

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

**ULTRASONİK SPREYLEME VE TERMAL BUHARLAŞTIRMA
YÖNTEMLERİ KULLANILARAK MgB_2 SÜPERİLETKEN
İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Zehra Deniz YAKINCI

**Doktora Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Prof.Dr.Yıldırım AYDOĞDU**

TEMMUZ 2010

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

**ULTRASONİK SPREYLEME VE TERMAL BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ
KULLANILARAK MgB_2 SÜPERİLETKEN İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Zehra Deniz YAKINCI
(07214201)**

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Katıhal

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Yıldırım AYDOĞDU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 30 Haziran 2010

TEMMUZ 2010

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASONİK SPREYLEME VE TERMAL BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ
KULLANILARAK MgB_2 SÜPERİLETKEN İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ
ZEHRA DENİZ YAKINCI
(07214201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30 Haziran 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Temmuz 2010

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Yıldırım AYDOĞDU (Fırat Üniversitesi)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ekrem YANMAZ (K.T.Ü)

Doç. Dr. Mehmet Ali AKSAN (İnönü Üniversitesi)

Doç. Dr. Sefa KAZANÇ (Fırat Üniversitesi)

Yrd. Doç. Dr. Ş. Nevin BALO (Fırat Üniversitesi)

TEMMUZ 2010

ÖNSÖZ

Süperiletkenlik teknolojisindeki gelişmeler sayesinde, enerji kayıplarının azaltılması ya da yok edilmesi konusunda önemli mesafeler alınmıştır. Öyle ki, süperiletken kabloların, süperiletken trafoların ve güçlü süperiletken mıknatısların üretimi büyük teknolojik uygulamalar ve kayıplar konusunda ümit verici gelişmeler olarak kabul edilmektedir. Teknolojik gelişmeler için nano boyutta malzemelerin yapısal özelliklerini incelemek ve anlamak, süperiletkenlik mekanizmasını çözmek oldukça önemlidir. Bu tezde süperiletken ince film kaplama iki farklı yöntemle çalışılmıştır. Üretilen ince filmlerin karakterizasyonu, faz yapıları, elektriksel ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

Bu doktora çalışmasında bilgi ve tecrübesiyle beni destekleyen, deneysel çalışmalarında büyük yardımları olan tez danışman hocam Sayın Prof.Dr. Yıldırım AYDOĞDU'ya, tezimin oluşturulmasında manevi desteğiyle ve laboratuvar çalışmalarında teknik desteğiyle yardımcı olan İBTAM Müdürü eşim Sayın Prof.Dr. M. Eyyuphan YAKINCI'ya, doktora süresince bilgilerinden faydalandığım Fırat Üniversitesi öğretim üyelerine ve laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan İnönü Üniversitesi bölüm elemanlarına, bu tez süresince en büyük moral kaynağım sevgili çocuklarım Derya Büşra YAKINCI, Alp Tolga YAKINCI ve anneme sonsuz

TEŞEKKÜR EDERİM.

Bu tez Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından **TÜBİTAK 106T583** nolu proje kapsamında,

Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi FÜBAP tarafından **FÜBAP-1868** nolu proje olarak desteklenmiştir.

Zehra Deniz Yakıncı

ELAZIĞ-2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XI
SEMBOLLER LİSTESİ.....	XIII
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XIV
1. GİRİŞ.....	1
2. SÜPERİLETKENLİKTE TEMEL KURAMLAR.....	4
2.1.1. İki Sıvı Modeli.....	4
2.1.2. London Denklemleri.....	5
2.1.3. Ginzburg-Landau teorisi.....	7
2.1.4. BCS (Bardeen, Cooper Schrieffer)Teorisi.....	9
2.2. Süperiletkenlik ve Temel Kavramlar.....	11
2.2.1. Kritik Geçiş Sıcaklığı (T_c) ve ΔT	11
2.2.2. Kritik Manyetik Alan, H_c	11
2.2.3. Kritik akım Yoğunluğu (J_c).....	13
2.2.6. Sızma (penetration) Derinliği, λ	14
2.2.7. Uyum (Coherence) Uzunluğu, ξ	15
2.2.8. I. ve II. Tip Süperiletkenler.....	16
2.2.9. Meissner Etkisi.....	18
2.3. Süperiletken Sistemler.....	19
2.3.1. Oksit Bazlı ve High-Tc Süperiletken Sistemler.....	19
2.3.2. Metal ve Metal Alaşım Süperiletkenler.....	21
2.4. MgB ₂ Süperiletken Sistemi.....	22
2.4.1. MgB ₂ 'nin Kristal yapısı.....	23
2.4.2. MgB ₂ 'nin Geçiş Sıcaklığı, T_c	24
2.4.3. MgB ₂ 'nin Koherens Uzunluğu.....	25
2.4.4. MgB ₂ 'de İzotop etkisi.....	25

	<u>Sayfa No</u>
2.4.5. MgB ₂ Sisteminde Anizotropi.....	26
2.4.6. MgB ₂ Sisteminde Termal Genleşme ve Basınç Etkisi.....	27
2.4.7. MgB ₂ Süperiletken Materyalinin Hazırlanma Yöntemleri.....	28
2.4.8. MgB ₂ Süperiletken İnce Film Üretimine Yönelik Çalışmalar	29
3. MATERYAL VE METOT.....	32
3.1. Ultrasonik Spreyleme “Nebulizasyon” Yöntemi ile İnce Film Üretimi....	33
3.2. Thermal Evaporation (Termal Buharlaştırma) Yöntemi ile İnce Filmlerin Üretimi.....	35
3.3. X-Işınları Kırınım (XRD) Analizleri	36
3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışınları (EDX) Analizleri.....	36
3.5. Elektriksel ve Manyetik Ölçümler (R-T, MR-T, M-H).....	37
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLARI.....	39
4.1. Giriş.....	39
4.2. Nebulizasyon Yöntemi Kullanılarak Üretilen İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	39
4.2.1. MgCl ₂ ile H ₃ BO ₄ ve MgCl ₂ ile NaBH ₄ Nebulizasyonu İçin Üretim Şartları.....	40
4.2.2. Mg(NO ₃) ₂ ile H ₃ BO ₄ ve Mg(NO ₃) ₂ ile NaBH ₄ Nebulizasyonu İçin Üretim Şartları.....	43
4.3. Nebulizasyon Yöntemi ile Üretilen filmlerin XRD Sonuçları.....	46
4.3.1. MgCl ₂ ile H ₃ BO ₄ ve MgCl ₂ ile NaBH ₄ Nebulizasyonu ile Üretilen Filmlerin XRD Sonuçları.....	46
4.3.2. Mg(NO ₃) ₂ ile H ₃ BO ₄ ve Mg(NO ₃) ₂ ile NaBH ₄ Nebulizasyonu İle Üretilen Filmlerin XRD Sonuçları.....	54
4.3.3. Nebulizasyon Yöntemi İle Üretilen Filmlerin SEM-EDX Analiz Sonuçları.....	62
4.3.4. Nebulizasyon Yöntemi İle Üretilen Filmlerin R-T Ölçüm Sonuçları.....	68
4.3.5. Nebulizasyon Yöntemi İle Üretilen Filmlerin M-H Ölçümleri ve J _c Hesaplamaları.....	71

	<u>Sayfa No</u>
4.4. Termal Buharlaştırma Yöntemi ile İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	74
4.4.1. Termal Buharlaştırma Yöntemi ile İnce Filmlerin Üretim Şartları.....	74
4.4.2. Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen Filmlerin XRD Sonuçları.....	76
4.4.2.1. Termal Buharlaştırma Yönteminde Kullanılan Malzemenin XRD Sonuçları.....	76
4.4.2.2. Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Hazırlanan Filmlerin XRD Sonuçları...	77
4.4.2.3. Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen Filmlerin SEM-EDX Analizleri	80
4.4.2.4. Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen Filmlerin R-T Ölçüm Sonuçlar	85
4.4.2.5. Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen Filmlerin M-H Ölçümleri ve J_c Hesaplamaları.....	88
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	90
5.1. Ultrasonik Spreyleme “Nebulizasyon” Yöntemi ile Süperiletken İnce Filmlerin Üretimi.....	90
5.2. Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Süperiletken İnce Filmlerin Üretimi.....	92
5.3. Termal Buharlaştırma Yöntemi ve Ultrasonik Spreyleme “Nebulizasyon” Yönteminin Genel Olarak Karşılaştırılması.....	93
5.4. Kullanılan Altlıkların Genel Davranışı	94
6. ÖNERİLER.....	95
KAYNAKLAR.....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	106

ÖZET

Bu tez kapsamında hem “Ultrasonik Spreyleme (Ultrasonik Nebulizasyon)” hem de “Termal Buharlaştırma” metodları kullanılarak MgB_2 süperiletken ince filmlerin üretimi ve karakterizasyonu üzerine çalışıldı.

İlk olarak ultrasonik spreyleme metodu kullanılarak örnekler hazırlandı. Ultrasonik spreyleme metodu için öncelikle Mg ve B’nin farklı bileşikleri ve farklı çözücüler kullanılarak nominal MgB_2 kompozisyonuna sahip sıvı formda karışımlar hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan sıvı karışımların 2.4 MHz 100 W güç ile çalışan ultrasonik titreştirici kullanılarak nebulizasyonu yapıp sıvı bulutu haline getirilmiş ve taşıyıcı bir gaz yardımıyla taşınıp tek kristal Al_2O_3 , MgO ve $SrTiO_3$ altlıklar üzerine düşürülerek nano kalınlıkta ince filmler üretilmiştir.

Tez kapsamında ikinci olarak termal buharlaştırma yöntemi ile ince filmlerin üretimi gerçekleştirildi. Bu yöntemde daha önceden yine ultrasonik spreyleme metodu ile hazırlanmış 40-80 nm tanecik boyutuna sahip Mg ve B toz kimyasalları ve çift potalı termal buharlaştırma sistemi kullanılarak 10^{-7} torr vakum altında MgO, Al_2O_3 ve $SrTiO_3$ tek kristal altlıklar üzerinde süperiletken ince filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu yöntemler kullanılarak hazırlanan MgB_2 süperiletken ince film örneklerin daha sonra mikro-yapısal ve yapısal çözümlemeleri, elektriksel iletim özellikleri, manyetik özellikleri ve kritik akım yoğunluğu değerlerinin hesaplanması (SEM-EDX, XRD, R-T, MR-T, M-H, J_c) yapılmıştır. Sonuçta minimum maliyetle optimum özelliklere sahip MgB_2 ince filmlerin üretilmesi ve mevcut teknolojiye uyarlanabilmesi değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperiletkenlik, MgB_2 alaşımı, ince film, Ultrasonik Spreyleme yöntemi, Termal Buharlaştırma yöntemi

SUMMARY

Preparation and Characterization of MgB₂ Thin Film Superconductors by Using Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) and Thermal Evaporation (TBY) Methods

In the scope of this thesis, the fabrication and characterization of MgB₂ superconducting thin films have been studied using both “Ultrasonic Spray Pyrolysis (Ultrasonic Nebulization)” and “Thermal Evaporation” methods.

Firstly, samples were produced by ultrasonic spray pyrolysis method. For the ultrasonic spray pyrolysis method, initially different compounds of Mg and B and different solvents have been used to prepare nominal MgB₂ composition in liquid form. After then as prepared liquid solutions have been nebulized to obtain mist by using an ultrasonic nebulizer operating at 2.4 MHz 100 W and the mist obtained deposited onto the single crystal Al₂O₃, MgO and SrTiO₃ substrates by using a carrier gas and so thin films have been fabricated.

Secondly, the fabrication of MgB₂ thin films were carried out by using thermal evaporation method. For the thermal evaporation method, Mg and B powder chemicals in particle size of 40-80 nm which were prepared using ultrasonic spray pyrolysis method previously and thermal evaporation system with double crucibles under 10⁻⁷ torr vacuum have been used to prepare thin film superconductors onto the single crystal Al₂O₃, MgO and SrTiO₃ substrates.

The superconductor thin film samples, prepared by using both system were then characterized by investigating the micro-structural and structural analysis, electrical properties, magnetic properties and calculating the critical current density (SEM-EDX, XRD, R-T, MR-T, M-H, J_c). Finally, productability of thin film MgB₂ samples having minimum production cost and the best superconducting properties and their application to the technologies have been evaluated.

Key words: Superconductivity, MgB₂ alloys, thin films, Ultrasonic Spray Pyrolysis method, Thermal Evaporation method

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	Cooper çiftlerinin oluşumunun şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.2.	İdeal bir süperiletken materyalin direnç-sıcaklık eğrisi ve ΔT 'nin tanımı.....	12
Şekil 2.3.	I-V karakteristiğine göre dört farklı örneğin kritik akım değerinin $1 \mu V$ kriterine göre voltaj değişiminin başladığı değerin tespiti, kırmızı çizgi $1 \mu V$ değerini göstermektedir.....	14
Şekil 2.4.	a-) I. Tip süperiletkenler için H_c 'nin T_c 'ye karşı şematik gösterimi, b-) II.tip süperiletkenlerde H_{c1} ile H_{c2} 'nin T_c 'ye alana karşı şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.5.	Meissner etkisinin şematik gösterimi. a-) Normal durum, b-) süperiletken durum.....	18
Şekil 2.6.	MgB_2 'nin kristal yapısı.....	23
Şekil 2.7.	MgB_2 sisteminde izotopların T_c üzerindeki etkisi	26
Şekil 2.8.	MgB_2 nin eksenlere göre termal genleşme oranları.....	27
Şekil 3.1.	Tez kapsamında kullanılan nebulizatörden çıkan tanecik yaşı bulutu....	33
Şekil 3.2.	a-) Nebulizasyon sisteminin bileşenleri b-) fırın içerisine yerleşecek şekilde toplanmış hali, c-) sistemin kullanıma hazır durumu.	34
Şekil 3.3.	Tasarlanan sistemin şematik gösterimi.....	35
Şekil 3.4	a-) Termal buharlaşma sisteminin dış görünüşü, b-) buharlaşma işlemi sırasında sistemin içerisinde görünümü.....	36
Şekil 4.1.	Al_2O_3 tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.1'deki en iyi şartlara göre $MgCl_2$ ile H_3BO_4 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.....	47
Şekil 4.2.	MgO tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.1'deki en iyi şartlara göre $MgCl_2$ ile H_3BO_4 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.....	48
Şekil 4.3.	$SrTiO_3$ tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.1'deki en iyi şartlara göre $MgCl_2$ ile H_3BO_4 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.....	49
Şekil 4.4.	Al_2O_3 tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.2'deki en iyi şartlara göre	

	MgCl ₂ ile NaBH ₄ 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.....	50
Şekil 4.5.	MgO tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.2'deki en iyi şartlara göre MgCl ₂ ile NaBH ₄ 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.....	51
Şekil 4.6.	SrTiO ₃ tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.2'deki en iyi şartlara göre MgCl ₂ ile NaBH ₄ 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.....	52
Şekil 4.7.	Al ₂ O ₃ tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.3'deki en iyi şartlara göre Mg(NO ₃) ₂ ile H ₃ BO ₄ 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.....	56
Şekil 4.8.	MgO tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.3'deki en iyi şartlara göre Mg(NO ₃) ₂ ile H ₃ BO ₄ 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.....	57
Şekil 4.9.	SrTiO ₃ tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.3'deki en iyi şartlara göre Mg(NO ₃) ₂ ile H ₃ BO ₄ 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.....	58
Şekil 4.10.	Al ₂ O ₃ tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.4'deki en iyi şartlara göre Mg(NO ₃) ₂ ile NaBH ₄ 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.....	59
Şekil 4.11.	MgO tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.4'deki en iyi şartlara göre Mg(NO ₃) ₂ ile NaBH ₄ 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.....	60
Şekil 4.12.	SrTiO ₃ tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.4'deki en iyi şartlara göre Mg(NO ₃) ₂ ile NaBH ₄ 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.....	61
Şekil 4.13.	SrTiO ₃ tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin, a-) 550 °C'de, b-) 750 °C'de ve c-) 950 °C'de yüzey görüntüleri.....	63
Şekil 4.14.	MgO tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin, a-) 550 °C'de, b-) 750 °C'de ve c-) 950 °C'de yüzey görüntüleri.....	65
Şekil 4.15.	Al ₂ O ₃ tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin, a-) 550 °C'de, b-) 750 °C'de ve c-) 950 °C'de yüzey görüntüleri.....	66
Şekil 4.16.	Nebulizasyon yöntemi ile SrTiO ₃ , MgO ve Al ₂ O ₃ tek kristal altlıklar üzerinde hazırlanan filmlerin R-T ölçüm sonuçları.....	69

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.17. Nebulizasyon yöntemi ile SrTiO_3 , MgO ve Al_2O_3 tek kristal altlıklar üzerinde hazırlanan filmlerin manyetik alan altında direnç ölçüm sonuçları, a-) Al_2O_3 b-) MgO ve c-) SrTiO_3 tek kristal altlıklar üzerindeki filmler.....	70
Şekil 4.18. Nebulizasyon yöntemi kullanılarak $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de üretilen filmlerin manyetizasyon ölçüm sonuçları a-) Al_2O_3 altlık, b-) MgO altlık ve c-) SrTiO_3 altlık üzerinde üretilen filmler.....	73
Şekil 4.19. a-) Piyasadan temin edilen MgB_2 'nin ve b-) laboratuarda hazırlanan MgB_2 'nin XRD grafiklerinin karşılaştırılması.....	76
Şekil 4.20. Al_2O_3 tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin XRD grafikleri, a-) $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan film, b-) $850\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan film ve c-) $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan film.....	78
Şekil 4.21. MgO tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin XRD grafikleri, a-) $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan film, b-) $850\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan film ve c-) $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan film.....	79
Şekil 4.22. SrTiO_3 tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin XRD grafikleri, a-) $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan film, b-) $850\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan film ve c-) $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan film.....	79
Şekil 4.23. $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de a-) SrTiO_3 , b-) MgO ve c-) Al_2O_3 tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin yüzey görüntüleri. a ve b fotoğraflarındaki büyük lekeler SEM için örnek hazırlama işlemleri sırasında oluşmuştur.....	81
Şekil 4.24. $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de a-) SrTiO_3 , b-) MgO ve c-) Al_2O_3 tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin yüzey görüntüleri. Resimlerdeki beyaz lekeler nano boyutta MgO fazını göstermektedir.....	82
Şekil 4.25. $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de a-) SrTiO_3 , b-) MgO ve c-) Al_2O_3 tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin $1\text{ }\mu\text{m}$ skalasında yüzey görüntüleri. Resimlerdeki beyaz zerrecikler yüzeyin düzgünlüğü ile karşılaştırılması için özellikle eklenen silika tanecikleri göstermektedir.....	84
Şekil 4.26. TBY ile üretilen filmlerin $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtma işlem yapıldıktan sonra elektriksel direnç ölçüm sonuçları.....	86
Şekil 4.27. TBY ile SrTiO_3 , MgO ve Al_2O_3 tek kristal altlıklar üzerinde hazırlanan filmlerin manyetik alan altında R-T ölçüm sonuçları, a-) Al_2O_3 , b-) MgO ve c-) SrTiO_3 tek kristal altlıklar üzerindeki filmler.	87
Şekil 4.28. TBY kullanılarak üretilen filmlerin manyetizasyon ölçüm sonuçları. $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtma işlem yapıldıktan sonra, en iyi sonuçların elde edildiği a-) Al_2O_3 altlık, b-) MgO altlık ve c-) SrTiO_3 altlık üzerinde üretilen filmler.....	89

TABLÖLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. MgB ₂ 'de bağ uzunluk değerleri.....	23
Tablo 2.2. Günümüze kadar incelenen diğer Bor alaşımların gözlenen süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları	24
Tablo 4.1. MgCl ₂ ile H ₃ BO ₄ kullanılarak hazırlanan 1:2 ve 1,25:2 mol oranlarındaki çözeltilerin nebulizasyonu için bulunan en uygun şartlar.....	41
Tablo 4.2. MgCl ₂ ile NaBH ₄ kullanılarak hazırlanan 1:2 ve 1,25:2 mol oranlarındaki çözeltilerin nebulizasyonu için bulunan en uygun şartlar.....	42
Tablo 4.3. Mg(NO ₃) ₂ ile H ₃ BO ₄ kullanılarak hazırlanan 1:2 ve 1,25:2 mol oranlarındaki çözeltilerin nebulizasyonu için bulunan en uygun şartlar.....	44
Tablo 4.4. Mg(NO ₃) ₂ ile NaBH ₄ kullanılarak hazırlanan 1:2 ve 1,25:2 mol oranlarındaki çözeltilerin nebulizasyonu için bulunan en uygun şartlar.....	45
Tablo 4.5. Kullanılan altlıklar ve MgB ₂ malzemesi için kristalografik ve termal parametreler.....	54
Tablo 4.6. Termal buharlaştırma yöntemi ile ince filmlerin eldesi için tespit edilen uygun şartlar. Daha kısa süre veya düşük akım değerleri filmlerin üretimi için uygun değildir. Ayrıca uzun sürelerin kullanılması durumunda da uygun sonuçlar bulunamamıştır.....	63
Tablo 4.7. 950 °C'de nebulize edilerek üretilen filmlerin R-T ve MR-T sonuçları. Film kalınlıkları ~600nm dir. Ölçümlerdeki hata % ±1 kadardır.....	69
Tablo 4.8. Nebulizasyon yöntemi ile hazırlanan filmlerin manyetizasyon ve kritik akım yoğunlukları.....	72
Tablo 4.9. Termal buharlaştırma yöntemi ile ince filmlerin eldesi için tespit edilen uygun şartlar. Daha kısa süre veya düşük akım değerleri filmlerin üretimi için uygun değildir. Ayrıca uzun sürelerin kullanılması durumunda da uygun sonuçlar bulunamamıştır.....	75
Tablo 4.10. Termal buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan filmlerin hesaplanan kristal parametreleri. Bu hesaplamaların tümü en iyi kristalleşmenin gözlemlendiği 950 °C'de ısıtma işlemi yapılan filmleri kapsamaktadır ve hata oranı %±1/10000 olarak hesaplanmıştır.....	78

Tablo 4.11.	Farklı sıcaklıklarda hazırlanan örneklerin saflık oranları ve yaklaşık film kalınlıkları, film safsızlıklarındaki hata % ± 1 ve kalınlıklarındaki hata % ± 4 kadardır.....	83
Tablo 4.12.	950 °C’de ısıtıl işlem görerek üretilen filmlerin R-T ve MR-T sonuçları. Film kalınlıkları ~600nm dir. Ölçümlerdeki hata % ± 1 kadardır.....	86
Tablo 4.13.	Termal buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan filmlerin manyetizasyon ve kritik akım yoğunlukları.....	88

SEMBOLLER LİSTESİ

B	:Manyetik indüksiyon
B_c	:Kritik manyetik alan
E_g	:Enerji aralığı
H	:Dış manyetik alan
H_c	:Kritik manyetik alan
J	:Akım yoğunluğu
J_c	:Kritik akım yoğunluğu
J_m	:Mağnetizasyon akım yoğunluğu
M	:Manyetizasyon
n_n	:Normal durum elektronları
n_s	:Süperiletimi meydana getiren elektronların yoğunluğu
T	:Sıcaklık
T_c	:Kritik sıcaklık
T_c(0)	:Sıfır direnç sıcaklığı
ΔT_c	:Geçiş sıcaklık bölge genişliği
V_f	:Fermi enerjisindeki elektronların hızı
V	:Hacim
λ	:Sızma derinliği
κ	:Ginzburg-Landau parametresi
ξ	:Uyum (koherens) uzunluğu
ξ₀	:Özuyum uzunluğu
ρ	:Öziletkenlik
Ψ	:Kompleks düzen parametresi

KISALTMALAR LİSTESİ

CVD	:Chemical Vaporisation Deposition
EDAX	:Energy Dispersive of X-Ray
SEM	: Scanning Electron Microscope
TBY	:Termal Buharlaştırma Yöntemi
USP	:Ultrasonic Spray Prolysis
XRD	:X-Ray Diffraction

1. GİRİŞ

Elektrik enerjisinin ilk üretildiği konumdan itibaren son kullanıcıya ulaşmaya kadar büyük kayıplar yaşandığı (%20-35) bilinen bir gerçektir. Aslında sadece enerji nakil hatlarında değil aynı zamanda elektrikle çalışan tüm sistemlerde de bu tür kayıplar söz konusudur. Özellikle 3. dünya ülkelerinde ise bu kayıp, gelişmiş ülkelere kıyasla daha ciddi boyutlara çıkmaktadır. İnsanoğlunun rüyası ise bu kaybı yok etmek ya da en azından minimum bir düzeye çekmek olmuştur.

Bilim adamları 20.yy'dan itibaren bu yönde çalışmalara başlamışlar ve halen de bu konuda yoğun çalışmalar içinde oldukları bir gerçektir. Ancak, bu kaybın önlenmesi için çeşitli alternatifler denenmiş ve bunlardan bazıları pratikte uygulanmaya başlanmıştır. Örneğin, özellikle yüksek gerilim hatlarında önemli kayıplar oluşmaktadır ve bunun için değişik metal alaşımlardan yapılmış teller kullanılmış, trafolarla önemli iyileştirmeler yapılmış, uygulama noktalarında da bir takım iyileştirmeler yapılmıştır. Ancak en iyimser sonuçla bu kayıp % 20-35 seviyelerine kadar çekilebilmiştir. Kayıpların azaltılması ya da tamamen ortadan kaldırılması konusunda hemen tüm bilim adamlarının üzerinde fikir birliğine vardığı en önemli alternatif ise süperiletken malzemelerdir.

Günümüzde teknoloji ilerledikçe, özellikle süperiletkenlik teknolojisindeki önemli gelişmeler ışığında, bu kayıpların ciddi miktarlarda azaltılması ya da yok edilmesi konusunda önemli mesafeler alınmıştır. Öyle ki, şimdilik kısa mesafelerde kullanılabilse de yeni nesil çok damarlı süperiletken kabloların üretimi, süperiletken trafoların üretilmesi, güçlü süperiletken mıknatısların üretilmesi ve özellikle NMR sistemlerinde kullanılabilmesi, Maglev trenlerinin kullanıma başlanması gibi büyük teknolojik uygulamalar kayıplar konusunda ümit verici gelişmeler olarak kabul edilmektedir. Önümüzdeki 30 yıllık süreçte ise bu tür teknolojik gelişmelerin daha da hızlanacağı tahmin edilmektedir.

Süperiletkenlik konusu aslında 1911'den beri bilinmektedir. Bu konuda ilk temel 1908'de Kamerling Onnes'in helyum'u sıvılaştırması ile atılmıştır ki bu durum malzemelerin bir çok düşük sıcaklık özelliklerinin incelenmesi açısından bir milat olmuştur [1]. Kısa bir süre sonra düşük sıcaklıklarda metallerin elektriksel özellikleri incelenirken cıvanın öz direncinin 4.2 K' de kaybolduğu yine K. Onnes tarafından gözlenmiş ve bunun sonucunda da süperiletkenlik kavramı ortaya çıkmıştır (1911). Bunun sonucunda da 1913

yılında Onnes Nobel ödölünü kazanmıştır. Metaller üzerindeki bu araştırmalar sonucunda 1914’de kurşunun 7.2 K’de, niobiumun 9.2 K’de süperiletken hale geçtikleri gözlenmiştir [2].

Günümüzde 500 den fazla metal veya metal alaşımın mutlak sıfır ile 40 K arasında süperiletkenlik gösterdiği bilinmektedir. Araştırmalar sadece deneysel boyutta kalmamış ve 1911 deki bu buluştan itibaren süperiletkenlik mekanizması üzerinde de değişik düşünceler, varsayımlar ve teoriler ortaya atılmıştır. Bunların en önemlisi Meissner ve Ochsenfeld’in 1933 yılında süperiletkenliğin manyetik özelliklerini incelerken, manyetik alan içerisine konulan süperiletken malzemenin manyetik alanı dışarladığını ve ideal bir diamagnet olarak davrandığını görmüşler ve bu olay süperiletkenlik fiziğinde dönüm noktası sayılmış ve Meissner etkisi olarak literatürde yerini almıştır [3].

Bundan sonrada hem teorik hem de deneysel çalışmalar daha da hız kazanmış ve önemli buluşlar ortaya atılmıştır. Öyle ki, 1935 yılında ise Heinz ve Fritz London kardeşler dışarıdan uygulanan manyetik akının, bir süperiletkene sızabileceğini açıklamışlar ve “sızma derinliği” kavramını ortaya çıkarmışlardır [4]. 1950 yılında ise Gizburg ve Landau bir düzen parametresi yardımıyla süperiletkenlerin elektrodinamik denklemlerini ortaya koymuşlardır [5]. Bundan sonra da süperiletkenlerin I. ve II. tip olarak, elektriksel ve manyetik özellikleri bakımından ikiye ayrılabilceği ortaya çıkmıştır.

Fakat bu buluşlarla birlikte asıl önemli olan 1957’de Bardeen, Cooper, Schreffer tarafından sadece saf metal ve metal alaşımlar için geliştirilen ve günümüzde de geçerli olan BCS teorisini ortaya koymalarıdır [6]. Bu teoride, ana tema “cooper çiftleri” olarak adlandırılan elektron çiftlerinin oluşumu ve bu çiftlerin süperiletkenliği sağladığı olgusudur. Özellikle 1933 yılından sonra deneysel çalışmalar hızlanarak devam etmiştir ve 1986 yılına kadar yüzlerce metal, alaşım ve oksitli bileşiklerin süperiletkenlik özelliği incelenmiş ve 500 den fazla değişik özellikte ve sınıfta süperiletken bulunmuştur. Ancak 1986’da süperiletkenlikte en önemli dönüm noktasına gelinmiş ve Bednorz ve Müler La-Ba-Cu-O sisteminin 35 K’de süperiletken faza geçtiğini keşfetmişlerdir [7]. Bunun sonucunda da yüksek sıcaklık süperiletkenlik (HT_c) devri başlamıştır.

Bu tarihten itibaren süperiletkenlikteki deneysel çalışmalar daha ziyade oksit bazlı ve özellikle de bakır oksitli bileşikler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu bağlamda 1987’de Bi-Sr-Cu-O sisteminin 20 K’de süperiletkenlik gösterdiği Mitchell tarafından ortaya çıkarılmıştır [8]. Aynı yıl, 1986 yılı içerisinde bulunan LaBaCuO (LBCO) sistemindeki La’nın Y ile değiştirilmesi sonucu Y-Ba-Cu-O (YBCO) sistemi ~90 K’de süperiletken

olarak bulunmuştur [9]. 1988 yılında ise Maeda, Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemine Ca ekleyerek 85-110 K arasında 3 farklı kritik geçiş sıcaklığı olan Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) sistemini keşfetmişlerdir [10]. Bakır oksitli bileşiklerde çalışmalar Hazen ve arkadaşlarının 1989'da Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) sisteminin 120 K'de süperiletkenlik gösterdiğini bulmaları ile devam etmiştir [11]. 1993 yılında ise Tl'un Hg ile yer değiştirilmesi sonucu Hg-Ba-Ca-Cu-O (HBCCO) sistemi keşfedilmiştir. 5 farklı fazdan oluşan HgBaCaCuO sisteminin Hg-1223 fazının halen normal basınç altında en yüksek T_c değerine sahip, $T_c = \sim 134$ K, süperiletken sistem olduğu bilinmektedir [12]. Bununla birlikte yüksek basınç altında yapılan çalışmalarda bu malzemenin 164 K civarında süperiletken davranış gösterdiği bulunmuştur ve bu rekor değer henüz geçilememiştir [13].

Ancak bu sıcaklığın daha yukarılara çekileceği beklenirken 2001 yılının başlarında belki de hiç gündemde olmayan bir metal alaşım olan ve 1950'li yıllardan beri metalik ve kristalografik özellikleri iyi bilinen MgB_2 alaşımının ~ 39.7 K'de süperiletken faza geçtiği Japonya'da Jun Akimitsu ve araştırma ekibi tarafından bulunmuştur [14]. Bu malzemenin BCS teorisine uyum göstermesi ve diğer materyallere göre daha saf ve kolay elde edilebilmesi, fiziksel parametrelerinin teorik hesaplamalara daha kolay olanak sağlaması yalnızca deneysel çalışanları değil, aynı zamanda teorik çalışanlar tarafından da ciddi bir şekilde ele alınmasını sağlamıştır.

Günümüzde ise hem mevcut süperiletkenlerin teknolojik uygulamaları üzerinde önemli çalışmalar hem de yeni süperiletken sistemlerin arayışları büyük bir hız ile devam etmektedir. En önemlisi ise, özellikle gelişmiş ülkelerin, süperiletkenlik ve uygulamalarını öncelikli çalışma/araştırma konuları içerisine aldıkları ve çok büyük miktarlarda bütçeler ayırmaları gerçeğidir. Çünkü teknolojik ilerlemeyle birlikte 1900 yılından beri Nobel ödülünün 7 kez süperiletkenlik konusunda çalışan kişi veya gruplara verilmesi konunun önemini ciddi şekilde ortaya koymaktadır.

2. SÜPERİLETKENLİKTE TEMEL KURAMLAR

İyi bir iletken olarak bilinen bakırın 1 cm^3 'ün yaklaşık 10^{20} iletim elektronu olduğunu düşünecek olursak, bunlarında yapı içerisinde çok çeşitli etkileşimlere maruz kaldığı düşünülürse ve özellikle de HT_c süperiletkenlerde iletimin Cu-O düzlemlerinde gerçekleştiği göz önüne alınırsa süperiletkenliğin teorisinin ne derece zor ve karmaşık olduğu tahmin edilebilir.

Günümüzde süperiletkenlik mekanizmasını açıklayabilen tek teori 1957 yılında ortaya konan BCS teorisidir. Ancak bu teori sadece saf metal ve metal alaşımlar için bir çözüm sunabilmektedir [6]. Dolayısıyla 1986 yılından itibaren bulunan oksit bazlı seramik HT_c süperiletkenler için bir çözüm getirememektedir. Çünkü bunların kompleks kristal yapıları, süper akımın iletim mekanizmasını ve diğer bir çok özelliklerini çok fazla miktarda parametre devreye girdiği için olayları açıklamakta yetersiz kalmaktadır.

Mevcut durumda HT_c materyallerde süperiletkenlik mekanizmasını açıklamaya çalışan birçok teori geliştirilmeye çalışılmıştır. Fakat bu teoriler temel mekanizmayı açıklamakta yetersiz kalmış ve hiç birisi üzerinde tam bir fikir birliği sağlanamamıştır, dolayısıyla bunlar sadece birer varsayım olarak literatürde yerlerini almıştır.

1911'den itibaren zaman ilerledikçe ve süperiletkenlik mekanizması derinlemesine araştırılmaya başlanınca bu mekanizmanın tek bir parametreye bağlı olmayacağı ve oldukça karmaşık olduğu anlaşılmıştır. Sonuçta her incelenen parametrenin bir teorisinin olabileceği tartışılır olmuştur. Ancak temel olan ve BCS teorisine de konu olan önemli çalışmalar aşağıdaki bölümlerde sıralanmıştır.

2.1.1. İki Sıvı Modeli

Gorter ve Casimir tarafından 1930'lu yılların başında geliştirilen bu modelde temelde iki tip elektron olduğu kabullenimi yapılmaktadır. Birinci tip elektronlar normal durum elektronları (ki bunların yoğunluğu: n_n) ve ikinci tip elektronlarda süperiletken durumdaki iletimden sorumlu elektronlar (bunların yoğunluğu da: n_s) ile tanımlanır [15,16].

Bu modele göre bir süperiletkende T_c ile tanımlı geçiş sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda normal durum elektronları ile süperelektronlar birbirlerine paralel olacak

şekilde iki farklı iletken tabaka gibi bir arada bulunabilecekleri kabul edilir. Bu tabakalardan birisi normal direnç gösterirken ve birçok etkileşme olurken süperelektronların bulunduğu tabakada etkileşme/saçılma olmayacak ve elektronlar dirençsiz bir şekilde hareket edecektir. Bu tabakalardaki elektronların oranı ise sıcaklığa bağlı bir şekilde değişecektir ve mutlak sıfıra yaklaştıkça da süperelektronların yoğunluğu artarken normal durum elektronlarının sayısı ise azalacaktır ve bunların oranı $n = n_s + n_n$ (toplam elektron yoğunluğu) olacak şekilde denklem 2.1 ile tanımlanmıştır [15,16];

$$n_s = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^4 \right] \quad (2.1)$$

Bu şartlar altında süperiletken durumda materyalde her hangi bir dirençli durum olamayacağı için tüm akım süperelektronların bulunduğu tabakada ve süperelektronlar tarafından (normal elektronlar işlevsiz kalacak) ve kayıpsız olarak taşınacağına inanılmaktaydı. Ancak materyal içerisindeki etkileşimlerin bu kadar basit olmayacağı ve etkileşimleri yeterince açıklayamadığı için çok fazla kabul görmediği gibi üzerinde her hangi bir geliştirme operasyonu da yapılmamıştır.

