 °C de 2 saat, 875 °C de 1 saat ve 900 °C de 10, 20 ve

40 dakika olmak üzere toplam beş farklı şekilde tavlandı. Tavlama işlemi tüm filmler için, şu şekilde yapıldı: ilk olarak, ince film numunesi, sıcaklığı programlanabilir olan U şeklindeki tüp fırına yerleştirildi. Fırın, oda sıcaklığından tavlama sıcaklığına 1 saat sürede ısıtıldı. Hava ortamında, istenilen sabit tavlama sıcaklığında belli sürelerle bekletildi. Daha sonra fırın, 1 °C / dak. hızla oksijen ortamında 500 °C ye kadar soğutuldu. Sıcaklık 500 °C’de iken 1 saat sabit sıcaklıkta, oksijen altında bekletildi ve oksijen altında oda sıcaklığına 2 °C / dakika’lık hızla soğutuldu.

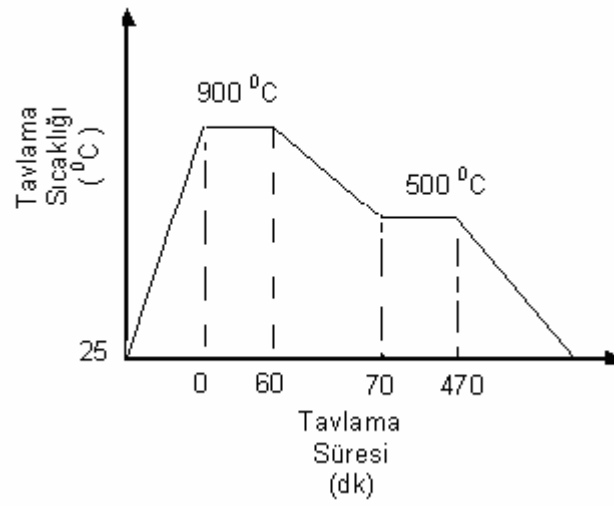
Daldırma işlemi sonucu elde edilen numuneler, Şekil 3.4.’deki fırında 850 ile 900 derece arasında farklı sıcaklıklarda tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tüm tavlama için oda sıcaklığından 850, 875 ve 900 sıcaklıklara kadar atmosfer ortamında ısıl işlem uygulanmış ve oda sıcaklığına soğutulurken numuneler oksijen ortamında tutulmuştur.



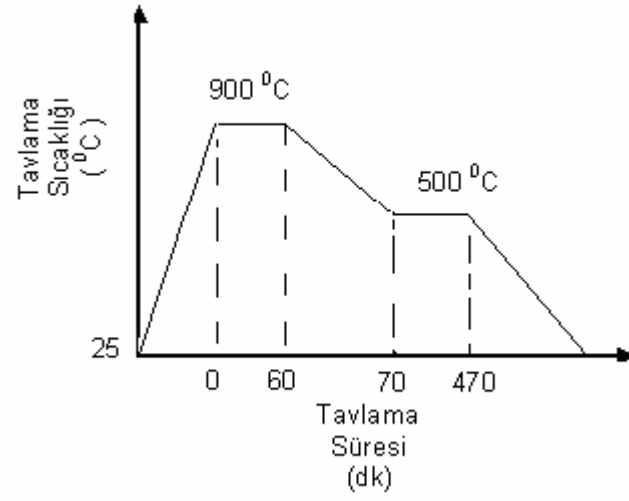
Şekil 3.4. Tavlama işleminde kullanılan fırın



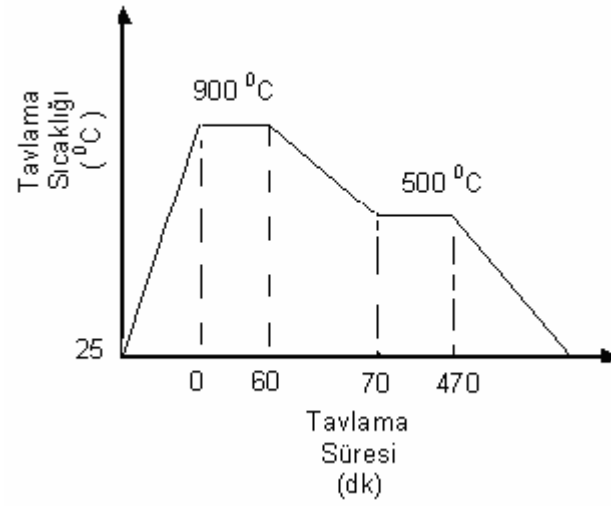
Şekil 3.5. Filmlere uygulanan 900 derecede 10 dakikalık tavlama işlemi



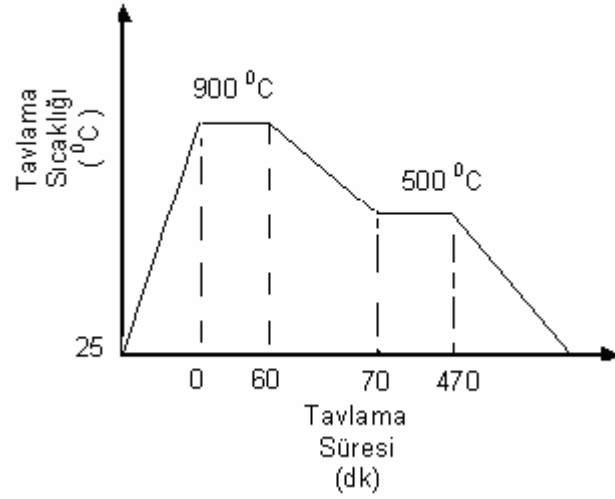
Şekil 3.6. Filmlere uygulanan 900 derecede 20 dakikalık tavlama işlemi



Şekil 3.7. Filmlere uygulanan 900 derecede 40 dakikalık tavlama işlemi



Şekil 3.8. Filmlere uygulanan 875 derecede 1 saatlik tavlama işlemi



Şekil 3.9. Filmlere uygulanan 850 derecede 1 saatlik tavlama işlemi

3.7. X-Işını Kırınımı Ölçümleri

Bu çalışmada üretilen filmlerin x-ışını kırınım analizi, Şekil 3.10.'daki Rigaku D/Max-III C difraktometresinde CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) ışınımı kullanılarak yapıldı. Ölçümler, oda sıcaklığında, $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında $0,02^\circ$ lik adımlarla yapıldı.

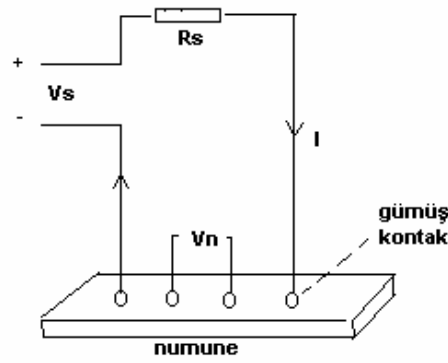


Şekil 3.10. Bilgisayar kontrollü Rigaku D/Max-III C difraktometresi

3.8. Elektriksel Direnç Ölçümleri

Kaplama yapılıp, tavlama işlemi gerçekleştirildikten sonra hazırlanan numunelerin elektriksel dirençlerinin sıcaklığa bağlı olarak davranışlarını incelemeye önce bütün numunelere gümüş pasta ile dört adet kontak yapılmıştır.