2.1.2. London Denklemleri

Süperiletkenlik ile ilgili çalışmaların hız kazandığı 1930'lu yılların başında London kardeşler Maxwell denklemlerini baz alarak bir süperiletkende elektrik akımının ve manyetik alanın davranışını açıklayan yeni denklemleri ortaya koymuşlardır. London kardeşler bu yeni denklemleri yazarken işe elektrik alan, manyetik alan, akım ve akım yoğunluğu ifadelerini kapsayan Maxwell denklemlerini modifiye ederek başlamışlardır.

İlk göz önüne aldıkları ise; süperiletken bir malzeme için bağlı geçirgenlik katsayısını, μ_r , bir'e eşit almak ve elektrik alanın çok hızlı yer değiştirmedeği durumlar için de yer değiştirme akımı $\dot{D}$ 'nin de ihmal edilebileceği olmuştur. Bu durumda Maxwell denklemlerinin şekli aşağıdaki gibi olmuştur [17]:

Maxwell denklemleri

$$\begin{aligned}\dot{\vec{B}} &= -\vec{\nabla} \times \vec{E} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \vec{J} + \dot{\vec{D}}\end{aligned}$$

Modifiye edildikten sonraki durum

$$\begin{aligned}\dot{\vec{B}} &= -\vec{\nabla} \times \vec{E} \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} &= \mu_0 \vec{J}_s\end{aligned}\quad (2.2)$$

Burada $\vec{J}_s = n_s e \vec{v}_s$ ve birim hacimde hareket eden süperelektronların oluşturduğu akım yoğunluğudur. Bu ifadenin zamana göre türevi alınıp ve diğer terimleri $\alpha = m/\mu_0 n_s e^2$ şeklinde bir sabit terim altında toplayıp modifiye edilen Maxwell denklemlerinde elektrik alan yerine konduğunda;

$$\nabla^2 \dot{\vec{B}} = \frac{1}{\alpha} \dot{\vec{B}} \quad (2.3)$$

bulunur. Eğer dışarıdan uygulanan alan malzemenin yüzeyine paralel ve sabit, x -eksenin de yüzeye dik olduğu kabul edilirse bu ifade skaler bir denklem gibi düşünülebilir ve;

$$\dot{B}(x) = \dot{B}_{out} \exp\left(\frac{-x}{\sqrt{\alpha}}\right) \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir [17]. Burada $B(x)$ malzemenin x mesafesi kadar içindeki, $\dot{B}_{out}$ 'da $\dot{B}$ 'nin malzemenin dışındaki değeridir ve buradan ortaya çıkan genel sonuç $\dot{B}$ değerinin süperiletken malzemenin içerisine girildikçe üstel olarak azaldığıdır. Yani, süperiletken bir malzemenin içine doğru gidildikçe belirli bir mesafeden sonra uygulanan akı ne olursa olsun malzemenin içinde akı sabit kalmaktadır. Ancak bu durum süperiletken bir malzemenin manyetik alana karşı olan davranışını tam olarak açıklayamamaktadır. Çünkü sadece $\dot{B}$ değil aynı zamanda B değeri de yüzeyin altına inildikçe hızla düşmelidir, aksi takdirde Meissner etkisi tanımsız olacaktır.

Buna göre London kardeşler denklem (2.3)'ü manyetik alan $\vec{B}$ için yeniden düzenlemişler ve aşağıdaki denklemlere ulaşmışlardır [17].

$$\vec{B} = \frac{-m}{n_s e^2} \vec{\nabla} \times \vec{J}_s \quad (2.5)$$

$$\vec{J}_s = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E} \quad (2.6)$$

Burada denklem (2.5) diamanyetizmayı tanımlarken denklem (2.6) ise malzemedeki akım değişmediğinde elektrik alanın oluşmayacağını yani malzemenin (süperiletkenin) elektriksel direncinin olmadığı durumu tanımlamaktadır ve bu iki denklem kısaca süperakımın elektrodinamiğini tanımlayan “London Denklemleri” olarak bilinir [17].

Denklem (2.5) yeniden düzenlenirse;

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (2.7)$$

λ_L , “London Sızma Derinliği” olarak adlandırılır ve malzeme yüzeyinin λ_L kadar altında akı yoğunluğunun yüzeydeki değerinin $1/e$ ’sine kadar düştüğü ortaya çıkar. Buna bağlı olarak denklem (2.5) ve (2.6) sırasıyla yeniden düzenlenirse;

$$\vec{\nabla} \times \vec{J}_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{B} \quad (2.8)$$

$$\vec{J}_s = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{E} \quad (2.9)$$

ve λ_L tanımlanırsa “London denklemleri”nin son şekline ulaşılmış olur. Buna göre London denklemleri süperiletken bir malzemenin yüzeyindeki akı yoğunluğunun malzemenin iç kesimlerine doğru çok hızlı bir şekilde üstel olarak azalacağını ifade eder.

2.1.3 Ginzburg-Landau Teorisi

Ginzburg-Landau teorisi kuantum mekaniğini kullanarak süperiletkenliği açıklamaya çalışan temel teorilerden en önemlisidir. En önemli yanı manyetik alan ile süperiletken materyaller arasındaki detayları inceliyor olmasıdır. Özellikle manyetik alanın bulunmadığı durumlarda süperiletken faz geçişini tam olarak tanımlaması (kuantum

mekaniğine dayanarak) en önemli detaylar arasındadır. Bu teorinin ortaya atılması 1950 yılında olmuştur.

Teorinin temelinde Landau'nun daha önce geliştirdiği 2.derece faz geçiş teorisi yatmaktadır. Bu teori göz önüne alınarak süperiletkenlerde kritik sıcaklık yakınlarında serbest enerji F 'nin ψ cinsinden “kompleks düzen parametresi” bir çözümü olabileceğini kabul etmişlerdir.

Kompleks düzen parametresi ψ , sistemin süperiletken fazdaki durumunu göstermektedir ve $\psi(r) = |\psi(r)|e^{i\theta}$ eşitliği ile tanımlanmaktadır. Süperiletken serbest enerjisini (T_c civarında) ise şu şekilde yazmışlardır [18].

$$F = F_n + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m} \left| (-i\hbar\nabla - 2e\vec{A})\psi \right|^2 + \frac{|\vec{H}|^2}{2\mu_0} \quad (2.10)$$

Bu ifadede F_n süperiletken malzeme normal durumdayken sahip olduğu serbest enerji, $\vec{H}$ manyetik alan, $\vec{A}$ elektromanyetik potansiyel ve α ve β ise fenomenolojik parametrelerdir. ψ ve $\vec{A}$ 'daki değişimlere göre serbest enerji minimize edildiğinde Ginzburg-Landau eşitlikleri şu formlarda yazılabilir [19];

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m}(-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A})^2\psi = 0 \quad (2.11)$$

$$\vec{J} = \frac{2e}{m}(\psi^*(-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A})\psi) \quad (2.12)$$

Denklem 2.11 manyetik alana bağlı olarak ψ 'nin (düzen parametresi) bulunmasını sağlar, denklem 2.12 ise süperiletken alan yoğunluğunun kuantum mekaniğine dayalı çözümüdür.

Bu durumda Ginzburg-Landau denklemleri çok önemli iki parametrenin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bunlar λ ile gösterilen sızma derinliği (dışarıdan uygulanan bir manyetik alanın bir süperiletken malzemeye sızma mesafesi ve süperiletkenlerde uyum uzunluğudur (coherence length). En önemlisi ise bir süperiletkende iki karakteristik uzunluğun varlığını tahmin etmesidir. Bu parametreler ileri bölümlerde incelenmiştir. (bakınız sayfa 14,15)

2.1.4. Bardeen, Cooper, Schrieffer (BCS) Teorisi

Süperiletkenlik ile ilgili teorik çalışmaların çok daha hızlandığı 1950'li yılların ikinci yarısında ilk mikroskopik teori John Bardeen, Leon Cooper ve John Schrieffer tarafından ortaya atılmıştır [6].

Saf metal ve metal alaşımları tam ve kapsamlı bir şekilde açıklayan ve kısaca BCS teorisi olarak isimlendirilen bu teori ancak 1972 yılında tüm dünyada tam olarak kabul görmüş ve bu çalışma grubuna Nobel ödülünü kazandırmıştır.

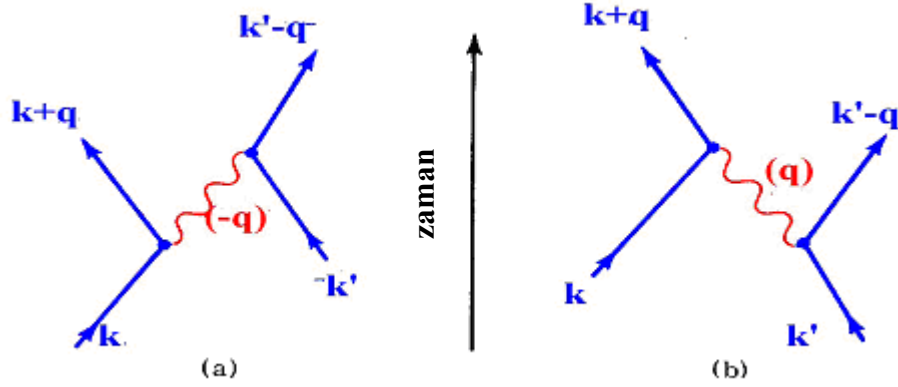
Teorinin temelinde kritik sıcaklıktaki ikinci dereceden faz geçişi, mutlak sıfırda $\exp(-T_0/T)$ olarak değişen elektronik öz ısı (ki bu süperiletkenlerde enerji aralığının bir kanıtıdır), kritik sıcaklıkta izotop etkisi arasındaki ilişki, Meissner etkisi ve sınırsız iletkenlik olayı göz önüne alınarak incelenmiştir. Bununla birlikte iletimden sorumlu elektronların genelde örgü ile çok daha kapsamlı bir şekilde etkileştiğini kabul etmektedirler.

BCS teorisinin esası, süperiletkenlerde yük taşıyıcılarının cooper çiftleri olarak bilinen zıt momentumlu elektron çiftleri oluşturmaya dayanmaktadır ve elektronlar arasında çekici bir etkileşmenin olduğu öngörülmüştür. Süperiletken durumdaki maddede elektron kendisine bir ortak, yani ikinci bir elektron arar. Böyle bir ortağın arandığı, metalin yapısını oluşturan kafesin titreşimleri aracılığıyla iletilir. Bu sayede aynı yerde olmasalar bile, her zaman birbirine uyan iki elektron bulunabilir. Çünkü fotonlar bilgiyi bir elektrondan diğerine iletmektedir [20].

Bağlı durumdaki iki elektron tek bir sistem oluşturacak şekilde çiftlenirler ve hareketleri ortaktır. Bu çiftlenme, sisteme bağlanma enerjisine eşit miktarda enerji uygulayınca ancak bozulabilir. Yani eğer bu elektron çiftlerini bir arada tutmak için gerekli olan enerji çiftleri parçalamaya çalışan örgüdeki termal salınımdan ortaya çıkan enerjiden fazla ise elektron çifti bağlı kalacaktır. Bu elektronlara “Cooper çifti” denir [17]. Bu elektronlar zıt moment ve zıt spine sahip oldukları zaman bağlanma enerjileri en kuvvetlidir. Bu nedenle, elektronlar arasında herhangi bir çekim olursa Fermi yüzeyinin komşuluğunda tüm elektronlar Cooper çifti olarak sisteme yığılır. Bu çiftler aynı zamanda süperelektronlar olarak da isimlendirilirler, Şekil 2.1.

Oluşan Cooper çiftinin elektronları arasındaki bağlantı, bu elektronlar birbirlerinden uzakta olsalar bile, o kadar sağlamdır ki tek başlarına örgü atomlarına çarpmaya yeterli bir enerjileri kalmaz ve elektron çiftleri çarpmadan örgüden geçerler. Bu

elektron çiftleri ile çift oluşturmayan elektronlar arasında bir enerji farkı oluşacaktır. Ayrıca herhangi bir elektron çifti bozulsa bile, hemen tekrar birleşerek eski konumlarına dönebilmektedirler. Bir süperiletkenin akıma karşı direnç gösterememesinin sebebi budur.



Şekil.2.1. Cooper çiftlerinin oluşumunun şematik gösterimi.

Ancak normal elektronlarla elektron çiftleri oluşmaz, çünkü sıcaklık oda sıcaklığına yükseldiğinde elektronlar arası çekim kuvveti çok küçük değerlere düşer. Bu kuram mutlak sıfır civarındaki süperiletkenliği açıklamada oldukça başarılı olmuştur.

Elektron çiftlerinin örgü ile etkileşiminin en önemli deneysel kanıtı izotop etkisidir. Çünkü bir süperiletkenin T_c değeri atom çekirdeğinin kütlesine bağlıdır ve bir elementin daha ağır olan izotopu kullanılacak olursa örgü daha ağır hareket edeceği için yani fonon frekansı azalacağı için T_c değeri de azalacaktır.

Elektron çiftleri zıt momentuma sahip oldukları için ve toplam momentumları da sıfır olacağı için sıfır momentumlu bozonlar gibi davranırlar ve her iki elektron da BCS taban durumunu paylaşırlar [18]. Ancak bozonların aksine elektron çiftleri için uyarılmış durum olmamaktadır, çünkü eğer uyarılma olursa elektron çiftleri ayrışır. Bu durumda çiftlenmiş elektronların enerjisi ile (taban durum enerjisi) çiftlenmemiş elektronların enerjisi arasında belirli bir enerji farkı oluşacaktır ve süperiletkende kaybolan direnç işte bu enerji boşluğu ile tanımlanmaktadır [21].

2.2 Süperiletkenlik ve Temel Kavramlar

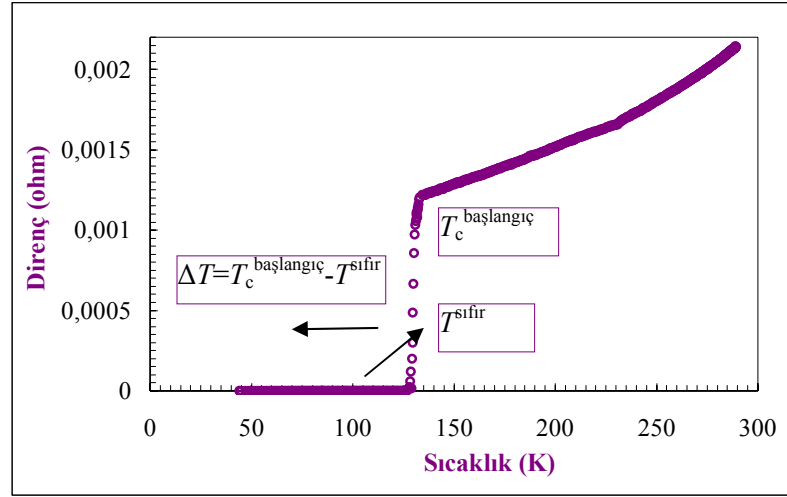
Süperiletkenlik genel tanımıyla bugün çok daha kolay anlaşılmaktadır. Ancak pek çok parametreyi açıklayan kavramlar ve teorik yaklaşımlar süperiletkenlik mekanizmasının oldukça kapsamlı ve karmaşık olduğunu göstermektedir. Ancak 1900-2000 yılları arasında geçen bir asırda 7 kez Nobel ödülü alan ender çalışma konularından biri süperiletkenliktir ve bunun da önemi tüm bilim camiası tarafından bilinmektedir. Genel anlamda süperiletkenlik ile ilgili önemli ve temel tanımlar/kavramlar bulunmaktadır. Aşağıdaki alt başlıklarda bu kavramlar tanımlanmaktadır.

2.2.1. Kritik Geçiş Sıcaklığı (T_c) ve ΔT

Kritik sıcaklık (T_c) bir süperiletken materyalde normal durumdan süperiletken duruma (faz'a) geçişin başladığı sıcaklık olarak tanımlanır, yani bir materyalin direncini aniden kaybetmeye başladığı geçiş sıcaklığıdır. Süperiletken malzemenin, saflığı ve tek faz olması ile yakından ilgilidir ve malzemenin süperiletkenliğinin bir derecesi olarak da tanımlanabilmektedir. Öyle ki; bu faz geçişinin keskinliği ($\Delta T \approx 1-2 \text{ K}$) o malzemenin saf, tek fazlı ve homojen bir kristal yapıya sahip olduğunu söyler. Eğer malzeme geniş bir geçiş sıcaklığına sahip ise ($\Delta T > 2 \text{ K}$) bu durumda da saf olmayan veya yapısal kusurları fazla olan ve birden fazla faz'a sahip olan bir süperiletken malzeme olduğu kabul edilir. Şekil-2.2'de belirtildiği gibi $\Delta T = T_c^{\text{başlangıç}} - T_c^{\text{sıfır}}$ olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak geçiş sıcaklığı yapıdaki küçük miktarlarda safsızlıklara çok fazla duyarlı değildir. Ancak özellikle yapıda bulunabilecek manyetik safsızlıklar kritik sıcaklığı düşürme eğilimindedirler.

2.2.2 Kritik Manyetik Alan, H_c

Bir süperiletken malzeme mutlak sıfır civarında bile eğer çok yüksek bir manyetik alanın etkisinde kalıyorsa bu malzeme süperiletkenlik özelliğini yitirebilmektedir ve her süperiletken malzemenin bir manyetik alana dayanabileceği kritik bir değeri vardır. Bu kritik manyetik alan malzemedan malzemeye değişen bir değerdir ve bu değer altında malzeme süperiletkenlik özelliğinden bir şey kayıp etmez, yani malzeme süperiletkenlik



Şekil 2.2. İdeal bir süperiletken materyalin direnç-sıcaklık eğrisi ve ΔT 'nin tanımı.

özelliğini yitirmez. Ancak, süperiletken malzeme mutlak sıfır sıcaklığının yakınında bile olsa eğer kritik değerin üzerinde bir alana maruz kalıyorsa bu durumda süperiletkenlik özelliğini kayıp eder ve normal metalik malzeme davranışı gösterir.

Malzemeye uygulanacak manyetik alanın süperiletkenliği yok etmesi olayı kritik akım yoğunluğu ile yakından ilişkilidir. Çünkü bir süperiletkenin diyamanyetik özellik göstermesi yüzeyde oluşan perdeleme akımları ile sağlanır [22]. Bu akımlar, malzemenin içerisindeki manyetik akıyı yok etmek için dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı zıt yönde fakat eşit büyüklükte manyetik alan üretirler. Bu durumda haricen uygulanan manyetik alan değeri artırılırsa yüzey akımlarının değeri de kritik akım yoğunluğu değerine ulaşacaktır ve eğer bu değeri geçerse de malzeme süperiletkenlik özelliğini kayıp edecektir. Bu durumda manyetik alan malzemenin içerisine rahatlıkla girebilecektir. Dolayısıyla malzemenin süperiletken durumda kalabilmesi için uygulanan manyetik alan belirli bir değerin altında olmalıdır. Bu değere de “Kritik Manyetik Alan” değeri denilir ve H_c gösterilir. Süperiletkenler için bu kritik alan değeri;

$$H_c(T) = H_c(0) [1 - (T / T_c)^2] \quad (2.13)$$

olarak verilmektedir. Burada $H_c(T)$, her hangi bir T sıcaklığındaki manyetik alan değeri, $H_c(0)$ ise $T=0$ K sıcaklığındaki manyetik alan değeridir. Kritik manyetik alan değeri sıcaklığın bir fonksiyonudur ve uygulanan manyetik alan bu kritik alanın değerini aşarsa hiçbir sıcaklıkta malzeme süperiletkenlik özellik göstermez [23].

2.2.3 Kritik Akım Yoğunluğu, J_c

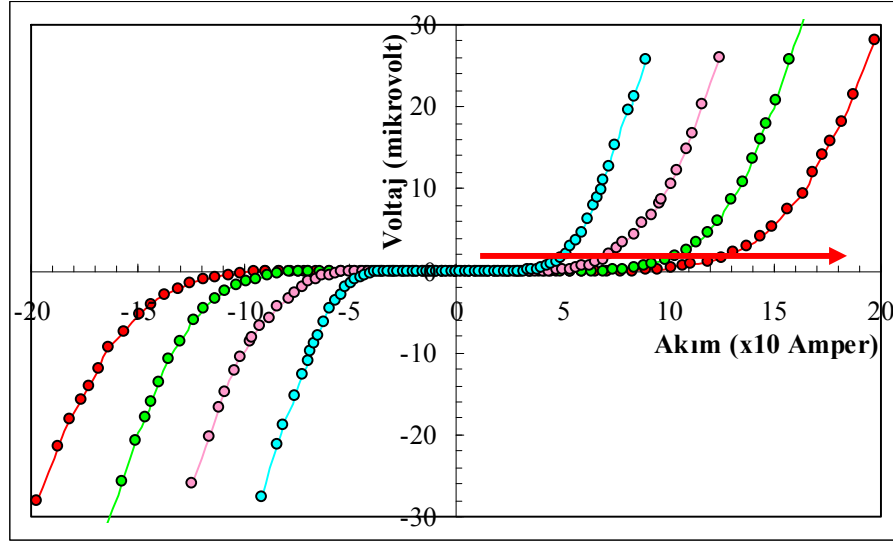
Kritik akım yoğunluğu, bir süperiletken malzemenin taşıyabileceği maksimum akım taşıma kapasitesidir. Süperiletkenlerde eğer bu maksimum değer geçilecek olursa süperiletkenlik durumu bozulur ve malzeme normal metal formuna döner. Eğer çok yüksek akım değerleri verilmiyorsa yani malzeme deforme edilmiyorsa akım azaltıldığında malzeme tekrar süperiletken duruma geçebilmektedir. Ancak malzemede akım taşıyan yollar (current paths) aşırı akım tarafından deforme olduysa malzeme süperiletken duruma geri dönemez yani tersinirlik olmaz.

Bir süperiletken malzeme için kritik akım yoğunluğu iki şekilde belirlenebilir. Birincisi, farklı alanlarda ölçülen $M-H$ eğrilerinden yola çıkarak manyetizasyon değeri ve Bean formülasyonu kullanılarak yarı teoriksel bir formda hesaplanabilir ve buna manyetizasyona bağlı kritik akım yoğunluğu adı verilir ve J_c^{mag} ile gösterilir. Bean formülasyonu ince film veya boyutları belirli olan malzemeler için aşağıdaki şekilde verilmektedir [24];

$$j_c = \frac{20\Delta M}{a(1 - \frac{a}{3b})} \text{ Acm}^{-2} \quad (2.14)$$

Bu ifade de, $\Delta M = M_+ - M_-$ olarak histerisis eğrisinden hesaplanan manyetizasyon değerleri, a ve b ise örneğin boyutlarını belirtmektedir. 20 ise düzeltme katsayısı olarak bilinir. İkinci yöntem ise deneysel olarak tespit edilebilen akım-gerilim (I-V) değerlerinin özdirenç metodu yardımıyla basit hesaplamaları ile bulunur. Özdirenç metodunda malzeme süperiletken durumda iken uygulanan akım artırıldığında örnek üzerinden okunan voltaj değerinin $1\mu V$ kadar değiştiği an kritik değer olarak değerlendirilir.

Daha sonra ise örneğin hesaplanan kesit alanı değeri kullanılarak Amper/cm² veya Amper/m² cinsinden kritik akım değeri bulunur. Bu değer “Transport Critical Current Value, $J_c^{transport}$ ” ya da “Taşıyıcı Kritik Akım Yoğunluğu” değeri olarak kabul edilmektedir.



Şekil 2.3. I-V karakteristiğine göre dört farklı örneğin kritik akım değerinin $1 \mu\text{V}$ kriterine göre voltaj değişiminin başladığı değerin tespiti, kırmızı çizgi $1 \mu\text{V}$ değerini göstermektedir.

2.2.6. Sızma (penetration) Derinliği, λ

Genel olarak düşünüldüğünde süperiletken bir malzemedeki akım malzemenin sadece içinden değil yüzeyinden de geçer. Çünkü bu durum mükemmel diyamanyetizmanın bir sonucudur. Ancak akım tamamen yüzeyle sınırlı kalmaz, çünkü eğer sınırlı olsaydı akım tabakasının hiçbir kalınlığı olmayacak ve akım yoğunluğu sonsuz olacaktı. Bu da fiziksel olarak imkânsızdır. İşin gerçek boyutuna bakıldığında ise akım yüzeyde kalınlığı kabaca 1-10 μm olan bir katman boyunca akar. Bu kalınlığın değeri süperiletken malzemenin cinsine ve kalınlığına göre değişir ve en önemli yanı ise süperiletkenin özelliği açısından anahtar rol oynamasıdır [25].

Manyetik alandaki bir süperiletkende alanın materyalin içine sızmaması için süperiletken malzemenin yüzeyindeki katmanda perdeleme akımları oluşur. Bu akımlar aslında dışarıdan uygulanan alanın indüklediği akımlardır ve bunun sonucu olarak dışarıdan uygulanan alanın manyetik akı yoğunluğu ani bir şekilde değil yüzeyde perdeleme akımlarının oluşturduğu yüzey katmanını boyunca yavaş bir şekilde üstel olarak sıfıra düşer. İşte bu durumda akının tamamen sıfır olması için alınan mesafeye “sızma derinliği” adı verilir. Dolayısıyla süperiletkenler mükemmel diyamanyetizma özelliğine sahiptir savı ön plana çıksa da gerçekte malzemenin içerisinde bir miktar akı bulunacaktır.

London teorisine göre (sızma derinliğinden çok daha kalın olan bir süperiletken malzemede) manyetik akı yoğunluğu üstel bir şekilde sıfıra düşmektedir ve aşağıdaki ifadeler ile verilir [26];

$$B(x) = B(0)e^{-x/\lambda} \quad (2.15)$$

ve

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (2.16)$$

Denklem 2.15’de $B(0)$ yüzeydeki akı yoğunluğunu tanımlar. $B(x)$ ise malzemenin x mesafesi kadar içerisindeki alan değeridir. London denklemleri yardımı ile denklem 2.15 çözüldüğünde 2.16’ya ulaşılır ki burada λ denklem 2.7 de de açıklanan sızma derinliği olarak tanımlanır. Bununla birlikte olaya kuantum mekaniksel formda yaklaşacak olursak yani Ginzburg-Landau denklemlerine göre de λ ;

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{4\mu_0 e^2 \psi_0^2}} \quad (2.17)$$

Şeklinde tanımlanmaktadır [19]. Sonuç olarak her iki teorik modellemeye de elde edilen sonuçlar birbirleri ile uyum içerisindedir ve tüm bilim camiası tarafından olduğu gibi kabul edilmektedir.

2.2.7. Uyum (Coherence) Uzunluğu, ξ

Koherens uzunluk veya uyum uzunluğu olarak 1953 yılında Pippard tarafından ortaya konan nicelik bir süperiletken materyalde manyetik alanın varlığında süperelektron çiftlerinin yoğunluğunun (n_s) sabit kaldığı mesafe olarak bilinir. Bu uzunluk aynı zamanda uygulanan manyetik alanla çok az değişen enerji bant aralığının da bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir [5,17]. Pippard süperelektron çiftlerinin yoğunluğunun (n_s) konuma bağlı olarak hızlı bir şekilde değişmeyeceğini düşünmüştür. Öyle ki, saf bir süperiletken için

yaklaşık olarak 10^{-4} cm mertebesinde bir mesafenin kat edilmesi ile n_s de önemli bir değişiklik olacağını kabul etmektedir ve bu mesafeye de “uyum (koherens) uzunluğu, adını vermiştir ve ξ ile simgelenmiştir. Matematiksel olarak [27];

$$\xi \approx (\xi_0 \ell)^{1/2} \quad (2.18)$$

verilir. Burada ℓ , elektron çiftlerinin aldığı serbest yoldur ξ_0 ise intrinsik koherens uzunluktur ve değeri de BCS teorisine göre;

$$\xi_0 = \frac{0,39 h v_f}{\pi E_g} \quad (2.19)$$

olarak verilmektedir. E_g , BCS teorisinde tanımlı olan enerji aralığıdır ve değeri de $E_g = ((h^2/2m)K_{F0})$ olarak verilir, v_f , Fermi enerji düzeyinde elektronların hızıdır. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerde ξ değeri metal ve metal alaşım süperiletkenler ile karşılaştırıldığında daha küçük çıkmaktadır [28,29].

2.2.8. I. ve II. Tip Süperiletkenler

Önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi süperiletkenlik ile ilgili önemli sayılan teorik çalışmaların sonucunda bir takım elle tutulur sonuçlar çıkmış ve bunlar bilim insanları tarafından kullanılmışlardır. Bunlardan bir tanesi de Ginzburg-Landau denklemlerinin sonucunda ortaya çıkan eşitliklerdir. Bu eşitliklerden iki tanesi ise bir süperiletkende iki karakteristik uzunluğun varlığıdır. Bunlardan biri yukarıda da bahsedilen ve ξ ile temsil edilen uyum (coherence) uzunluğudur, denklem 2.18 [19];

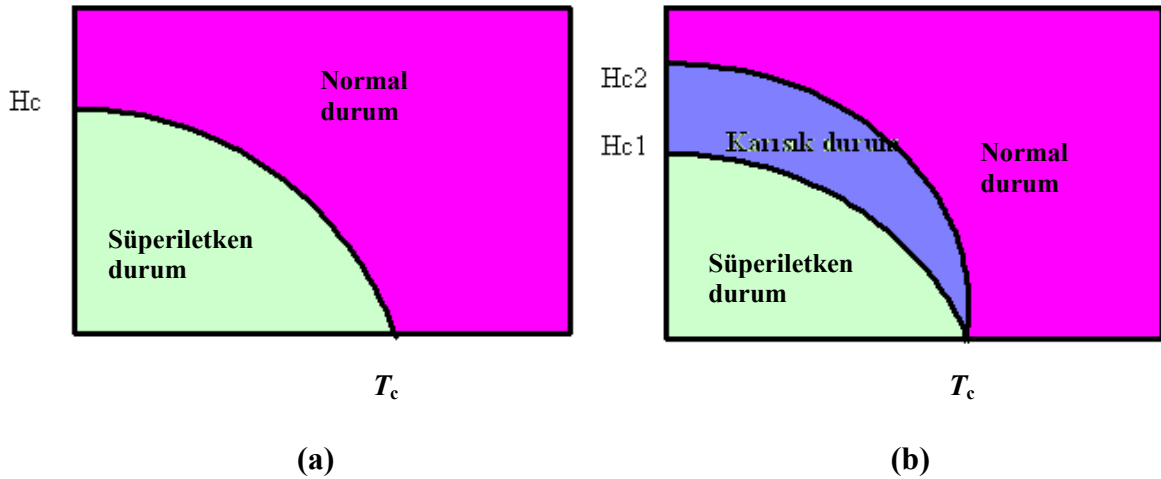
İkincisi ise yine önceki bölümlerde bahsedilen sızma derinliği λ ’nın ifadesidir, denklem 2.16. [23]. Bu iki karakteristik uzunluğun birbirine oranı $\kappa = \lambda/\xi$ “Ginzburg-Landau Parametresi” olarak bilinir ve süperiletkenlik ile ilgili çalışmalarda önemli bir yeri vardır.

Süperiletken malzemede $\kappa < 1/\sqrt{2}$ olursa I.tip, $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ise II.tip süperiletken olduğu kabul edilmektedir. Tip-II süperiletkenlerin bir çoğu için normal fazdan süperiletken faza geçiş ikinci dereceden, tip-I süperiletkenlerde ise bu faz geçişi genellikle birinci derecedendir [30].

I. tip süperiletkenler kritik sıcaklığın altında ($T < T_c$) bir manyetik alan içerisine yerleştirildiklerinde kritik bir alan (H_c) değerine kadar süperiletken materyal manyetik alan akı çizgilerini dışarılarlar. Buna karşılık kritik manyetik alan değerinin üzerindeki manyetik alan değerlerinde ise aniden normal duruma dönerler. Bu durumda materyal diamagnetik özelliğini kaybetmiş (normal durumda) olduğundan manyetik alan çizgileri materyal içerisinden hiçbir engelle karşılaşmadan geçerler, Şekil.2.4a.

II. tip süperiletkenlerde ise iki farklı kritik alan değeri bulunmaktadır ve ilk kritik alan değerinden daha büyük bir ikinci kritik alan değeri vardır. Öyle ki; Uygulanan alan, H_{c1} alt kritik alandan küçükse, malzeme tam olarak süperiletkendir ve I. tip süperiletkenlerde olduğu gibi hiçbir akı maddeye giremez.

Uygulanan dış manyetik alan bu ilk kritik alan değerini geçtiğinde ise malzeme hala iletme devam etmesine rağmen yapıda filamentler olarak tanımlanan akım yollarının ancak bazıları süperiletken (yani süper akımları taşımaktadır) durumdadır. Bu durum karışık durum (mixed state) olarak tanımlanır. Uygulanan alan, H_{c2} ile tanımlanan üst kritik alan değerini aştığında ise manyetik akı numunenin tamamına nüfuz eder ve süperiletken durum tamamen ortadan kalkmış olur. Karışık durum H_{c1} ve H_{c2} arasındaki alandır, Şekil 2.4b.



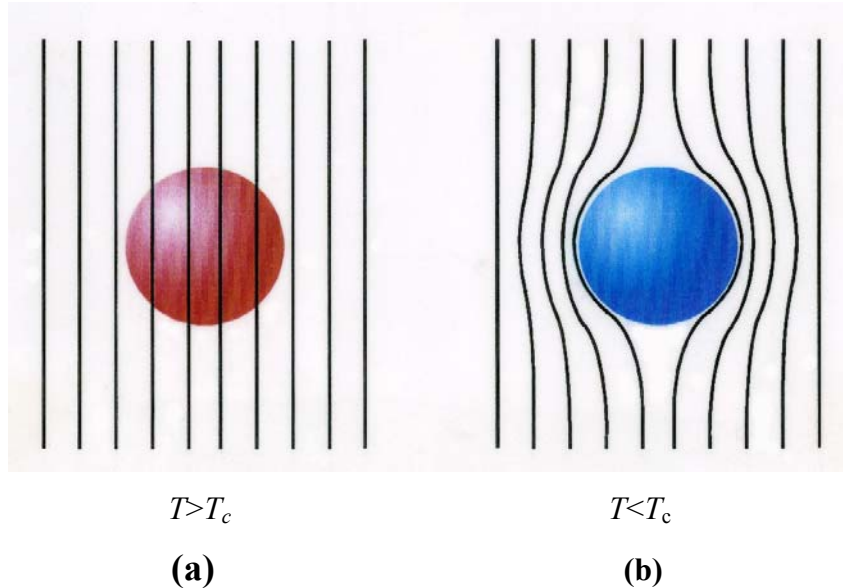
Şekil.2.4. a-) I. Tip süperiletkenler için H_c 'nin T_c 'ye karşı şematik gösterimi,
b-) II. tip süperiletkenlerde H_{c1} ile H_{c2} 'nin T_c 'ye karşı şematik gösterimi.

2.2.8. Meissner Etkisi

Süperiletken sistemler genel olarak düşünülüğünde hem Cu-O bazlı seramik sistemler ve hem de metal alaşım süperiletken sistemler oda sıcaklığında diamanyetik özellik göstermezler. Bunun için dışarıdan uygulanacak bir manyetik alan malzemenin geometrisinden bağımsız olarak rahatlıkla nüfuz eder. Yani, manyetik akı çizgileri örnek içerisinde tamamen geçer, Şekil 2.5a.

Süperiletken bir malzeme kritik sıcaklığın altında ($T < T_c$) eğer manyetik alan içerisine konulacak olursa kritik bir alan (H_c) değerine kadar manyetik alan çizgilerini dışarılar ve mükemmel bir diamagnet gibi davranır. Kritik manyetik alanın üzerindeki alan değerlerinde ise malzeme tekrar normal duruma döner.