Elektriksel direnç ölçümleri, standart dört nokta yöntemiyle Şekil 3.11'deki düzeneğe göre gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11. Dört nokta yöntemi

Devreden geçen akım Ohm kanunundan,

$$I = V_s / R_s \quad (3.1)$$

ile hesaplanır. Burada V_s standart direncin uçları arasındaki gerilim, R_s ise standart dirençtir. Numunenin direnci ise

$$R_n = V_n / I \quad (3.2)$$

formülü ile hesaplanır.

Direnç ölçümleri Şekil 3.12.'deki bilgisayar kontrollü kriyostat ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12. Bilgisayar kontrollü kriyostat

10 Kelvin sıcaklığa kadar soğuyabilen Şekil 3.12'deki kriyostat, sıcaklık kontrolcüsü, bilgisayar, güç kaynağı ve vakum pompası olmak üzere toplam dört düzenekten oluşmaktadır. Kapalı sistem olan bu kriyostatda, soğutma işlemine geçilmeden önce numunenin bulunduğu kapalı sistemin havası vakum pompası ile boşaltılır. Vakum işleminden sonra helyum soğutma sistemi çalıştırılır ve numunenin bulunduğu ortam dakikada 1 Kelvin sıcaklıkla soğumaya başlar. Soğutma işlemi başlatıldıktan sonra diğer sistemler açılır ve bilgisayara bağlı olarak direnç ölçme programı başlatılır. Bu işlem her bir numune için yaklaşık 4 saat sürmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Giriş

Süperiletken ince filmlerde istenen en önemli özellikler, yüksek kritik sıcaklık, yüksek kritik akım yoğunluğu, düşük yüzey direnci ve en önemlisi de yüzey düzgünlüğüdür. Bu özelliklere sahip filmlerin üretilmesi için çok çalışılmaktadır.

Bu tez çalışmasında sol-jel yöntemiyle nikel, bakır, gümüş, çelik ve nikel oksit altlıklar üzerine kaplanan filmlerin x-ışını kırınım analizi ve sıcaklık-direnç ilişkileri incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılmıştır.

4.2. Optimum Tavlama Sıcaklığının Belirlenmesi

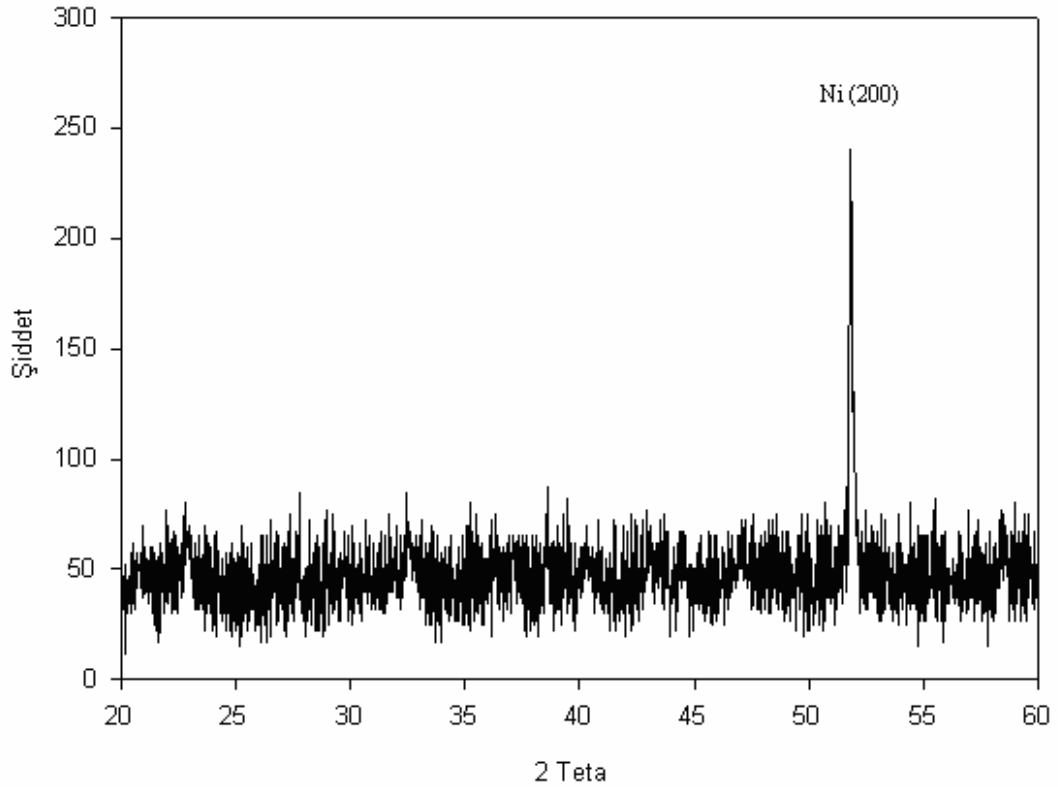
YBCO kaplı filmler 850 °C de 2 saat, 875 °C de 1 saat ve 900 °C de 10, 20 ve 40 dakika olmak üzere toplam beş farklı şekilde tavlandı. Tavlama işlemleri sadece çözelti A, çözelti B ve çözelti C ile hazırlanan nikel oksit altlık üzerine kaplı filmlerde gerçekleştirilmiştir. Gümüş üzerine kaplı filmler, tavlama işlemine geçildiğinde 600 dereceden itibaren deformasyona uğramışlar ve alttaşa düfuz etmişlerdir. Bu yüzden bu tür filmlerde tavlama işlemi gerçekleştirilememiş ve diğer ölçümler alınmamıştır. Bakır kaplı filmlerde ise bakırın sıcaklığa bağlı olarak çok çabuk oksitlenmesi ile birlikte filmlerde oluşan oksitlenme ve deformasyon nedeniyle bu tür altlıklarda da YBCO filmler hazırlanamamıştır.

Alttaş olarak kullanılan paslanmaz çeliklerde ise yüksek sıcaklıklara kadar tavlama işlemi gerçekleştirilebildiği halde yine $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ filmler elde edilememiştir. Tavlama işleminden sonra çelik üzerine kaplanmış filmlerin elektriksel dirençleri ortalama 50 Mega Ohm gibi çok yüksek bir değer çıkmıştır. Gerçekte YBCO filmler oda sıcaklığında metalik davranış gösterdikleri için elektriksel dirençleri birkaç Ohm mertebesinde dir.

Bununla birlikte nikel oksit üzerine kaplı filmlerin tavlama işleminden sonra oda sıcaklığında basitçe multimetre ile yapılan direnç ölçümleri sonuçlarına göre 850 ile 875 °C de tavlanan filmlerin birkaç kOhm mertebesinde olduğu görülmüştür. 900 derecede tavlanan filmlerin ise daha düşük direnç göstermeleri nedeni ile sadece bu sıcaklıkta hazırlanan numunelerin x-ışınları ve sıcaklık-direnç ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