Meissner Olayı; süperiletken bir malzemeye manyetik alan uygulanarak, T_c değerinin altına soğutulacak olursa, dışarıdan uygulanan alana ters yönde malzeme yüzeyinde indüklenmiş manyetik alan oluşacak ve örnek içine girmek isteyen alana karşı koyacak ve dışarılayacaktır şeklinde ifade edilir [31,32], Şekil 2.5b. Bununla birlikte süperiletken bir malzemeye kritik manyetik alan değerinden daha yüksek bir alan uygulanırsa da süperiletkenlik bozulur ve Meissner etkisi de ortadan kalkar.



Şekil 2.5. Meissner etkisinin şematik gösterimi **a-)** Normal durum, **b)** süperiletken durum [33].

2.3. Süperiletken Sistemler

Süperiletken sistemler en genel anlamda üç kategoride toplanabilir. Birinci kategori, I. tip olarak da bilinen, ilk süperiletken sistemler olan saf metal ya da metal alaşımlardır. İkinci kategori ise oksit bazlı/seramik veya II. tip süperiletkenler olarak bilinen ve HT_c sistemler, üçüncü kategoride ise organik süperiletkenler yer almaktadır ve bunların bazıları I. tip bazıları ise II. tip süperiletkenler sınıfına dâhil olmaktadır. Ancak özellikle teknolojik kullanım alanları kısıtlı ve üretimde süreklilik açısından sıkıntılar olduğu için genel olarak laboratuvar ölçekli deneysel çalışmalar için üretilip test edilmektedirler.

2.3.1. Oksit Bazlı ve High-T_c Süperiletken Sistemler

1960'lı yıllarda metal ve metal alaşım süperiletkenler ile yapılan deneysel çalışmalar tıkanma noktasına geldiğinde bilim adamları oksitli bileşikler üzerinde de çalışmalar başlatmışlar ve 1986 yılına kadar 400 den fazla oksitli bileşikte süperiletkenlik bulunmuştur. Ancak bunların geçiş sıcaklıklarının neredeyse metaller/alaşımlar kadar olup 5-20 K arasında değiştiği gözlenmiştir [34,17].

Ancak, 1986 yılından itibaren Bednorz ve Müller'in LaBaCuO sistemini, $T_c \approx 30$ K, keşfi ile birlikte oksitli bileşikler üzerinde yoğun çalışmaların başladığı görülmüştür. 1986 yılından itibaren günümüze kadar bulunan oksitli sistemlerin çok büyük çoğunluğunun ortak özelliklerinin kristal yapılarında CuO düzlemlerinin veya zincirlerinin bulunması olmuştur. Hemen hepsinin de kristalografik temellerinin perovskite türü olduğu kristal simetritlerinin de genelde oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak tetragonal veya ortagonal formda oldukları tespit edilmiştir.

LaBaCuO (LBCO) sisteminin bulunmasından kısa süre sonra 1987 yılının sonlarında YBaCuO (YBCO) sisteminin bulunması ve yaklaşık 92 K civarında bir geçiş sıcaklığına sahip olması oksit bazlı/seramik ya da Cu-O düzlemlerli süperiletkenlere olan ilgiyi daha da artırmıştır. YBCO sisteminin en ilginç özelliği, Cu-O tabakalı (düzlemsel) şekilde oluşur, ancak bu tabakalar/düzlemler birbirlerine zincir şeklinde bağlanırlar. Bir başka önemli yanı ise hazırlanması sırasında oksijene karşı duyarlılığıdır. Genel stokiyometrisi, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ formundadır ve $0.1 < x < 0.5$ arasında süperiletken olup kristal simetrisi ortorombiktir. Oksijen stokiyometrisi 6.5'den küçük olduğunda ise yapı

tetragonal simetri gösterir ve süperiletkenlik özelliğini kayıp etmektedir.

1988 yılında bulunan BiSrCaCuO (BSCCO) sistemi bünyesinde üç değişik fazı bulunmaktadır [35]. Genel olarak stokiyometrik formülü ise $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ olarak bilinmektedir. Bu fazların geçiş sıcaklıkları ise sırasıyla $n=1, 2$ ve 3 için $T_c = \sim 20, 85$ ve 110 K olduğu bulunmuştur. YBCO sistemden farklı olarak BSCCO sistemde Cu-O düzlemsel yapıda bulunmaktadır ve n 'in değeri ($1, 2$ ve 3) aynı zamanda Cu-O düzlemlerinin sayısını vermektedir ve $n=3$ olduğunda en yüksek T_c değerine sahip (110 K) fazı söz konusudur.

1988 yılının sonlarında ise talyum bazlı yeni bir süperiletken sistem daha bulunmuştur [36]. $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3+y}$ ve $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ (TBCCO) olmak üzere iki farklı temel yapısı olan bu sistem diğerlerine göre hem aşırı toksik özelliği hem de hazırlanma zorluklarından dolayı uygulamada fazla kullanılan bir sistem değildir [37]. Birinci yapı $n=1, 2, 3, 4$ ve 5 Cu-O düzlemlidir. İkincisi ise $n=1, 2$ ve 3 Cu-O düzlemine sahip olduğu tespit edilmiştir. Her iki temel yapıda genel olarak BSCCO sistemle büyük benzerlikler göstermektedir. Birinci sistem de $n=1$ çok düşük bir süperiletkenlik geçiş sıcaklığına sahiptir ve $T_c = 5-20$ K arasında bulunmuştur, ancak $n=2$ 90 K, $n=3$ 110 K, $n=4$ 122 K ve $n=5$ ise 115 K'de süperiletkenlik göstermiştir [38]. İkinci temel yapıda ise $n=1$ ve 2 fazları hazırlama şartlarına göre $90-120$ K arasında bir T_c değerine sahip olmaktadır, $n=3$ fazı ise en yüksek değer olan $T_c = 125$ K civarında bir geçiş göstermektedir [38]. Birinci sistem aynı zamanda tek talyum düzlemine, ikinci sistem ise iki talyum düzlemine sahiptir. Kristalografik açıdan her iki sistemde tetragonal simetriye sahiptir.

Bir diğer oksit tabanlı seramik süperiletken sistem ise cıvalı sistemdir. Bu sistemin de TBCCO gibi iki farklı temel yapısı vardır. Birinci yapının, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+x}$ ve ikinci yapının ise $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+x}$ stokiyometrisine sahip oldukları bilinmektedir [39]. Her iki sistemde n değeri 1 ile 3 arasında değişmektedir. Birinci sistemde $n=1$ için $T_c \approx 95$ K, $n=2$ için ≈ 125 K ve $n=3$ için ise $\approx 133,5$ K olmaktadır. Bu sistemde $n=3$ için ölçülen değer aslında normal şartlarda elde edilen en yüksek T_c değeri olarak bilinmektedir. Ayrıca $n=3$ için yüksek basınç altında yapılan ölçümlerde bu güne kadarki rekor değer olan 164 K tespit edilmiştir [40]. İkinci sistem ise birinciye göre daha düşük değerler vermekte olup T_c değerleri genel olarak $80-120$ K arasında (n 'in alacağı değerlere göre) değişmektedir. Kristalografik olarak her iki sistem hem tetragonal hem de ortorombik simetride bulunabilmektedirler. Ancak her iki temel sistemin en büyük handikabı bünyesinde aşırı toksik ve çok çabuk buharlaşabilen cıvayı bulundurmasıdır.

2.3.2. Metal ve Metal Alaşım Süperiletkenler

Süperiletkenlik tarihinde ilk deneysel çalışmalar metalik malzemeler ile başlamıştır. Çünkü saflaştırması en kolay malzemeler 1900'lü yılların başında metallerdı ve zaten ilk bulunan süperiletken malzeme de metalik cıvadır ($T_c = 4.2$ K). O zamanlarda insanlar mümkün olduğunca saflaştırdıkları metalik malzemelerin fiziksel ve elektriksel özelliklerini araştırmaktaydılar. 1911'de metalik cıvada süperiletkenliğin bulunmasından iki yıl sonra 1913'de Kurşun'da süperiletkenlik bulunmuştur ($T_c = 7.2$ K). 1930 yılında ise Niobiumda süperiletkenlik bulunmuştur ($T_c = 9.2$ K). 1930 ile 2000 yılları arasında hemen hemen tüm metalik özellikteki elementler normal şartlar altında mutlak sıfıra kadar incelenmiştir. Ancak bu malzemelerin büyük çoğunluğu neredeyse hiç süperiletkenlik özellik göstermemiş, çok az bir kısmı da ancak çok düşük sıcaklıklarda veya yüksek basınç altında I. tip süperiletkenlik göstermişlerdir.

Ancak alaşımlarda durum biraz farklı olmaktadır. Çünkü alaşımlar yük koordinasyonlarının ve valans durumlarının daha düzenli ve uygun olmalarından dolayı daha yüksek T_c değerleri gösterebilmektedirler. Örneğin, 1954 yılında bulunan Nb_3Sn alaşımı 18.1 K'de, 1971 yılında Nb_3Ga alaşımı 21 K'de ve 1973 yılında da Nb_3Ge alaşımının 23.2 K de süperiletkenlik gösterdikleri bulunmuştur. Aynı yıllarda A-15 yapı (Nb-X) olarak isimlendirilen metal alaşımların ise 5-20 K arasında T_c değerine sahip oldukları gözlenmiştir [41]. Saf metal alaşımlarda son olarak en yüksek T_c değerine sahip olan ($T_c = 39.7$ K) MgB_2 malzemesinin süperiletkenlik özelliği ise 2001 yılında keşfedilmiştir [42].

Tüm metal ve metal alaşım süperiletkenlerin tespit edilebilen ortak özelliklerinin hepsinin I. tip süperiletkenlik göstermeleri, oda sıcaklığında düşük dirence sahip olmaları ve oldukça basit kristalografik özelliklere sahip oldukları yönündedir. Bu malzemelerin çoğu oda sıcaklığında da elektrik akımını iletirler. Ancak tüm bunların olabilmesi için bu malzemelerin yüksek saflıkta üretilmeleri gerekmektedir. Çünkü metalik yapıda oluşacak safsızlıkların ve yapı kusurlarının sadece kristalografik özellikleri değil aynı zamanda elektriksel ve manyetik özellikleri de ciddi şekilde bozdukları birçok deneysel çalışmada gözlenmiştir. Tarihsel gelişim içerisinde farklı ametal ve yarımetal elementlerin de süperiletkenlik özellikleri incelenmiştir. Ancak yarı metallerin genellikle yüksek basınç altında süperiletkenlik özelliği gösterdikleri bulunmuş, fakat basıncın daha da artışıyla birlikte yapılarında da değişlikler olduğu bulunmuştur. Örneğin; Si, As, Te gibi

yarıiletkenlerde T_c basınçla birlikte önce artmakta ve sonra da belirli bir basınç değerine ulaştığında (doyuma ulaştıktan) düşüş göstermektedir. Yarımetal bor da bu davranışı sergilemektedir ve ancak 250 GPa basınç altında 11.2 K'de geçiş gösterdiği bulunmuştur [43,44]. 1970'li yıllarda ametaller arasında fosfor, selenyum ve kükürt elementlerinin de basınç altında süperiletken oldukları bulunmuştur. Yakın zamanda yapılan çalışmalarda C, O, Br ve iyot'un da yine basınç altında süperiletken oldukları bulunmuştur [44]. Azot ise basınç altında süperiletkenlik özelliği göstermeksizin bir yarıiletkene dönüşmektedir [43]. Bunlarla birlikte metal, yarımetal, ametal ve metal alaşımlarda çalışmaların hala devam ettiği bilinmektedir.

2.4. MgB₂ Süperiletken Sistemi

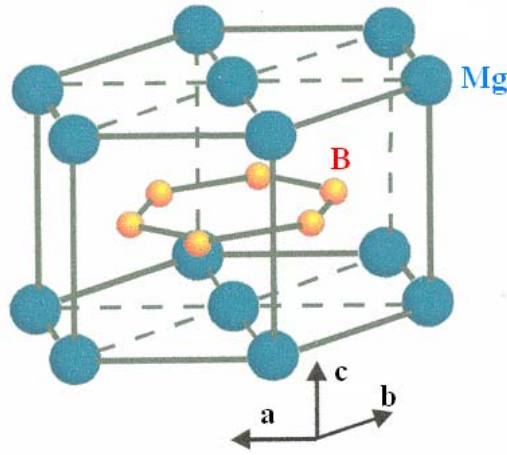
MgB₂ alaşımının süperiletkenlik özelliği 2001 yılında tesadüfen bulunduğunda aslında 1950'li yıllardan beri pek çok özelliği bilinen bir malzemeydi. ~40 K geçiş sıcaklığına sahip olan MgB₂ sistemi, saf metal ve alaşımlar içerisinde en yüksek T_c değerine sahip olması hem teorikçilerin hem de deneysel çalışanlar için son derece yoğun bir ilgi odağı olmuştur. Bu ilginin kaynağı, metalik süperiletkenler içerisinde en yüksek T_c 'ye sahip olmasının yanı sıra, BCS teorisine uyumu, bir süperiletken içerisinde konuma bağlı bir manyetik alanın varlığında elektron yoğunluğunun yaklaşık olarak sabit kaldığı uzunluk olan uyum uzunluğunun genişliği, tanecik sınırları arasındaki güçlü bağ, oldukça yüksek kritik akım yoğunluğu ve bunların yanında yüksek sıcaklık süperiletkenlere göre düşük anizotropi ve basit bir kristal yapıya sahip olması gelmektedir. Tabi ki kolay bulunabilir ve ucuz olması da MgB₂ malzemesinin önemli avantajları arasındadır.

MgB₂'nin 2001 yılında süperiletkenliği keşfedildikten sonra tek kristal, ince ve kalın film, tel ve şerit formda üretimleri yapılmış, termodinamik etkisi, elektronik ve manyetik özellikleri incelenerek hala güncelliğini koruyan bir malzemedir. 2009 yılının başından itibaren de teknolojik uygulamalarına başlanmıştır.

2.4.1. MgB₂'nin Kristal Yapısı

MgB₂, Mg'un oluşturduğu altıgen paket katmanları tarafından ayrılmış grafit tipi B katmanlarından oluşan basit hekzagonal kristal yapıya sahiptir [45], Şekil 2.6. Mg yapının köşelerinde, alt ve üst yüzey merkezinde bulunur, B ise yapının hacim merkezinde

düzlemsel bir yapıya sahiptir. MgB_2 grafit yapıya benzer şekilde B düzlemleri arasındaki mesafe, B düzlemi içindeki B-B mesafesinden daha uzundur, Tablo.2.1. Dolayısıyla metalik B tabakaları MgB_2 süperiletkeninde önemli rol oynar. MgB_2 'nin tabakalı yapısı yüksek sıcaklık süperiletkenlere büyük benzerlik göstermektedir ve aynı zamanda hemen hemen tüm B bileşiklerinin uyduğu AlB_2 tipi kristal yapısına da uymaktadır. Kristal parametreleri $a = b = 3.086 \text{ \AA}$, $c = 3.521 \text{ \AA}$ olup P6/mmm uzay grubuna girmektedir ve hekzagonal simetriye sahiptir [46].



Şekil.2.6. MgB_2 'un kristal yapısı [44].

Tablo.2.1. MgB_2 'de bağ uzunluk değerleri [47].

Atomlar arası Mesafe (nm)		
Mg-Mg	B-B	Mg-B
0,3086	0,17790	0,25017

2.4.2. MgB_2 'nin Geçiş Sıcaklığı, T_c

Süperiletken malzemede, termal titreşimlerin azalarak Cooper çiftlerinin oluşmasına imkân verdikleri sıcaklık olan kritik geçiş sıcaklığı T_c , MgB_2 alaşımında $\sim 40 \text{ K}$ 'dir. Hafif B atomlarının yüksek titreşim frekansı da bu alaşım için yüksek bir T_c değeri ortaya çıkarmaktadır ve MgB_2 'de süperiletkenlik temel olarak B'un 2 boyutlu düzleminin metalik yapısından kaynaklanmaktadır.

BCS teorisi kapsamında bakıldığında düşük kütleli elementler yüksek fonon frekansı üretirler, bu durumda elementler arasında en yüksek geçiş sıcaklıklarına sahip olanlar, genelde hafif elementler veya hafif element içeren yapılar olmasıdır. MgB_2 'nin elektriksel özellikleri incelendiğinde hem alaşım veya saf metallere, hem de diğer B bileşimli alaşımlarından çok daha yüksek T_c değerine sahiptir, Tablo 2.2.

Bu malzemenin bağ yapısı incelendiğinde güçlü B-B kovalent bağ yapıları ısı işlemleri sonucunda aynen kalırken, Mg'un iyonize olduğu ve bunun iki elektronun da B tarafından yönetilen iletim bandını sardığı varsayılmaktadır.

Tablo 2.2. Günümüze kadar incelenen diğer Bor alaşımlarının gözlenen süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları [44].

Materyal	T_c (K)	Materyal	T_c (K)
MgB_2	40	$\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$	10.5
$\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$	23	$\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$	10
$\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$	16.1	$\text{YRu}_4\text{B}_2\text{C}$	9.99
$\text{Yni}_2\text{B}_2\text{C}$	15.6	TmRh_4B_4	9.86
$\text{ScNi}_2\text{B}_2\text{C}$	15.6	$\text{YRu}_2\text{B}_2\text{C}$	9.7
$\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$	14.5	$\text{Y(Rh}_{0.85}\text{Ru}_{0.5})_4\text{B}_4$	9.56
LuRh_4B_4	11.76	$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	8.7
YRh_4B_4	11.34	Nb_2	8.25
$\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$	11	$\text{MoB}_{2.5}$	8.1

2.4.3. MgB_2 'nin Koherens Uzunluğu

Bir süperiletken malzemede uygulanan manyetik alanla çok az değişen enerji bant aralığının da bir ölçüsü olarak kabul edilen uyum uzunluğu MgB_2 alaşımının HT_c sistemlere göre üstün yönlerinden biridir. Uyum uzunluğunun değeri aynı zamanda o malzemenin ne kadar iyi bir süperiletken olduğunun da göstergesidir. Süperiletkenlerde koherens uzunluk hem a, b ve hem de c-eksenleri boyunca hesaplanabilmektedir. MgB_2 için a, b-ekseni boyunca ölçülen değerler polikristal örnekler için $\xi_{ab} = 37\text{-}120 \text{ \AA}$ arasında değişim gösterirken, c-ekseni boyunca bu değer $\xi_c = 16\text{-}500 \text{ \AA}$ arasında olduğu

değişik gruplar tarafından ve farklı hazırlama yöntemleri için hesaplanmıştır [48,49]. Bu değerler HT_c sistemler ile karşılaştırıldığında (YBCO için $\xi_{ab} = 2.2-2.8$ Å, BSCCO için $\xi_{ab} = 4.2-5.3$ Å) oldukça yüksek bir değerde olduğu görülmektedir ki bu da zaten BCS teorisinin öngördüğü bir sonuç olarak ortaya çıkmaktadır. Tek kristal olarak hazırlanan örnekler için ise $\xi_{ab} = 61 - 65$ Å ve $\xi_c = 25 - 37$ Å olacak şekilde tek bir sonuç literatürde bulunmaktadır [50]. Bu uzunluk HT_c materyaller ile karşılaştırıldığında, MgB_2 'nin uyum uzunluğunun diğer süperiletkenlerin uyum uzunluğundan daha büyük olduğunu göstermektedir.

2.4.4. MgB_2 de İzotop Etkisi

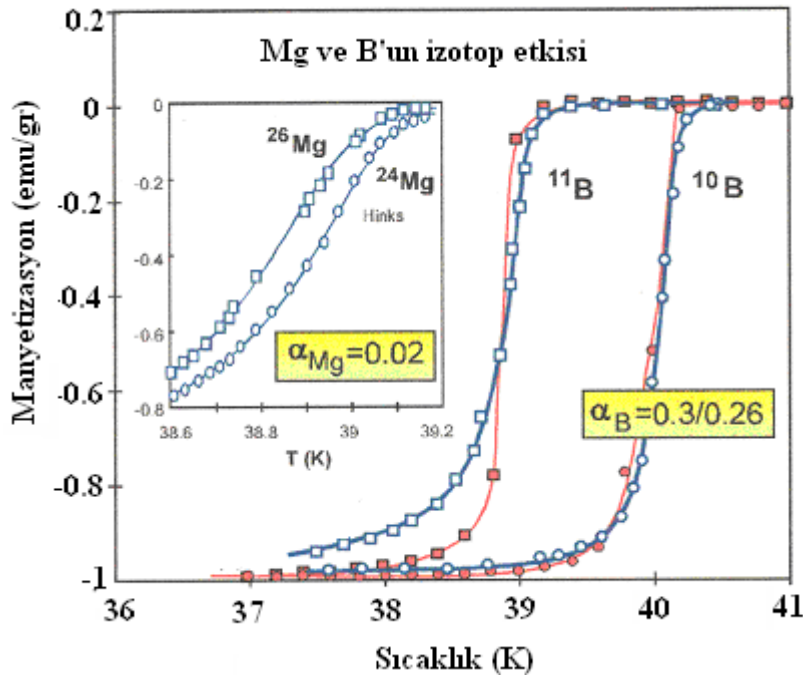
İzotop ölçümleri MgB_2 'de çift oluşum mekanizmasının fonon ilişkili olduğunu göstermektedir. ^{11}B elementinin daha hafif izotopu, ^{10}B ile yer değiştirdiğinde geçiş sıcaklığında 1K kadar kayma olmaktadır. MgB_2 'de kritik sıcaklığın yüksek olmasının bir nedeni de Bor atomlarının düşük kütlesidir ve yüksek titreşim frekansına sahip olduklarından T_c de yükselmeye sebep olabilmektedirler [51].

BCS teorisinde de öngörüldüğü gibi izotop etkisi için matematiksel denklem aşağıdaki gibidir:

$$T_c M^\alpha = C \quad (3.1)$$

Burada α , izotop katsayısını, M , atomik kütleyi, C ise sabit değeri temsil etmektedir. BCS teorisi, süperiletkenliğin elektron-fonon çiftlenimiyle gerçekleştiği geleneksel süperiletkenlerde, izotop katsayısını 0.5 olarak kabul etmektedir. ^{24}Mg , ^{26}Mg , ^{11}B ve ^{10}B izotoplarının bütün kombinasyonları çalışılmış ve B izotop katsayısının, $\alpha_B \approx 0.26 - 3.00$ [49] olduğu ve Magnezyum için de izotop katsayısının $\alpha_{Mg} = 0.02$ [27] olduğu bulunmuştur. Buradan da anlaşılacağı gibi Mg izotoplarının T_c 'ye etkisi B elementinden 10 kat daha düşük olarak sadece 0.1 K'dir.

Bu değerler süperiletkenlik oluşumunda B elementinin katkısının Mg elementinin katkısından daha fazla olduğunu da göstermektedir. MgB_2 için toplam izotop katsayısı ise $\alpha_{toplam} = \alpha_B + \alpha_{Mg} \approx 0.3 + 0.02 = 0.32$ olarak elde edilir. Bu sonuç BCS süperiletkeninde



Şekil 2.7. MgB₂ sisteminde izotopların T_c üzerindeki etkisi [44].

olması beklenen 0.5 seviyesinden oldukça düşüktür. Ayrıca toplam izotop etkisinin $\frac{1}{2}$ 'den küçük olması MgB₂'de çiftlenim mekanizmasının olduğunu da ortaya koyan bir değerdir.

MgB₂ alaşımı hem her iki elementinin farklı kütlelerdeki izotoplarının katkılanması ile T_c 'de benzer bir değişimin olduğu, hem de toplam izotop katsayısının tam olarak hesaplandığı birkaç yapıdan biri olma özelliğini de korumaktadır.

2.4.5. MgB₂ Sisteminde Anizotropi

Süperiletkenlikte anizotropi değeri, kristal yapıda yapının formatına, saflığına, sıcaklığına ve elde ediliş koşullarına göre farklılık göstermektedir. Anizotropi, kritik manyetik alan ve iletkenlik değerleri gibi karakteristik özelliklerin kristal eksenlerine göre farklılık göstermesidir.

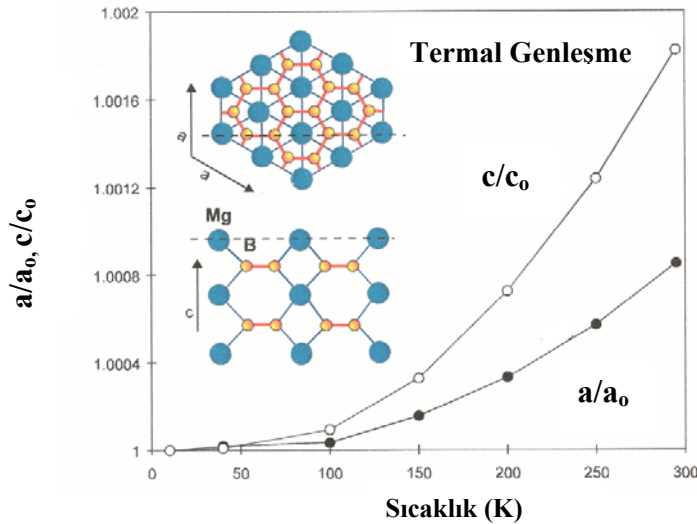
Anizotropi MgB₂ için diğer yüksek sıcaklık süperiletkenler ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Özellikle pratik uygulamalarda önemli olan anizotropi, kritik akım yoğunluğu değerlerini etkileyen önemli bir değerdir. Anizotropi ölçümlerinde film, şerit, kablo ve tek kristal yapılar incelendiğinde, en güvenilir sonuçları tek kristal yapılar vermektedir. MgB₂ süperiletken sisteminde, üst kritik manyetik alan değeri için yapılan ölçümlerde, kısmi kristalize olmuş yapılarda anizotropi oranı, $\gamma = H_{c2}^{llab} / H_{c2}^{llc}$, 1.1-1.7

arasında bulunmuştur. Ancak, bu değer tek kristal yapılarda 1.7-2.7 arasında iken, tozlarda 5-9 değerlerine yükselmektedir [44]. Sıcaklıktan hemen hemen bağımsız olmak üzere, yönlenmiş kristal yapıda gerçekleştirilen kritik akım yoğunluğu ölçümlerinde ise anizotropi $J_c^{ab} / J_c^c \approx 1.5$ civarında olduğu bulunmuştur [52].

2.4.6. MgB₂ Sisteminde Termal Genleşme ve Basınç Etkisi

MgB₂ için yapılan termal genleşme deneyleri kristalin büyüme eksenleri boyunca bir anizotropinin olduğunu ortaya çıkarmaktadır. MgB₂'nin c-eksenindeki tepkinin a-eksenine göre daha fazla olduğu deneysel verilerle bulunmuştur. Aynı sıcaklıktaki verilere göre örgü parametrelerindeki karşılaştırmalardan c-ekseni örgü parametresinin a-ekseni örgü parametresinin neredeyse iki katı şeklinde arttığı gözlenmiştir [53]. Şekil 2.8'de de görüldüğü gibi düzlem dışı Mg-B bağının düzlem içi Mg-Mg bağından daha zayıf oluşu B içeren yapılarda genel olarak bir anizotropi olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilmektedir.

MgB₂ süperiletken sisteminde basıncın etkisinin ise T_c üzerinde olumsuz etkisi olduğunu, T_c 'yi düşürdüğü değişik çalışma grupları tarafından bulunmuştur [27,54,55]. Basınçla birlikte T_c 'nin düşüşü BCS teorisinde B elementinden kaynaklanan fonon frekanslı çiftlenim mekanizmasıyla uyuşan bir sonuçtur.



Şekil 2.8. MgB₂'nin eksenlere göre termal genleşme oranları [44].

2.4.7. MgB₂ Süperiletken Materyalinin Hazırlanma Yöntemleri

MgB₂ alaşımı kimyasal toz üreticilerinden stokiyometrik formda hazır olarak temin edilebildiği gibi günümüzde artık laboratuvarlarda da rahatlıkla üretilebilmektedir. Ancak laboratuvar ortamında MgB₂ materyalini hazırlayabilmek için farklı metotlar kullanılabilmektedir.

Bu metotlar içerisinde en yoğun bir şekilde kullanılanı klasik katıhal reaksiyon tekniğidir. Bu teknik için daha önceden saflaştırılmış olan Mg ve B stokiyometrik oranda tartılıp argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra çelik reaktörler içerisinde yüksek sıcaklıklara (900-1000 °C) çıkılarak belirli bir süre (24-48 saat) reaksiyonun tamamlanması beklenir. Daha sonra reaktörlerden çıkarılan ürün “ball-milling” veya diğer klasik öğütme “değirmen” metodu ile mikron veya sub-mikron boyutuna getirilerek kullanıma hazır hale sokulur.

MgB₂ süperiletken kimyasal toz üretiminde kullanılan bir diğer yöntem de katıhal difüzyon tekniğidir. Bu yöntemde saf Mg tozlar erime sıcaklığı yüksek olan Mo, Ta vb. tüpler içerisine saf B elementinden üretilmiş B telleri/çubukları’nın yanına dökülerek Ar atmosferinde ve yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlemi sonucunda B çubuk veya tele Mg’nun difüzyonu sağlanmış olur ve MgB₂ fazı elde edilebilir. Bu ısıtılma işlemin sonrasında tüpler içerisindeki tel çıkarılarak öğütülür ve toz MgB₂ olarak elde edilmiş olur. Çoğu zaman homojen bir dağılım elde edebilmek için ara öğütmeler ile birlikte kontrollü ısıtılma işlemleri birkaç kez tekrar edilebilmektedir.

Ancak son yıllarda bu tez çalışmasına da konu olduğu gibi farklı yöntemler kullanılarak da değişik saflık mertebelerinde MgB₂ malzemesi hazırlanabilmektedir. Bunlar “ultrasonik spreyleme” ve “sol-jel” metotlarıdır. Fakat hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın bu malzemenin iki önemli problemi vardır. Bunlardan ilki ve en önemli olanı alaşımdaki özellikle Mg’nun oksijene olan duyarlılığıdır. Bunun için de toz malzeme hazırlanırken inert atmosferler kullanılmaktadır. Diğer problem ise Mg ile B materyallerinin erime noktalarının bir birlerinden son derece farklı olmasıdır. Genelde reaksiyon yüksek sıcaklıkları gerektirdiği için ve Mg’nun 650 °C den itibaren buharlaşmaya başlamasından dolayı reaksiyon ortamı ya bir miktar fazla Mg malzemesi ile takviye edilir yada içerisinde Mg gazı bulunan atmosferler kullanılmaktadır. Fakat günümüzde bu tür problemler rahatlıkla baş edilebilmektedir.

Stokiyometrik olarak hazırlanan tozlardan daha sonra teknolojik uygulamalara geçilebilmektedir. Günümüze kadar yapılan en önemli uygulamalar; şerit, tel, çubuk, ince/kalın filmler ve hacimsel (bulk) malzemelerdir. Özellikle şerit ve teller kullanılarak NMR sistemleri için magnet üniteleri, ince filmlerde kullanılarak bolometreler ve SQUID devrelerin yapıldıkları bilinmektedir.

2.4.8. MgB₂ Süperiletken İnce Film Üretimine Yönelik Çalışmalar

MgB₂ süperiletken malzemesinin keşfinden sonra farklı metotlar kullanarak ince film formunda üretimi ve teknolojiye uyarlanması konusunda birçok çalışma yapılmıştır. İnce film hazırlama yöntemleri genel olarak fiziksel veya kimyasal yolla elde edilmiş buharın/taneciklerin uygun altlıklar üzerine biriktirilmesi şeklinde olmaktadır [56-62]. Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinde (PVD) genel olarak bir hedef veya katı maddenin yüksek sıcaklıklara çıkartılarak buhar haline getirmek veya hedef malzeme hızlandırılmış iyonlarla bombardıman edilip buharlaşması sağlanır. Yüksek vakum ortamında veya kontrollü atmosferde yapılan bu işlemler sonucunda buhar, altlıklar üzerinde toplanarak ince film MgB₂'ler elde edilir [63-71].

Kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinde (CVD) ise genel olarak katı veya sıvı formda olan farklı hedef malzemeden elde edilen buharların, eğer varsa ortamdaki gaz ile reaksiyona girerek farklı bir yapı oluşturup bu yapının altlıklar üzerine toplanması ile sağlanır [72-74]. Aslında bu iki yöntem arasındaki en önemli fark, PVD' de altlık üzerinde elde edilecek ince filmin işlem öncesi katı halde mevcut olması, CVD' de ise ince filmin yapıtaşlarının işlem öncesinde mevcut olmayıp işlem esnasında tepkimeyle oluşmasıdır.

Bununla birlikte her iki PVD ve CVD metotları ile üretilen ince filmler stokiyometrik yapılarına ve kullanılan malzemeler göre "*in-situ*" veya "*ex-situ*" olarak işlem görmektedirler [75-83,84-86]. *In-situ* yöntemde ince filmler üretilirken aynı zamanda altlıklar belirli sıcaklıklarda tutularak hem biriktirme hem de ısıt işlemleri aynı anda birlikte gerçekleştirilmiş olurlar ve ayrıca bir ısıt işleme (kristalizasyon için) gerek kalmaz. Ancak *ex-situ* yöntem de örneğin; tabaka tabaka filmler üretildikten sonra belirli atmosferlerde ve farklı işlemler ile (tüp içerisinde veya Mg gibi çabuk buharlaşan malzemelerden fazladan bir miktar ortama konarak ya da Mg'un gaz formu kullanılarak) ısıt işlemleri gerçekleştirilir film üretimi tamamlanır [87-88].

Bu yöntemler kullanılarak 100-800 nm kalınlığında MgB_2 filmler genellikle MgO , SrTiO_3 , Al_2O_3 , YSZ gibi seramik tek kristal altlıklar ya da Ni, Fe ve benzeri saf metaller üzerinde üretilmişlerdir ve 39 K ile 28 K arasında değişen (ısıtım işlem ve üretim metoduna bağlı olarak) T_c değerine sahiptirler [89]. MgB_2 malzemesi için en uygun altlığın, hem bu tez çalışmamızda hem de literatürde görüldüğü kadarı ile Al_2O_3 tek kristal altlığı olduğu tespit edilmiştir. Uygun şartlarda hazırlanmış olan MgB_2 ince film süperiletken filmlerde kritik akım yoğunluğunun, J_c , HT_c filmlere göre 10 ile 100 kat daha yüksek değerlerde elde edildiği gözlenmiştir [90-91]. Örneğin; Moon ve arkadaşlarının elektron demeti ile ürettiği ince filmlerde $1.1 \times 10^7 \text{ Acm}^{-2}$ (15 K de 0 T da) [92], Eom ve arkadaşlarının PLD metodu ile ürettikleri filmlerde $3 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ (4.2 K de 1 T da) [93] kadarlık bir akım yoğunluğuna ulaşılmıştır.

MgB_2 ince film elde etmede az sayıda da olsa püskürtme yöntemi kullanılarak yapılan çalışma vardır. Örneğin Saito ve arkadaşları [94] carrousel tipi püskürtme (sputtering) ile Mg ve B'ü yan yana konmuş iki farklı hedeften dönen ve yaklaşık 250 °C de ısıtılmış altlıklar üzerine düşürerek ince filmler elde etmişlerdir. Bu filmlerin T_c değerleri ~28 K ve geçiş genişliği de ΔT de 1 K civarındadır. Ancak genel olarak bakıldığında belli başlı çalışmalar aşağıda verildiği gibi sıralanmaktadır:

Grassano ve arkadaşları [95] MgB_2 ince filmleri PLD yöntemi ile ve zenginleştirilmiş Mg hedeften 400 °C - 450 °C de ısıtılmış altlıklar üzerine düşürerek üretmişlerdir. Bu filmlerde ~25 K de süperiletken geçiş göstermişlerdir. Bunlar ile birlikte Ueda ve arkadaşları [96], Jo ve arkadaşları [97] ve Erven ve arkadaşları [98] da çok yüksek vakum altında (UHV) MgB_2 filmleri buharlaştırma yöntemi ile elde etmişlerdir. Bu üç ayrı grup da altlıkları 200 °C ile 300 °C arasında ısıtmışlar, aşırı magnezyum buharlaşmasını önlemek için ortama magnezyum gazı göndermişler ve bunun sonucun da 33-35 K civarında T_c değerine ve 1 K den daha az geçiş aralığına sahip ince filmler üretmişlerdir. Bu şekilde üretilen filmlerde tanecik büyüklüklerinin 50-250 nm olduğu, hatta detaylı incelemelerde ~40 nm büyüklüğünde taneciklerin MgB_2 'nin yapılanmasında temel rol oynadıklarını bulmuşlardır.