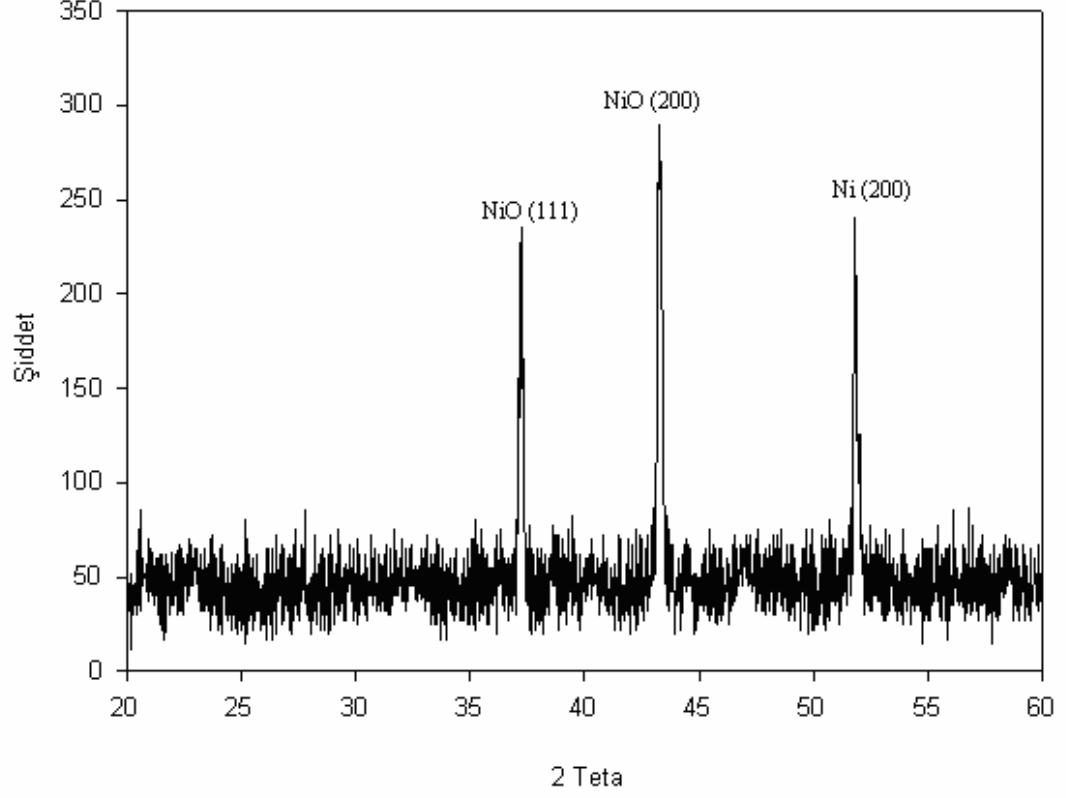
4.3. X-ışınları Analizi Sonuçları

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan çözelti A, çözelti B ve çözelti C ile kaplanan numuneler arasında YBCO filmlere ait pikler sadece çözelti C ile hazırlanan ve nikel oksit üzerine kaplanan filmlerde görülmüştür. Nikel oksit tabakası ve kaplama işlemi gerçekleştirilmeden önce nikel şeritlerin x-ışınları alınmıştır.



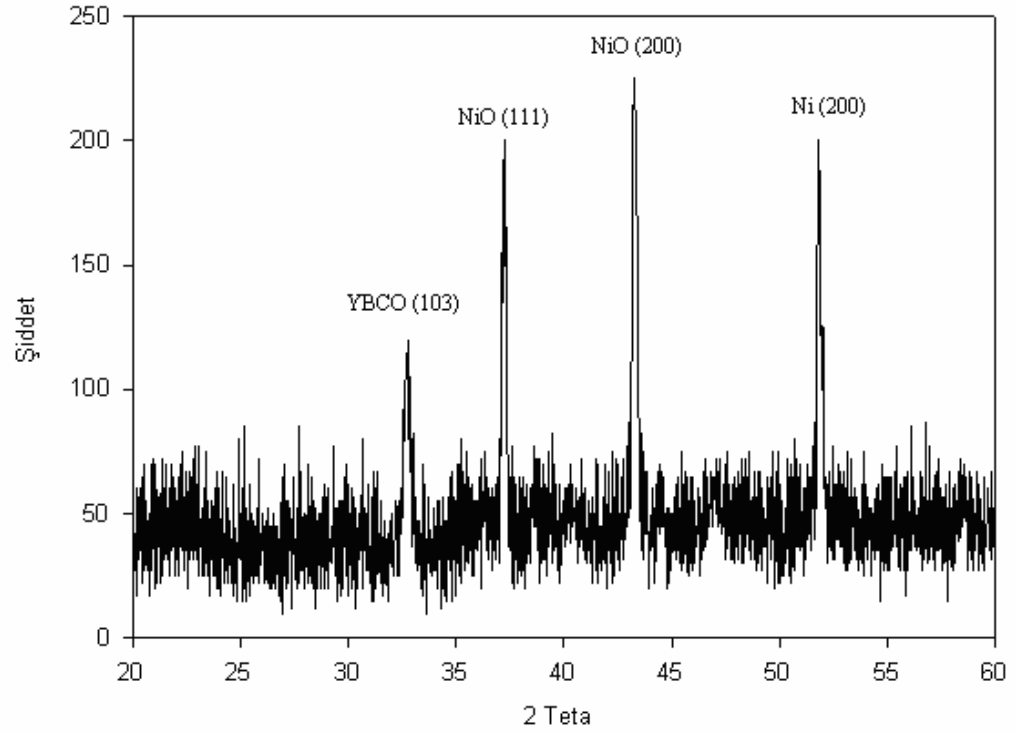
Şekil 4.1. Nikel şeritlere ait x-ışını grafiği

Şekil 4.1., Nikel şeritlerin kaplanmadan önce çekilmiş x-ışınları grafiğini göstermektedir.



Şekil 4.2. Nikel oksit şeritlere ait x-ışını grafiği

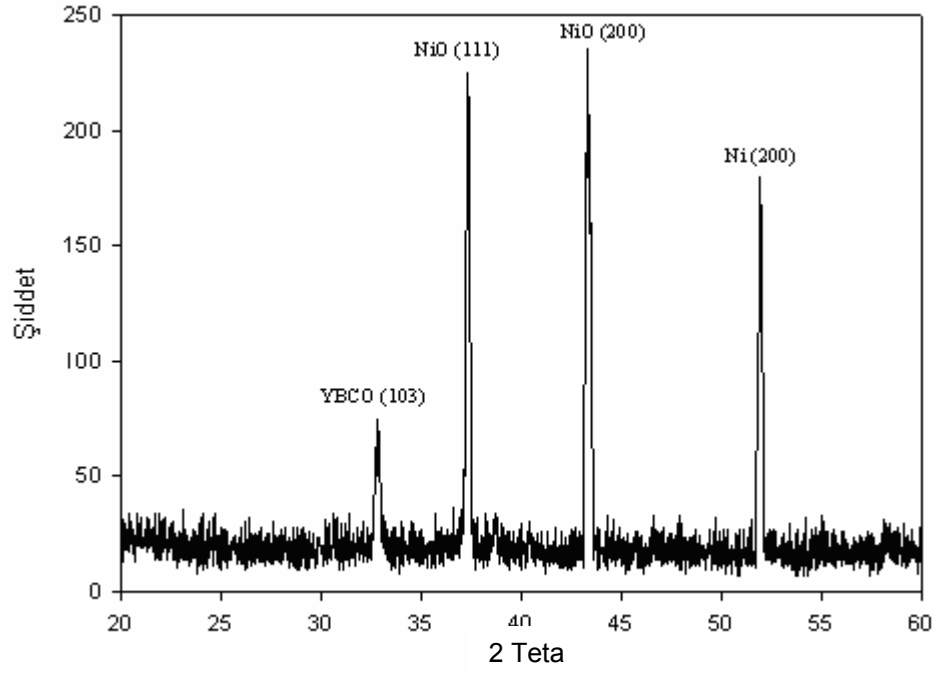
Şekil 4.2., nikel şeritlerin 600 derecede 1 saat atmosfer altında bekletilmesi ile oluşan nikel oksit tabakasına ait x-ışınları grafiğini göstermektedir.