Zeng ve arkadaşları [99] hibrid fiziksel-kimyasal buharlaştırma (HPCVD) tekniğini kullanarak epitaxial MgB_2 filmler üretmişlerdir. Üretim sırasında di-borana (B_2H_6) azot ve hidrojen gazı, Mg'ü da altlıklara yakın bir yere konan magnezyum parçacıklarından yaklaşık 700 °C'de ısıtarak elde etmişlerdir. Bu grupta aşırı magnezyum buharlaşmasını

önlemek için ortama belli miktar magnezyum gazı göndermişler ve kaliteli tek kristal filmler ($T_c \sim 40$ K, $J_c \sim 3.5 \times 10^7$ Acm⁻²) üretmişlerdir.

Diğer karmaşık sistemlere kıyasla “Ultrasonic spray pyrolysis ” metodu yalnızca düz yüzeyleri değil tel, küre, şerit ve daha farklı geometrik şekilleri de kaplamaya uygun ve aynı zamanda maliyet açısından çok daha ucuz, basit, vakum ortamı gerektirmeyen, bir metottur. Homojen, küresel ve nano-boyutta (50-250 nm) tanecik dağılıma sahip kaplamalara imkân sağlamasında önemli bir avantaj olmaktadır [100-102].

Ultrasonik spreyleme yöntemi ilk önce Ferreri ve arkadaşları tarafından YBCO süperiletken sistemi için kullanılmıştır [103]. YBCO nun nitratlı bileşikler kullanılarak hazırlanan filmlerin güzel bir şekilde yönelmiş oldukları ve 77 K de 10^5 Acm⁻² kritik akım yoğunluğuna, J_c , sahip oldukları açıklanmıştır. Benzer sonuçlar YBCO için Shields [104], Shindl [105] ve Ferreri [106] tarafından da bulunmuştur.

USP metodu bir diğer süperiletken aile olan BSCCO için Yoo ve arkadaşları [107] tarafından uygulanmıştır. Bu çalışmada da BSCCO ‘nun metal tuz çözeltisi hazırlanmış ve yaklaşık 1 μ ve daha düşük (nano boyutta) BSCCO tanecikleri elde edilmiştir. Bunun için 2.4 MHz de çalışan ultrasonik nebulizer sistemi kullanılmıştır. BSCCO için taşıyıcı akım yoğunluğunun (transport critical current density) 25 kAcm⁻² olduğu ve T_c ’nin de 100 K’ nin üzerinde olduğu belirlenmiştir.

USP yöntemi kullanılarak nano-boyuttaki parçacıklardan oluşan MgB₂ ile ilgili olarak literatürde ancak 3 farklı çalışmaya ulaşılmıştır [108-110]. Bu çalışmalarda J.W. Ko tarafından yapılmıştır. Ancak, teknolojik uygulamalar örneğin kalın/ince film gibi özellikleri araştırılmamıştır. Bu çalışmalarda ana hedef olarak parçacık büyüklüğü başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu veya atomizasyon parametresi değiştirilerek ayarlanmaya çalışılmış sonuçta 100 nm ve daha küçük parçacık büyüklüğüne ulaşılmıştır. Ancak, bu nano-taneciklerin 35 ile 40 K arasında süperiletkenlik geçiş sıcaklığına, T_c , ve 10^5 - 10^6 Acm⁻² mertebesinde kritik akım yoğunluğu J_c değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

Süperiletken malzemelerin elektronik, manyetik ve optik uygulamalarda ince/kalın film veya tel ve şerit formunda kullanılması için günümüzde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Farklı teknikler kullanılarak yüksek kalitede ince/kalın filmler hazırlanmaktadır. Ancak, hangi üretim yöntemi kullanılırsa kullanılsın bir takım zorluklar ortaya çıkmaktadır. Bu zorluklardan en önemli olanı yüksek vakum ortamına ihtiyaç duyulmasıdır. Hatta CVD gibi kimyasal buharlaştırma ve benzeri tekniklerde de stokiometri problemleri sıkça ortaya çıkmaktadır.

Bütün bu karmaşık sistemlere kıyasla “Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP)” (ultrasonik nebulizasyon) metodu maliyet açısından çok daha ucuz, çok yüksek vakum ortamı gerektirmeyen, büyük ölçekte sadece düz yüzeyleri değil tel, küre, şerit ve daha farklı geometrik şekilleri de kaplamaya uygun bir metottur. En önemli özelliği ise sadece ince film üretimi için değil, aynı zamanda homojen, küresel ve nano-boyutta (40-250 nm) tanecik dağılıma sahip kaplamalara imkan sağlayan bir metot olarak son yıllarda gelişmiş ülkelerde ön plana çıkmasıdır [100-102, 111-113].

Nano mertebede tanecik büyüklüğüne sahip toz üretiminde de kullanılan USP metodunda başlangıç çözeltisi ultrasonik titreştirici yardımı ile nano-boyutta zerrecikler bulutu haline getirilir ve bir ısıtıcıdan geçirilerek sürücü gaz yardımı ile bir reaktörde toplanır. Toplanan bu toz zerrecikleri küresel formda ve boyutları da 50-250 nm kadar olmaktadır. Ancak bu yöntem seramik süperiletkenler ile çalışan gruplar tarafından çok iyi bilinmesine rağmen hem HT_c 'ler hem de MgB_2 sistemi için diğer yöntemler gibi çok yoğun bir şekilde bugüne kadar kullanılmamıştır ve literatürde kısıtlı sayıda USP metodu ile üretilmiş filmlere rastlanmaktadır.

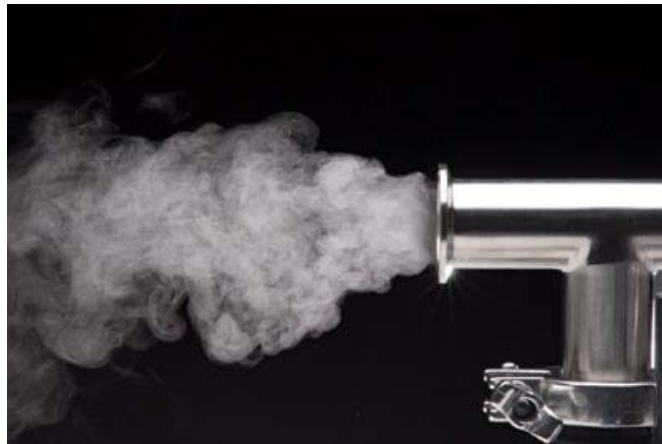
Bu tez kapsamında yaptığımız çalışmalar iki ana fazda toplanabilir. Birinci faz çalışmalarımız kapsamında; değişik çözücüler kullanılarak sıvı forma dönüştürülen $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, H_3BO_4 ve $NaBH_4$ bileşikleri USP (nebulizasyon) sistemi kullanılarak MgO , $SrTiO_3$ ve Al_2O_3 tek kristal altlıklar kaplanmış ve ince filmler elde edilmiştir. İkinci fazda ise tanecik boyutu 40-80 nm olan stokiometrik olarak hazırlanmış MgB_2 tozlar termal buharlaştırma yöntemi ile MgO , $SrTiO_3$ ve Al_2O_3 tek kristal altlıklar kaplanarak ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında üretilen ince filmlerin üretim süreçleri ve deneysel analiz yöntemleri aşağıdaki bölümlerde tanımlanmıştır.

3.1. Ultrasonik Spreyleme “Nebulizasyon” Yöntemi ile İnce Film Üretimi

Nebulizasyon sisteminin temel mantığı yüksek titreşim frekansı kullanılarak sıvı forma (çözelti) getirilmiş malzemelerin mevcut kimyasal bağ yapısını bozarak (kırarak) çok küçük boyutlarda (30-500 nm) sıvı zerrecikler (sıvı bulutu) olarak püskürtmektir, Şekil 3.1. Bu arada nebulizatörden çıkan zerrecikler ortamda hareket ederken (sürücü gaz yardımı ile) birbirleriyle çok sayıda çarpışmalar yaparak şekilsel olarak küresel forma dönüşürler ve sıcak bir ortamdan geçerken de kuruyan nano boyuttaki tozlar ya bir toplanma haznesine düşerler ve burada toplanırlar veya değişik formatta kullanılan altlıklar üzerine değişik sıcaklıklarda düşürülerek ince filmler haline getirilebilirler.

Çalışmalarımız sırasında nebulizatörden çıkan yaş tanecik bulutu sürücü gaz yardımı ile (çalışmalarımız boyunca argon gazı kullanılmıştır) nebulizatörün hemen arkasına monte edilmiş olan üç bölgeden homojen bir formda 1200 °C’ye kadar ısıtılabilen bir quartz cam boru (fırının içine yerleştirilmiştir) içerisinden geçirilerek MgO, SrTiO₃ ve Al₂O₃ tek kristal altlıklar üzerine düşürülüp ince filmler üretilmiştir, Şekil 3.2.

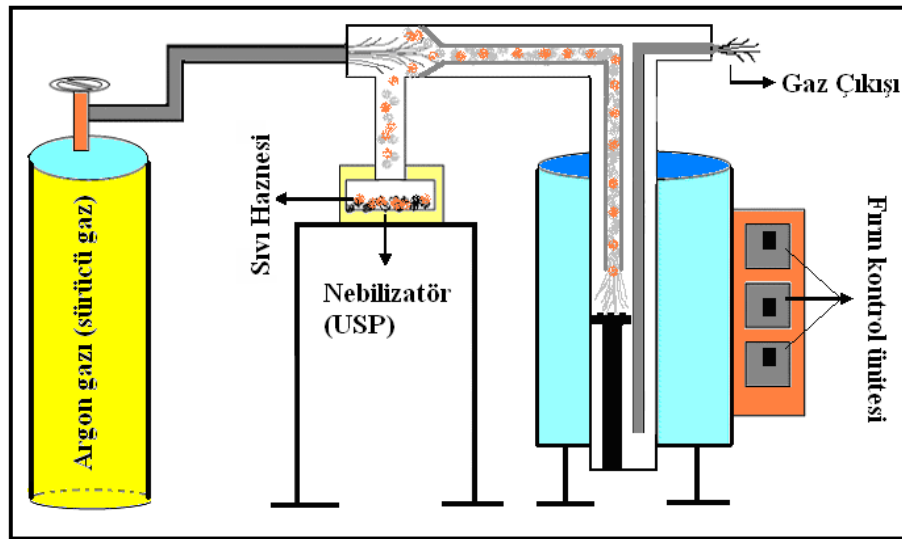
Deneyisel çalışmalarımızın bu kısmında 2.4 MHz 100W’da sürekli çalışabilen SONAER-241PG (USA) marka Ultrasonik Sprey Poyrolosis (USP) “nebulizasyon” sistemi ve Alser Proterm PTF-12 tüp fırın sistemi (dikey konumda) kullanılmıştır. Fırın sisteminin üç farklı bölgeden ısıtılması ise Honeywell F-1116 P.I.D. kontrollü dijital sıcaklık kontrol üniteleri ile sağlanmıştır. Nebulizasyon sırasında da sürücü gaz olarak %99.99 saflıkta Argon gazı kullanılmıştır. Deneyisel kurulumun şematik gösterimi Şekil 3.3’de sunulmuştur.



Şekil 3.1. Tez kapsamında kullanılan nebulizatörden çıkan yaş tanecik bulutu.



Şekil 3.2. a-) Nebulizasyon sisteminin bileşenleri, b-) fırın içerisine yerleşecek şekilde toplanmış hali, c-) sistemin kullanıma hazır durumu.



Stokiyometrik MgB_2 ince filmlerin hazırlanması için öncelikle MgCl_2 ile H_3BO_3 malzemesi 1:2 molar oranında tartılmış daha sonra da de-iyonize su, saf aseton, saf alkol ve LAPSA (lineeralkalibenzenesülfonitasit) kullanılarak (kimyasal olarak kaydırıcılığı artırmak için) sıvı çözelti formuna getirilmiş ve nebulizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra MgCl_2 kimyasal tozu ile NaBH_4 kimyasal tozu yukarıda bahsedilen çözücüler ile değişik oranlarda karıştırılarak sıvı çözelti formuna getirilmiştir.

Benzer şekilde $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ kimyasal tozu ile hem H_3BO_4 hem de NaBH_4 kimyasalları farklı oranlarda çözücüler kullanılarak sıvı çözeltileri hazırlanmış ve sonrada USP sistemi ile nebulizasyonlar yapılmıştır. Her bir bileşik ile çözeltiler hazırlanırken uygun molar oranlar, uygun çözücü miktarları ve nebulizasyon şartları belirlenmiş ve tablolar haline getirilmiştir. Bu tablolardan yola çıkarak da en verimli şart ile filmler üretilmeye çalışılmıştır. Tez çalışmalarımız kapsamında kullanılan kimyasal $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , NaBH_4 ve H_3BO_4 tozları %99.9 saflıkta olup Alfa-Aesar üretimidir.

Nebulizasyon öncesi sıvılaştırılmaları işlemi için ise farklı oranlarda de-iyonize su, yüksek saflıkta aseton, alkol ve LAPSA kullanılarak sabit 22 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı ile en az 2 saat süreyle çözünmeleri beklenmiş ve daha sonra da elde edilen sıvı çözeltiler nebulizasyon sisteminin haznesine 50 cc'lik partiler halinde boşaltılmıştır. Her bir kimyasal malzeme için en uygun çözücü belirlenmiş ve yoğunlukla çalışma bunlar üzerinde yapılmıştır. Bu şekilde elde edilen filmlerin daha sonra SEM, EDX ve XRD analizleri yapılarak karakterize edilmişlerdir.

3.2 Thermal Evaporation (Termal Buharlaştırma) Yöntemi ile İnce Filmlerin Üretimi

Tez kapsamında ikinci bir yöntem olarak termal buharlaştırma yöntemi ile ince filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem de daha önceden yine Ultrasonik spreyleme metodu ile hazırlanmış 40-80 nm büyüklüğünde tanecik boyutuna sahip stokiometrik Mg ve B toz kimyasalı [114] ve çift potalı Leybold Univex 300 termal buharlaştırma sistemi (TBY), Şekil 3.4, ve MgO, Al₂O₃ ve SrTiO₃ tek kristal altlıklar kullanılmıştır.

Buharlaştırma işlemi 10⁻⁷ torr vakum altında iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada buharlaşması daha zor ve yüksek akım gerektiren B materyali akım değeri 10 A den başlayarak 400 A'ye kadar artırılıp eritme potasındaki malzeme bitene kadar (20-60 dakika) beklenmiştir. İkinci aşamada ise ortamın vakumu bozulmadan B tozların bulunduğu potaya uygulanan akım kesilerek Mg potasına 10-275 A arasında akım (10-30 dakika) uygulanarak Mg buharının daha önce (ilk aşamada) altlıklar üzerine kaplanmış olan B tabakasının üzerine buharlaşması (kaplanması) sağlanmıştır.

Termal buharlaştırma metodu (TBY) ile bu şekilde üretilen ince filmler daha sonra molibden tüpler (her iki ucu kapalı olacak şekilde) içerisinde ilave 0.5 gr Mg toz ile birlikte (deneysel çalışmalarımız sırasında tespit edilen en uygun oran, tüpler içerisinde yüksek sıcaklıklarda Mg buharlaşmasını bastırmak için) 750 °C, 850 °C ve 950 °C de 15 dakika argon gazı ortamında ısıtılma işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu şekilde hazırlanan ince filmlerin daha sonra SEM, EDX, XRD, R-T, MR-T, M-H ve J_c analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.4. a-) Termal buharlaşma sisteminin dış görünüşü, b-) buharlaşma işlemi sırasında sistemin içersinin görünümü.

3.3. X-Işınlari Kırınım (XRD) Analizleri

Tez çalışmamız boyunca XRD analizlerimiz İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku RadB-DMAX-II (toz örnekler için) ve Rigaku Rint-2000 bilgisayar kontrollü x-ışını difraktometreleri (ince filmlerin analizi için) kullanılarak üretilen materyallerin XRD grafikleri çekilmiş ve elde edilen grafiklerdeki pik değerleri her iki difraktometre için "Jade 6.0+ Crystal Refinement" programı ve Rietveld iterasyon ve çözümleme yöntemi (paket program halinde) kullanılarak mikroyapısal çözümlemeleri yapılmıştır. Bu programlar yardımı ile bulunan sonuçlar daha sonra literatürle karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

Üretilen ince filmlerin XRD ölçümleri her iki cihazda oda sıcaklığında CuK_α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak $2\theta = 3-80^\circ$ aralığında, $3^\circ/\text{dk}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Ancak malzemelerin oksijene olan duyarlılıkları bilindiği için ısıtma işleminden hemen sonra mümkün olan en kısa zamanda (yaklaşık 2-5 dakika) ölçümler gerçekleştirilmeye ve oksijen safsızlıklarından arındırılmaya çalışılmıştır.

3.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışınları (EDX) Analizleri

Taramalı Elektron Mikroskop'u (SEM-Scanning Electron Microscopy) analizlerimiz yine İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) Laboratuvarı'nda bulunan LEO marka ve EVO 40 XVP (Extended Variable Pressure, 400-750-3000 Pascal) model, 30 kV hızlandırma voltajında SE (Secondary Electron) dedektörle 3 nm ayırma gücüne sahip, BSD (Back Scattering Detector) ve XVP modunda ise 4.5 nm ayırma gücü, 0.2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 10 ila 1.000.000 defa büyütme kapasitesine sahip elektron mikroskopu ile gerçekleştirilmiştir. EDX analizlerimiz ise SEM ünitesine monteli Bruker marka 125 eV ayırma gücünde detektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Filmlerin tanecik ve yüzey yapılarının belirlenmesi, faz dağılımı, taneciklerin dağılımı ve tanecikler arası bağlantıların niteliği ve nano boyutta oluşabilecek yabancı fazların tespiti için SEM incelemeleri 20 kV hızlandırma voltajında ve 1000-300.000 büyütme aralıklarında yapılmıştır. Bu şekilde 100 nm pencere boyutlarına inilmiş ve filmlerin yüzey morfolojileri hakkında detaylı analizler yapılmıştır.