Şekil 4.3. Çözelti A ile hazırlanan filmlerin x-ışınları grafiği

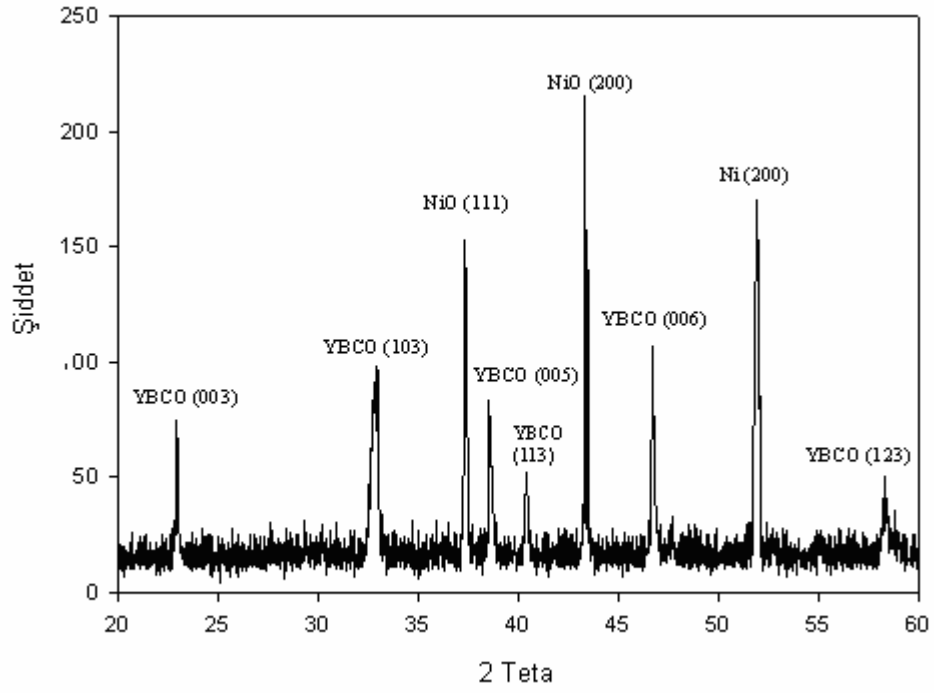
Başlangıç malzemesi olarak asetatlı kimyasalların kullanıldığı çözelti A' ya ait x-ışınları sonuçları şekil 4.3.' de verilmiştir.

Bu grafiğe göre YBCO filmlere ait sadece (103) piki görülmektedir. Diğer pikler ise nikel ve nikel oksit pikleridir. Bu çözelti ile hazırlanan filmlerde, YBCO malzemesine ait başka pikler görülmemektedir, buradan da YBCO filmlerin henüz kristalleşmediği anlaşılmaktadır.



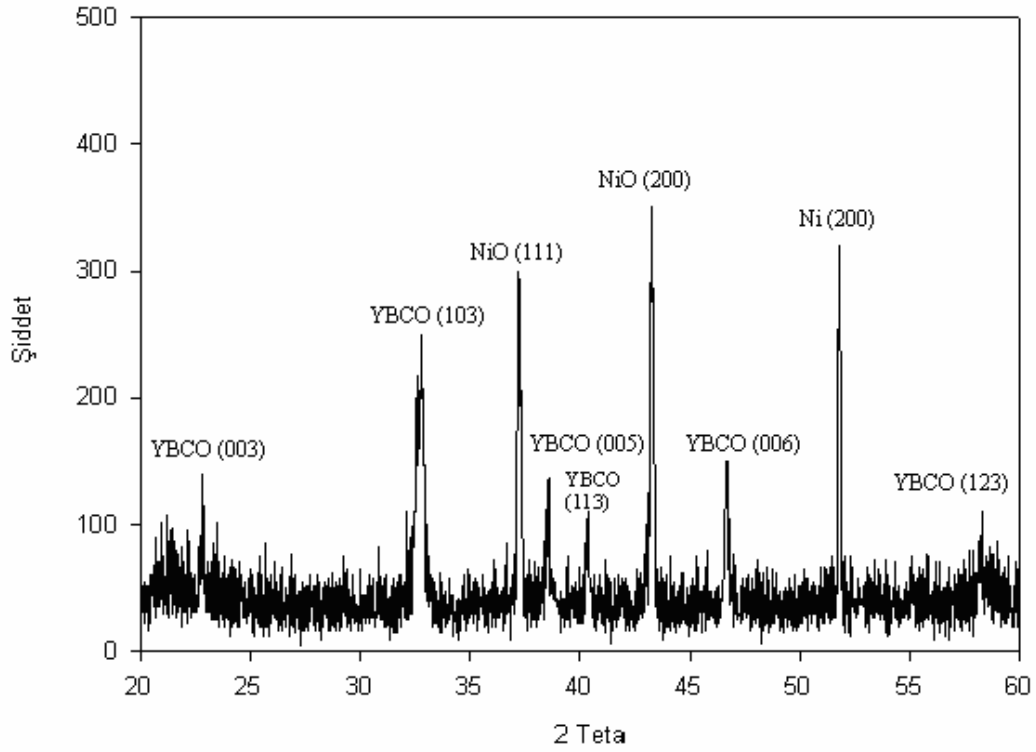
Şekil 4.4. Çözelti B ile hazırlanan filmlerin x-ışınları grafiği

Şekil 4.4.' de, başlangıç malzemesi olarak nitratlı kimyasalların kullanıldığı çözelti B ile hazırlanan filmlerin x-ışınları sonuçlarına bakıldığında, şekil 4.3.' deki benzer bir durum görülmektedir. Yine YBCO' de ait küçük şiddetli bir pik görülmektedir ve diğer pikler henüz oluşmamıştır.



Şekil 4.5. Çözelti C ile hazırlanan 900 °C de 10 dakika bekletilen filmlerin x-ışınları grafiği

Şekil 4.5.' deki, İtiryum izopropoksit, baryum 2-etilhekzaonat ve bakır (II) metoksit organometalik bileşiklerin kullanıldığı çözelti C ile hazırlanan filmlere ait x-ışınları grafiğine bakıldığında ise, (103) piki dışında YBCO filmlere ait başka piklerinde oluştuğu görülmektedir.



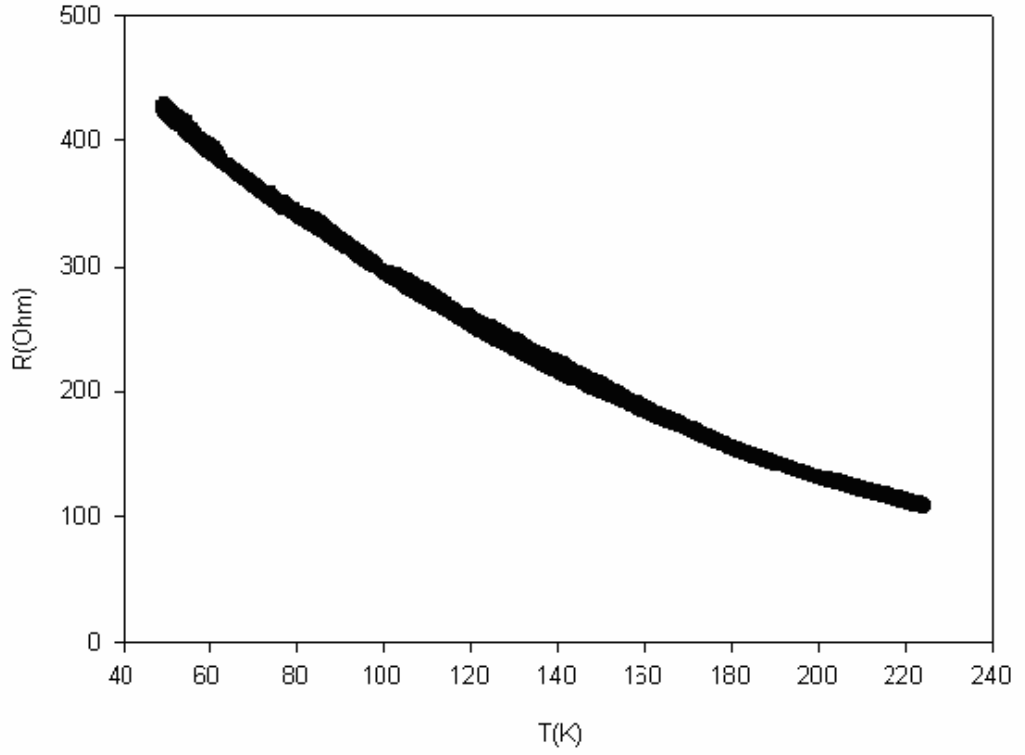
Şekil4.6. Çözelti C ile hazırlanan 900 °C de 40 dakika bekletilen filmlerin x-ışınları grafiği

Çözelti C ile hazırlanıp, 900 derecede 40 dakika bekletilen numunelere ait x-ışınları grafiğine bakıldığında pik şiddetlerinde artma olduğu görülmektedir. Bu durum tavlama sıcaklığının ve süresinin filmlerin kristal yapıları üzerinde ne kadar çok etkili olduğunu göstermektedir.

4.4. Direnç Ölçümleri Sonuçları

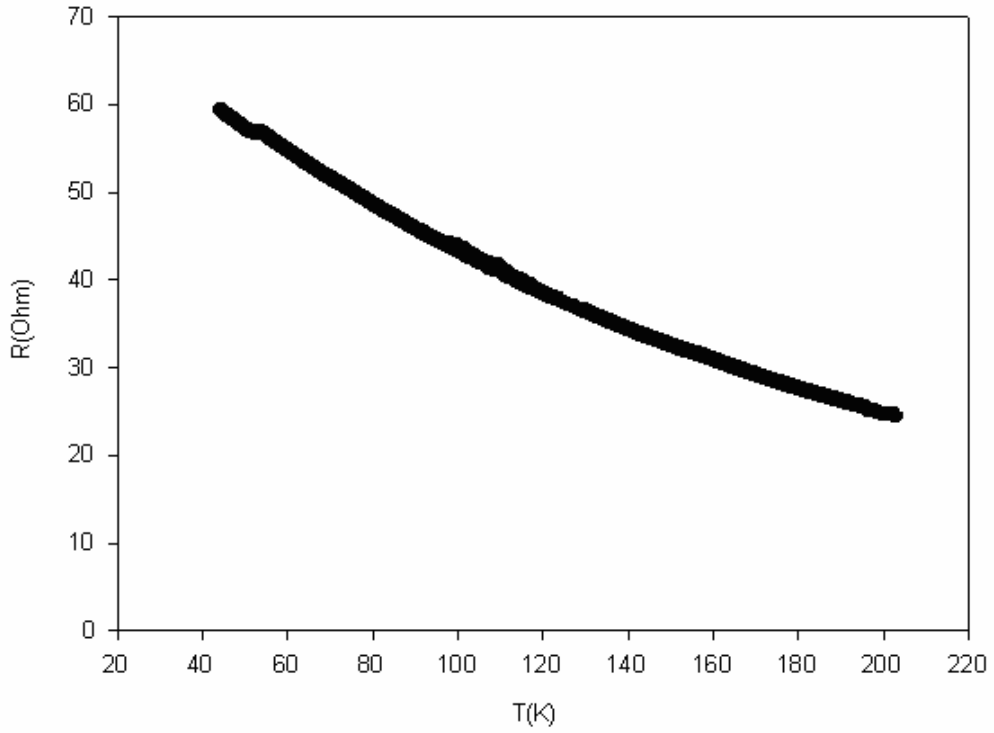
Direnç ölçümleri Şekil 3.12.' de ki kapalı kriyostat ile gerçekleştirildi. Kullanılan kriyostatın vakum alınma probleminden dolayı bütün ölçümler 30 ile 45 kelvin sıcaklıklarına kadar gerçekleştirildi. Bu sıcaklıkların altına kadar soğutma işlemi gerçekleştirilemedi.

Direnç ölçümleri sonuçlarına göre sadece çözelti C ile hazırlanan filmlerde kritik sıcaklık (T_k) gözlenmiştir. Daha önce belirtmiş olduğumuz gibi nikel oksit dışındaki diğer altlıklar üzerine kaplanan filmlerin tavlama işlemlerinde oluşan problemlerden ve oda sıcaklığındaki çok yüksek dirençlerinden dolayı bu tür numunelerin düşük sıcaklıkta dirençlerine bakılmamıştır.



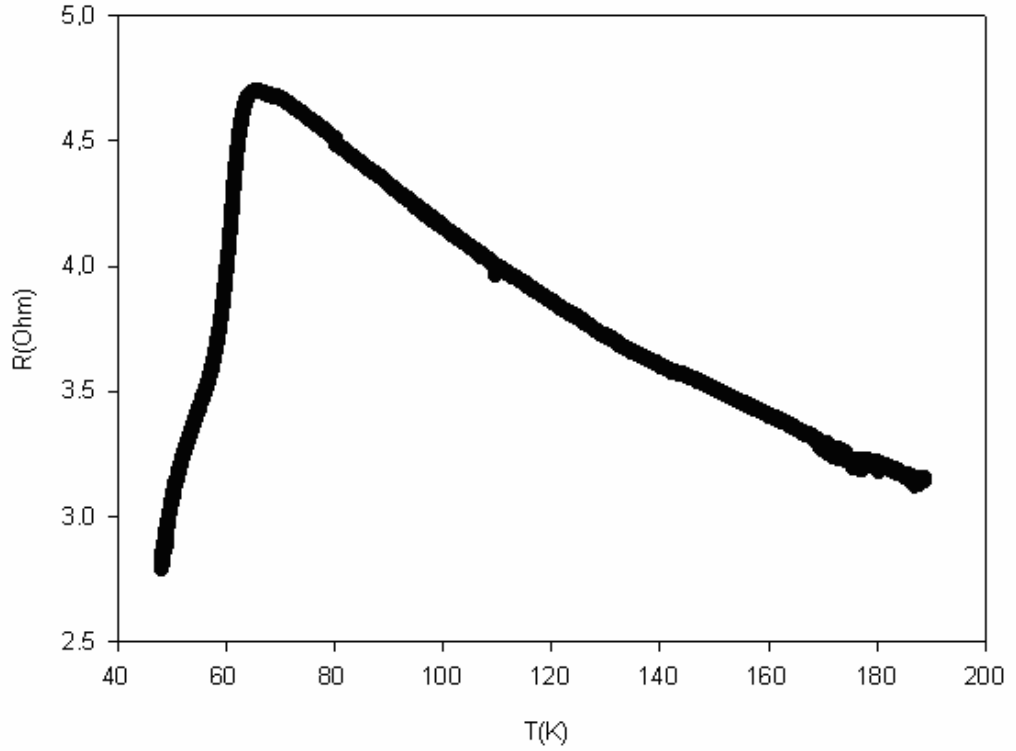
Şekil 4.7. Çözelti A ile nikel oksit üzerine kaplı filmlerin direnç ölçümleri sonuçları

Tümü asetatlı kimyasallarla hazırlanmış çözelti A ile nikel oksit üzerine kaplı filmlerin sıcaklık-direnç ilişkilerine bakıldığında filmlerin yarı iletken davranış gösterdikleri görülmektedir. Bu durum çözelti oluştuktan sonra itriyum, baryum ve bakır elementlerinin stokiometrik oranları ile ilgilidir. Gerçekte olması gereken 1:2:3 oranı tam oluşmadığından filmler yarıiletken gibi farklı bir yapıda oluşmuşlardır.



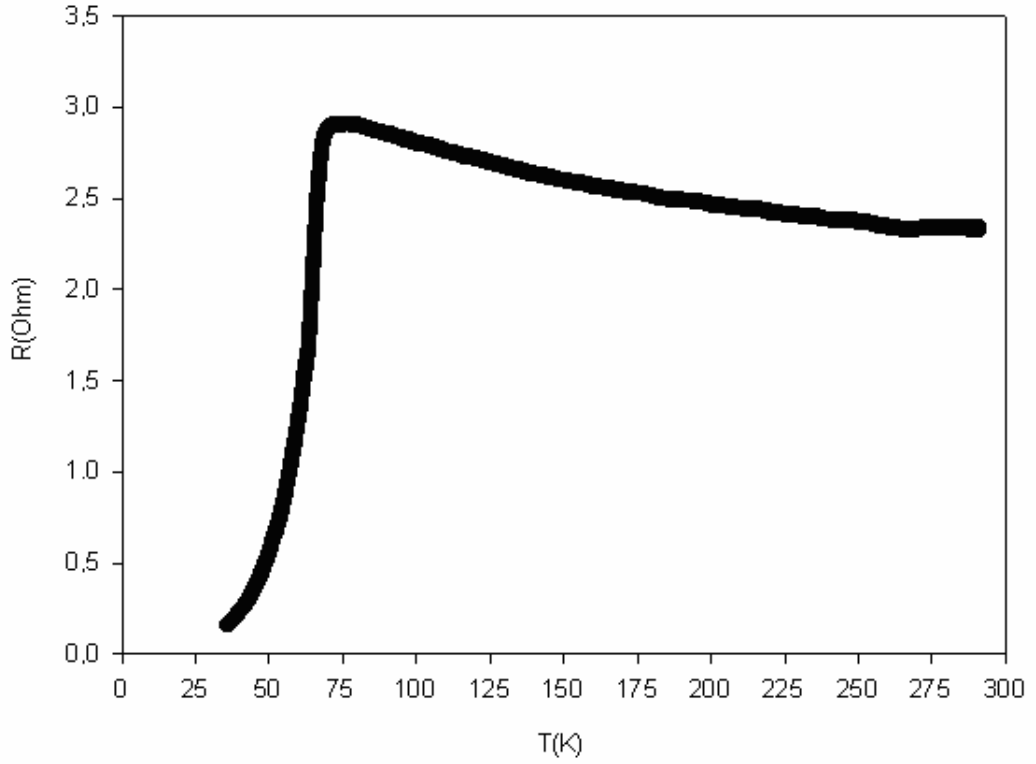
Şekil 4.8. Çözelti B ile nikel oksit üzerine kaplı filmlerin direnç ölçümleri sonuçları

Tümü nitratl kimyasallarla hazırlanmış çözelti B ile nikel oksit üzerine kaplı filmlerin sıcaklık-direnç ilişkilerine bakıldığında ise filmlerin çözelti A ile hazırlanan filmlerde olduğu gibi yine yarıiletken davranış gösterdikleri görülmektedir.



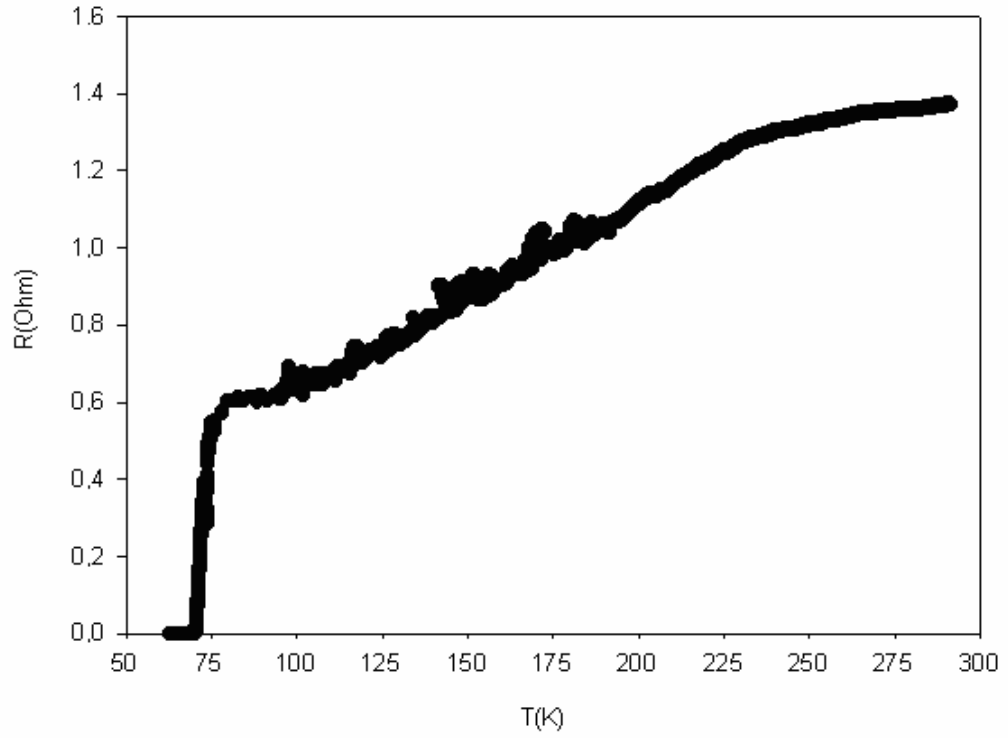
Şekil 4.9. Çözelti C ile nikel oksit üzerine kaplı 900 derecede 10 dakika bekletilmiş filmlerin sıcaklık-direnç ilişkisi

Çözelti C ile nikel oksit üzerine kaplı 900 derecede 10 dakika bekletilmiş filmlerin sıcaklık-direnç ilişkilerine bakıldığında direncin birkaç Ohm mertebesinde olduğu görülmektedir. Bu filmlerde 65 Kelvin de dirençte ani düşüş gözlenmiştir. 65 Kelvin'e kadar olan sıcaklık bölgesinde filmler yarıiletken özellik göstermektedirler. 65 ile 48 Kelvin arasında dirençte belli bir düşüş gerçekleşmiştir. Fakat direnç sıfır olmamıştır. Bu durum kristal yapının henüz tam oluşmamasından ve yapı içerisindeki oksijen eksikliklerinden kaynaklanabilir.



Şekil 4.10. Çözelti C ile nikel oksit üzerine kaplı 900 derecede 20 dakika bekletilmiş filmlerin sıcaklık-direnç ilişkisi

Çözelti C ile nikel oksit üzerine kaplı 900 derecede 20 dakika bekletilmiş filmlerin sıcaklık-direnç ilişkilerine bakıldığında ise direncin yine birkaç Ohm mertebesinde olduğu görülmektedir. Ayrıca 900 derecede 10 dakika tavllanmış numunelerin sıcaklık-direnç ilişkileri ile karşılaştırıldığında dirençte düşüş gözlenmiştir. Yine yarıiletkenlik özellik mevcuttur fakat bu özellikte de belli bir azalma görülmektedir. Bu filmlerde 71 Kelvin de dirençte ani düşüş gözlenmiştir. 71 ile 36 Kelvin arasında dirençte belli bir düşüş gerçekleşmiştir. Fakat direnç yine sıfır olmamıştır.



Şekil 4.11. Çözelti C ile nikel oksit üzerine kaplı 900 derecede 40 dakika bekletilmiş filmlerin sıcaklık-direnç ilişkisi

Tavlama süresi 40 dakikaya çıkarıldığında, 76 Kelvin de ani düşüş gözlenmiş ve 70 Kelvin de filmler süperiletkenlik faza geçmişlerdir. Şekilde görüldüğü gibi numuneler geçiş sıcaklığına kadar metalik davranış sergilemektedirler.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında sol-jel yöntemiyle YBCO filmler üretilmiştir. Üretilen filmlerin, x-ışınları analizi çalışmaları ve düşük sıcaklıkta elektriksel direnç ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Genel olarak bir süperiletken numune hazırlanırken, öncelikle kullanılan malzemelerin çok saf olmasına (%99, 9999) dikkat edilmelidir; tartı işlemi çok duyarlı ve çok dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Kullanılan malzemeler neme karşı duyarlı ise kapalı bir kaptaki muhafaza edilmelidir.

Bu çalışmalar ve elde edilen sonuçlar ışığında,

- Başlangıç malzemesi olarak asetatlı ve nitratlı ön başlatıcılar kullanıldığında elde edilen filmlerin süperiletken özellikte olmadığı gözlenmiştir. Buradan da görülmektedir ki bu yöntemle çözelti hazırlarken başlangıç malzemesine dikkat etmek gerekir. Uygun kimyasallar kullanılmadığı takdirde istenilen stokiometrik oran elde edilemeyebilir ve yarıiletken gibi beklenmeyen fazlar oluşabilir. Sol-jel yönteminde başlangıç malzemesi seçimi oldukça önemlidir (Mutlu ve ark. 2002).
- Bakır, gümüş ve çelik gibi diğer altlıklar üzerine kaplanan filmlerde süperiletken filmler elde edilememiştir. Bakır sıcaklık arttıkça hızlı bir şekilde oksitlenmektedir ve belli bir sıcaklıktan sonra oksijen bakırın iç bölgelerine nüfuz ederek yapısını tamamen bozmaktadır. Gümüş de 600 derece gibi bir sıcaklığa gelindiğinde büzölmelere uğramaktadır ve filmlerin bozulmasına neden olmaktadır. Paslanmaz çeliklerde ise 900 derece gibi yüksek sıcaklıklarda tavlama işlemi gerçekleştirilebildiği halde yine YBCO filmler üretilmemiştir. Bu durum literatürdeki daha

önceki çalışmalarla uyumludur. Narumi ve arkadaşları 1990 yılında çelik üzerine herhangi bir ara yüzey (buffer layer) kullanılmadan kaplanmış oldukları YBCO filmlerin süperiletken özellik göstermediğini ve elektriksel dirençlerinin oldukça yüksek olduğunu gözlemişlerdir. Bu durum çeliğin kristal yapısı ile ilgilidir. YBCO filmlerin üretilmesinde alltaş olarak kullanılan malzemelerin örgü parametreleri oldukça önemlidir. Bununla birlikte nikel, YBCO filmler için oldukça iyi bir alltaştır. Çünkü örgü parametreleri ile birlikte genleşme katsayıları gibi bir çok fiziksel özellikleri bu tür filmler için uygunluk göstermektedir.

- Çözelti C ile hazırlanan ve nikel oksit üzerine kaplanan filmlerin 900 derecedeki tavlama süreleri arttıkça oda sıcaklığındaki elektriksel dirençlerinin düştüğü görülmüştür. 900 derecede 10 dakika süre ile tavlanan filmlerin dirençleri 65 Kelvin de aniden düşmüştür, fakat direnç 48 Kelvin e kadar soğutma işlemine rağmen sıfır olmamıştır. 900 derecede 20 dakika süre ile tavlanan filmlerin dirençleri ise 71 Kelvin de aniden düşmüştür ve 36 Kelvin e kadar direnç düşmeye devam ettiği halde sıfır olmamıştır. Yine 900 derecede 40 dakika süre ile tavlanan filmlerin dirençleri 76 Kelvin de aniden düşmüştür ve direnç 70 Kelvin de sıfır olmuş ve süperiletken faza geçilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi tavlama süresi arttıkça numunelerin yapıları daha düzenli hale gelmekte ve aniden düşüş sıcaklığı artmaktadır. YBCO filmlerin süperiletkenliğe geçiş sıcaklıkları ortalama 92 Kelvin dir. Bizim elde ettiğimiz sonuçlara göre YBCO filmler 70 Kelvin de süperiletken olmaktadır. Bu durum literatür ile pek uyumlu değildir. Bunun nedeni sayfa 21 de belirtilen YBCO filmlerin kritik sıcaklıklarının oksijene bağlı olarak değişmeye uğramalarından olabilir. Oksijen eksikliği kritik sıcaklığı çok yakından etkilemektedir (Beyres, Shaw, 1989).
- Çözelti A ve çözelti B ile hazırlanan numunelerin x-ışınları sonuçlarına bakıldığında YBCO filmlerin kristal yapılarının oluşmadığı görülmektedir. Bununla birlikte çözelti C ile hazırlanan filmlerin x-ışınları analizi sonuçlarına göre YBCO filmlerin kristal yapılarının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca tavlama süresi arttıkça pik şiddetlerinin artışı ile kristal yapının daha

iyi hale geldiği görülmektedir. Tavlama sıcaklığı ve süresi malzemelerin amorf yapıdan kristal yapıya geçişi açısından oldukça önemli bir etkidir.

- Tüm bunlarla birlikte çözelti hazırlarken kullanılan cihazların hassasiyeti ve başlangıç malzemelerin saflık dereceleri oldukça önemlidir. Kullanılan terazilerin düzgün çalışmaması ve yanlış ölçmesi sonucunda yine istenilen 1:2:3 stokiyometrik oranı elde edilemeyebilir. Ayrıca düşük saflıklı kimyasalların kullanılmasının da bu orana etkisinin olacağı göz ardı edilmemelidir.

5.2. Öneriler

Yaklaşık 1 yıl süren deneysel çalışmalarımız doğrultusunda elde ettiğimiz sonuçlar ve deneyimler göz önünde bulundurularak bu konu ile ilgili gelecekteki çalışmalarla ilgili sunacağımız önerileri kısaca şu başlıklarla sıralayabiliriz:

1. Daha farklı kimyasallar denenerak çözelti C dışında başka uyum çözeltiler hazırlanabilir.
2. Bakır gibi altlıkların oksijen ortamından etkilenmelerinden dolayı, bu tür altlık üzerine kaplı filmler atmosfer ortamı dışında, argon veya azot gazı gibi farklı ortamlarda tavlanaabilir. Bu şekilde bakırın oksitlenmesi önlenabilir.
3. Paslanmaz çelik de, daha önce belirttiğimiz gibi örgü parametrelerinin YBCO filmler için uygunluk göstermemesi nedeniyle bu tür filmlerde başarıya ulaşılmamıştır. Paslanmaz çelik üzerine YBCO'ya uygun ara katman (buffer layer) dediğimiz ince filmler kaplanabilir. Bu şekilde üretilen altlık üzerine YBCO filmler denenebilir.
4. Bu çalışmada kullanılan nikel şeritlere sadece 600 derecede oksitlenme işlemi uygulanmıştır. Nikel şeritlere, kaplama yapılmadan önce argon gazı altında 1000 derece gibi yüksek sıcaklıklarda tekrar kristalleşme gerçekleşmesi ve pik şiddetlerinin artması için ısıl işlem uygulanabilir. Yüksek sıcaklıkta argon gazında bekletilen ve kristal yapısı daha düzenli hale geçen nikel şeritler, isteğe bağlı olarak yine 500-600 °C gibi daha

düşük sıcaklıklarda oksitlenebilir veya ara katman olarak çeşitli ince filmler kaplanabilir.

5. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ malzemesi uygun stokiyometrik oran kullanılarak farklı toprak metalleri ile katkılandırılabilir ve bu katkılandırmanın kritik sıcaklığa ve diğer fiziksel davranışlara etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- AKIN, Y., 2003. Engineered oxide thin films as 100% lattice match buffer layers for YBCO coated conductors, *Solid-State Electronics*, 47 : 2171–2175.
- ARAKI, T., 2002. Dip-coated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film by metalorganic deposition using trifluoroacetate, *Physica C*, 821–824.
- ASLANOGLU, Z., 2003. Influence of the low oxygen partial pressures on thick YBCO coated conductor by sol–gel process, *Physica C*, 384 : 501–506
- BEYERS, R., and SHAW, T. M., 1989. The Structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and its Derivatives, *Solid State Physics*, 135s.
- BUBENDORFER, A. J., 2004. High temperature superconductor films and devices for the microwave communication industry, *Current Applied Physics*, 4 : 284–287.
- CELİK, E., 2002. Texturing influence of process parameters in sol- gel Tb_2O_3 buffer layers on Ni tapes for YBCO coated conductors *Materials Science and Engineering B*, 96 : 300-306.
- CELİK, E., 2004. Growth of Nd_2O_3 buffer layers on Ni tapes by reel-to-reel sol–gel process for YBCO coated conductors *Materials Science and Engineering B*, 106 : 1–5.
- CELİK, H., MUTLU, İ. H., and HASÇİÇEK, Y. S., 2000. *IEEE Transaction on Applied Superconductivity*, 1162s.
- FORD, P. J., and SAUNDRES, G. A., 1997. High-Temperature superconductivity- Ten Years On *Contemporary Physics*, 38 : 63-81.
- FUJIMOTO, E., 2002. Fabrication of YBaCuO/CeO_2 multilayer structure for via structure and YBaCuO wiring *Physica C*, 612–615.
- GINZBURG, L., and LANDAU, L., 1950. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 20: 1064.
- GINZBURG, V. L., 2004. *Superconductivity*, World Scientific Publishing Company, 105s.
- GÖRÜR, O., 2001. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Süperiletken İnce Filmlerin Üretimi, Bazı Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.
- GUANGHA, Y. I., and SAYER, M., 1991. Sol-Gel Processing of Complex Oxide Films. *Ceramic Bulletin*, 7s.
- KONDO, R., 2003. Magnetic relaxation in Y–Ba–Cu–O thin films, *Physica C*, 718s.
- LIANL, J., 2003. Structural characterization of epitaxial YBCO thin films prepared by a fluorine-free sol–gel method for coated conductors *Supercond. Sci. Technol.*, 16 : 838–844
- MARGUILLIER, D., 2002. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ tapes prepared by sol–gel deposition techniques: microstructure and structural characterizations *Physica C*, 715s.
- MOURACHKINE, A., 2004. *Room-Temperature Superconductivity*, Cambridge International Science Publishing, 326s.
- MUTLU, İ. H., 2002. YBCO Coated conductor Development By Continuous Sol-Gel Process, *American Institute of Physics*, 48s.
- MUTLU, İ. H., ÇELİK, H., RAMAZANOĞLU, E., AKIN, M. K. ve HASÇİÇEK, Y. S., 2000. *IEEE Transaction on Applied superconductivity*, 1154s.

- ONABE, O., 2002. Preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting tape formed on silver substrate by chemical vapor deposition technique *Physica C*, 907–910.
- ONNES, H.K., 1911. Superconductivity and Magnetism, Comm.Phys. Lab. Univ. Leiden.
- ROSE-INNES, A. C., and RHODERICK, E. H., 1978. Introduction to Superconductivity, Pergamon Pres, Manchester.
- SAKKA, S., 1984. Formation of sheets, and Coating Films From Alkoxide Solutions, *J.Non-Crystalline Solids*, 63 : 223-235.
- SHI, D., 2002, Deposition and interface structures of YBCO thin films via a non-fluorine sol–gel route *Physica C*, 371: 97–103.
- SIEGAL, M. P. 2002. All solution-chemistry approach for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors *Applied Physics Letters* volume, 15s.
- TAKECHI, A., 2003. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films on oxide buffer layer with perovskite structure prepared by metal-organic deposition method *Physica C*, 899s.
- TOKIWA, Y., and ISAWA, K., 1993. *Physica C* 216, s185.
- YAN, G., 2003. New metal organic deposition method using trifluoroacetate for fabrication on YBCO thick film on metal tape *Physica C*, 913–916.
- YAO, H., 2003. Fluorine-free sol gel deposition of epitaxial YBCO thin films for coated conductors *Physica C*, 941–945.
- ZHAO, B., 2003. Effect of precursor stoichiometry on the superconducting properties of fluorine-free sol–gel YBCO thin films *Physica C*, 348–352.

ÖZGEÇMİŞ

23 Ekim 1978 tarihinde Şanlıurfa'da doğdu. İlk eğitimini Şanlıurfa'da, orta ve lise eğitimini Manavgat'da tamamladı. 2002 yılının Haziran ayında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. Yüksek lisans çalışmalarına Harran Üniversitesi Fizik Bölümünde devam etmektedir.

ÖZET

Bu çalışmada, süperiletken bileşik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 'nin kristal yapı, direnç özellikleri incelendi. Bu yolla elde edilen filmler homojen yapıdadırlar. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ filmler itrium, baryum ve bakır organometalik bileşikler kullanılarak elde edilen farklı çözeltilerle elde edildi. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ süperiletken filmler, bakır, gümüş, çelik, nikel ve nikel oksit alttaşılar üzerine sol-jel yöntemiyle kaplandı.

SUMMARY

In this work, crystal structure, and resistivity properties of superconducting compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ were examined. The films produced in this manner were homogeneous. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films were prepared using solutions of various Y, Ba, and Cu precursor organometallic compounds. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor films were fabricated on Ni, Ag, Stainles steel, Cu and NiO substrates by the sol-gel method using metal alkoxides.