Tez kapsamında üretilen örneklerin EDX çalışmaları da ince filmler için 5-25 kV hızlandırma voltajı altında gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek için yüzeylerin farklı bölümlerinden farklı pencere büyüklüklerinde ve spot genişliklerinde yapılan en az 12 ölçüm sonucunun ortalaması alınarak EDX analiz sonuçları tablolar halinde ilerleyen bölümlerde sunulmuştur. EDX analizlerimiz “ZAF correction” faktörleri kullanılarak en fazla $\% \pm 1$ hata oranı ile gerçekleştirilmiştir.

3.5. Elektriksel ve Manyetik Ölçümler (R-T, MR-T, M-H)

Tez kapsamında üretimini gerçekleştirdiğimiz ince film örneklerin elektriksel ve manyetik ölçümleri yapılarak karakterizasyonları tamamlanmıştır. Elektriksel ölçümler; sıcaklığa karşı elektriksel direnç (R-T) ve farklı manyetik alanlar altında (0-5 tesla arasında) elektriksel direnç-sıcaklık değişimleri (MR-T) deneylerini kapsamaktadır.

Manyetizasyon ölçümleri ise 0-5 tesla arasında uygulanan manyetik alana karşı örneklerde meydana gelen manyetizasyon değişimlerinin belirlenmesi (M-H) ile gerçekleştirilmiştir. R-T ölçümleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) Laboratuvarı’nda bulunan Leybold LT-10 düşük sıcaklık ölçüm sistemi ile standart 1 mA DC akım kullanılarak 10-300 K arasında gerçekleştirilmiştir.

Örnekler dakikada 1 K ile sıcaklık azaltılarak 10 K’ne düşürülmüş ve sistem daha sonra dakikada 1 K ısıtılarak ölçümler (ısınma modunda) alınmıştır. MR-T ölçümleri ise Cryogenic Q-3398 Vibrating Sample Magnetometre (VSM) sistemi ve Quantum Design MPMS-5T ölçüm sistemleri kullanılarak 0-5 tesla arasında alan uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Aynı sistemler kullanılarak M-H ölçümleri de yapılmış ve daha sonra da denklem 2.14’deki Bean ifadesi kullanılarak örneklerin kritik akım yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Tüm elektriksel ölçümlerimiz için dört nokta kontak yöntemi ve örnekler ile kontak uçlarının teması içinde iletken gümüş boya kullanılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLARI

4.1 Giriş

Tez çalışmamız kapsamında ince filmler iki farklı yöntemle üretilmiş ve bulunan sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Birinci yöntemde ince filmler Mg ve B içeren (MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, H_3BO_4 ve NaBH_4) kimyasal tozları ve farklı çözümler kullanılarak önce sıvı çözelti formuna getirilmiş daha sonra da Ultrasonik Sprey Piyrolisis (USP) veya Ultrasonik spreyleme (nebulizasyon) metodu kullanılarak MgO , SrTiO_3 ve Al_2O_3 tek kristal altlıklar fırın içerisinde ve argon atmosferinde kaplanarak ince filmler üretilmiştir.

İkinci yöntemde ise tanecik büyüklüğü 40-80 nm olan ve küresel formatta nano Mg ve B tozlar termal buharlaştırma yöntemi (TBY) ile ince film formunda MgO , SrTiO_3 ve Al_2O_3 tek kristal altlıklar üzerine kaplanarak hazırlanmıştır. Daha sonra her iki yöntemle hazırlanan filmlerin karakterizasyonlarına geçilmiştir ve bulunan sonuçlar ve değerlendirmesi ise aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

4.2. Nebulizasyon Yöntemi Kullanılarak Üretilen İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Stokiyometrik MgB_2 ince filmlerin hazırlanması için öncelikle 1:2 molar oranında daha sonrada stokiyometrik oranın tam olarak elde edilmesi açısından (Mg'nin düşük sıcaklıklarda buharlaşması ile kayıp olan miktarı telafi etmek için) 1.25:2 molar oranında Mg ve B içeren (MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, H_3BO_4 ve NaBH_4) kimyasal tozları tartılmış daha sonra da de-iyonize su, saf aseton, saf alkol ve LAPSA (lineeralkalibenzenesülfonitaset) çözümleri kullanılarak (kimyasal olarak kaydırıcılığı artırmak için) sıvı çözelti formuna getirilmiştir. Bu şekilde elde edilen sıvı formdaki MgCl_2 ile H_3BO_4 , MgCl_2 ile NaBH_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ile NaBH_4 ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ile H_3BO_4 çözeltilerinin sırasıyla nebulizasyonu daha önceden yüzeyleri alkol, aseton ve de-iyonize su ile temizlenmiş MgO , SrTiO_3 ve Al_2O_3 tek kristal altlıklar üzerine gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarımız sırasında her bir bileşik ile çözeltiler hazırlanırken uygun çözücü miktarları ve nebulizasyon şartları belirlenmiş ve tablolar haline getirilmiştir. Bu tablolardan yola çıkarak da en verimli şartlarda filmler üretilmeye çalışılmıştır.

4.2.1. $MgCl_2$ ile H_3BO_4 ve $MgCl_2$ ile $NaBH_4$ Nebulizasyonu İçin Üretim Şartları

1:2 mol oranında tartılan $MgCl_2$ ile H_3BO_4 kimyasal tozları farklı oranlarda de-iyonize su, saf aseton, saf alkol ve LAPSA çözücüleri ile oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile çeker ocak içerisinde karıştırılarak çözelti haline getirilmiştir. Bu çözeltiler daha sonra USP sisteminin haznesine 50 cc'lik partiler halinde boşaltılarak nebulizasyon gerçekleştirilmiştir.

Ancak yüksek sıcaklıklarda nebulizasyon yapıldığında Mg oranında az da olsa bir kayıp söz konusu olduğu için 1:2 mol oranına ilave olarak 1.25:2 mol oranında da çözelti hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarımız boyunca 65 farklı çözücü miktarları denenmiş olup ulaşılan en iyi şartlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

İnce filmler hazırlanırken hemen her sıcaklıkta nebulizasyon sisteminin çalıştığı gözlenmiştir. Ancak filmlerde kristalleşmenin olabilmesi ve film tabakası ile altlıkların bir birlerine yapışması için oda sıcaklığından itibaren 950 °C'ye kadar farklı sıcaklıklarda nebulizasyonlar yapılmıştır. Bu sıcaklıklar içerisinde en uygun olanının 900 °C - 950 °C olduğu görülmüştür. 900 °C - 950 °C sıcaklık aralığından daha düşük sıcaklıklarda ya film tabakası ile altlıklar arasında tutunma problemi yada tam olarak kristalleşmeme problemi ile karşılaşmış ve bu bağlamda tüm deneysel çalışmalar için optimum sıcaklık olarak 950 °C seçilmiş ve nebulizasyon yöntemi ile filmler hazırlanırken bu sıcaklık kullanılmıştır.

Mg'lu bileşikler ile çalışmalarımız sırasında Mg'un 650 °C'den itibaren buharlaşmaya başlamasından dolayı fırının üst orta kısmında bir noktaya saf Mg (her bir nebulizasyon sırasında 0,5 gr'ın uygun değer olduğu ön çalışmalarımız sırasında tespit edilmiştir) toz konarak fırın içerisinde ilave Mg buharı da oluşturulmuş ve bunun faydası görülmüştür. Bu şekilde yapılan filmlerin fiziksel elektriksel ve manyetik özelliklerinin çok daha iyi olduğu ön denemeler sonucunda tespit edildiği için Mg'lu bileşiklerin tümünün nebulizasyonu sırasında ilave Mg buharı kullanılmıştır.

$MgCl_2$ ile $NaBH_4$ çözeltisi de $MgCl_2$ ile H_3BO_4 malzemesi ile aynı şartlarda hazırlanmıştır. $MgCl_2$ ile $NaBH_4$ çözeltisi için belirlenen en uygun şartlarda Tablo 4.2'de sunulmaktadır. Hem $MgCl_2$ ile $NaBH_4$ çözeltisi hem de $MgCl_2$ ile H_3BO_4 çözeltileri için en uygun çözücünün de-iyonize su olduğu çalışmalarımız sonucunda bulunmuştur. Buna ilaveten alkol, aseton veya LAPSA değişik oranlarda karıştırıldığında veya tek başlarına çözücü olarak kullanıldıklarında nebulizasyonun etkilendiği ve kullanılan 2.4 MHz nebulizasyon gücünün yetersiz kaldığı saptanmıştır.

Tablo 4.1. MgCl_2 ile H_3BO_4 kullanılarak hazırlanan 1:2 ve 1.25:2 mol oranlarındaki çözeltilerin nebulizasyonu için bulunan en uygun şartlar.

Malzeme ve mol oranı	Çözelti oluşumu için katılan çözücüler ve miktarları	Çözünme durumu	Nebulizasyon durumu
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	LAPSA, 10 ml	Yok	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	LAPSA, 45 ml	Yok	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	H_2O , 15 ml	Tamamen Çözündü	Çok İyi
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	H_2O , 35 ml	Tamamen Çözündü	Çok İyi
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	Alkol, 25 ml	Zayıf	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	Alkol, 45 ml	Zayıf	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	Aseton, 25 ml	Zayıf	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	Aseton, 45 ml	Zayıf	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA+ 15 ml H_2O	Yok	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA+ 25 ml H_2O	Var	Az
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml H_2O + 10 ml alkol	Az	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 40 ml H_2O + 10 ml alkol	Az	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml H_2O + 10 ml aseton	Az	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 40 ml H_2O + 10 ml aseton	Az	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 10 ml alkol	Yok	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml alkol	Zayıf	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 10 ml aseton	Yok	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml aseton	Yok	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1.25:2)	10 ml LAPSA + 30 ml H_2O + 10 ml alkol	Var	Az
MgCl_2 : H_3BO_4 (1.25:2)	10 ml LAPSA + 30 ml H_2O + 10 ml aseton	Az	Yok
MgCl_2 : H_3BO_4 (1.25:2)	H_2O , 15 ml	Tamamen Çözündü	Çok İyi
MgCl_2 : H_3BO_4 (1.25:2)	H_2O , 35 ml	Tamamen Çözündü	Çok İyi
MgCl_2 : H_3BO_4 (1.25:2)	10 ml LAPSA+ 25 ml H_2O	Var	Az
MgCl_2 : H_3BO_4 (1.25:2)	10 ml LAPSA + 30 ml H_2O + 10 ml alkol	Var	Az
MgCl_2 : H_3BO_4 (1.25:2)	LAPSA, 15 ml+ H_2O , 10 ml+ alkol, 10ml	Az	Yok

Tablo 4.2. MgCl₂ ile NaBH₄ kullanılarak hazırlanan 1:2 ve 1.25:2 mol oranlarındaki çözeltilerin nebulizasyonu için bulunan en uygun şartlar.

Malzeme ve mol oranı	Çözelti oluşumu için katılan çözücüler ve miktarları	Çözünme durumu	Nebulizasyon durumu
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	LAPSA, 10 ml	Yok	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	LAPSA, 45 ml	Zayıf	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	H ₂ O, 15 ml	Tamamen Çözündü	Çok İyi
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	H ₂ O, 35 ml	Tamamen Çözündü	Çok İyi
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	Alkol, 25 ml	Zayıf	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	Alkol, 45 ml	Zayıf	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	Aseton, 25 ml	Zayıf	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	Aseton, 45 ml	Zayıf	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	10 ml LAPSA+ 15 ml H ₂ O	Yok	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	10 ml LAPSA+ 25 ml H ₂ O	Var	Az
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml H ₂ O + 10 ml alkol	Zayıf	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	10 ml LAPSA + 40 ml H ₂ O + 10 ml alkol	Az	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml H ₂ O + 10 ml aseton	Zayıf	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	10 ml LAPSA + 40 ml H ₂ O + 10 ml aseton	Az	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	10 ml LAPSA + 10 ml alkol	Yok	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml alkol	Zayıf	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	10 ml LAPSA + 10 ml aseton	Yok	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml aseton	Yok	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1.25:2)	10 ml LAPSA + 30 ml H ₂ O + 10 ml alkol	Var	Az
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1.25:2)	10 ml LAPSA + 30 ml H ₂ O + 10 ml aseton	Az	Yok
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1.25:2)	H ₂ O, 15 ml	Tamamen Çözündü	Çok İyi
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1.25:2)	H ₂ O, 35 ml	Tamamen Çözündü	Çok İyi
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1.25:2)	10 ml LAPSA+ 25 ml H ₂ O	Var	Az
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1.25:2)	10 ml LAPSA + 30 ml H ₂ O + 10 ml alkol	Var	Az
MgCl ₂ : NaBH ₄ (1.25:2)	LAPSA, 15 ml+ H ₂ O, 10 ml+ alkol,10ml	Az	Yok

4.2.2. $Mg(NO_3)_2$ ile H_3BO_4 ve $Mg(NO_3)_2$ ile $NaBH_4$ Nebulizasyonu İçin Üretim Şartları

1:2 mol oranında tartılan $Mg(NO_3)_2$ ile H_3BO_4 kimyasal tozları kesim 4.2.1 deki gibi farklı oranlarda de-iyonize su, saf aseton, saf alkol ve LAPSA çözümleri ile oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile çeker ocak içerisinde karıştırılarak çözelti haline getirilmiştir. Bu çözeltiler daha sonra USP sisteminin haznesine 50 cc'lik partiler halinde boşaltılarak nebulizasyon gerçekleştirilmiştir. $Mg(NO_3)_2$ ile H_3BO_4 karışımından hazırlanan malzeme için farklı çözücü miktarları denenmiş olup ulaşılan en iyi şartlar Tablo 4.3'de verilmiştir.

$Mg(NO_3)_2$ ile $NaBH_4$ çözeltisi de $Mg(NO_3)_2$ ile H_3BO_4 malzemesi ile aynı şartlarda hazırlanmıştır. $Mg(NO_3)_2$ ile $NaBH_4$ çözeltisi için belirlenen en uygun şartlarda Tablo 4.4'de sunulmuştur. Bu seri örneklerin hazırlanması aşamasında hem $Mg(NO_3)_2$ ile H_3BO_4 çözeltisi hem de $Mg(NO_3)_2$ ile $NaBH_4$ çözeltileri için en uygun çözücünün de-iyonize su olduğu saptanmıştır. Ancak sadece alkol, aseton veya LAPSA ya da değişik oranlarda karıştırılarak çözücü olarak kullanıldıklarında nebulizasyonun kesin olarak etkilendiği ve çalışmalarımız boyunca kullanılan 100 Watt gücündeki 2.4 MHz'lik nebulizasyon sisteminin yetersiz kaldığı görülmüştür.

Bu seri ince filmlerin üretimi içinde en uygun sıcaklığın 900 °C - 950 °C olduğu görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında filmlerin oldukça iyi kristalleştiği ve altlıklar ile her hangi bir şekilde tutunma problemi yaşanmadığı görülmüştür. Ancak daha düşük sıcaklıklarda hem kristalleşme hem de altlıklar ile film arasında tutunma problemleri yaşanmıştır. Düşük sıcaklıklarda üretilen bazı filmlerin stokiometrilere de belirgin farklar oldukları tespit edilmiştir. Genellikle magnezyum oranı yüksek ve belirlenen kompozisyondan uzak bir yapılaşmanın gerçekleştiği görülmüştür. Bundan dolayı karakterizasyonu yapılacak filmlerin tamamı optimum şartlarda üretilmiştir.

Üretim sırasında argon gazı akışının da önemli olduğu bulunmuştur. Bunun için yapılan çalışmalarda dakikada en uygun gaz akışının 8-15 ml olduğu bulunmuştur. Buna göre deneysel çalışmalarımız boyunca sabit 10 ml gaz akış hızı kullanılmıştır. Düşük hızlar kullanıldığında fırının çeperlerine yapışma veya yüksek kullanıldığında ise ıslak toz bulutunun fırının sıcak bölgesini hızlı geçmesi sonucu kurumama, taneciklerin birbirleri ile ayrışmaması veya oldukça büyük tanecik boyutu (900 nm - 5 µm) gibi problemler ile karşılaşmıştır.

Tablo 4.3. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ile H_3BO_4 kullanılarak hazırlanan 1:2 ve 1.25:2 mol oranlarındaki çözeltilerin nebulizasyonu için bulunan en uygun şartlar.

Malzeme ve mol oranı	Çözelti oluşumu için katılan çözücüler ve miktarları	Çözünme durumu	Nebulizasyon durumu
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	LAPSA, 10 ml	Yok	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	LAPSA, 45 ml	Yok	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	H_2O , 15 ml	Çözündü	Çok İyi
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	H_2O , 35 ml	Çözündü	Çok İyi
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	Alkol, 25 ml	Az	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	Alkol, 45 ml	Zayıf	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	Aseton, 25 ml	Zayıf	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	Aseton, 45 ml	Az	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA+ 15 ml H_2O	Yok	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA+ 25 ml H_2O	Var	Az
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml H_2O + 10 ml alkol	Az	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 40 ml H_2O + 10 ml alkol	Az	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml H_2O + 10 ml aseton	Az	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 40 ml H_2O + 10 ml aseton	Az	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 10 ml alkol	Yok	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml alkol	Zayıf	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 10 ml aseton	Yok	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml aseton	Yok	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1.25:2)	10 ml LAPSA + 30 ml H_2O + 10 ml alkol	Var	Az
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1.25:2)	10 ml LAPSA + 30 ml H_2O + 10 ml aseton	Az	Az
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1.25:2)	H_2O , 15 ml	Çözündü	Çok İyi
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1.25:2)	H_2O , 35 ml	Çözündü	Çok İyi
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1.25:2)	10 ml LAPSA+ 25 ml H_2O	Var	Az
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1.25:2)	10 ml LAPSA + 30 ml H_2O + 10 ml alkol	Var	Az
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: H_3BO_4 (1.25:2)	LAPSA, 15 ml+ H_2O , 10 ml+ alkol, 10ml	Az	Az

Tablo 4.4. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ile NaBH_4 kullanılarak hazırlanan 1:2 ve 1.25:2 mol oranlarındaki çözeltilerin nebulizasyonu için bulunan en uygun şartlar.

Malzeme ve mol oranı	Çözelti oluşumu için katılan çözücüler ve miktarları	Çözünme durumu	Nebulizasyon durumu
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	LAPSA, 10 ml	Yok	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	LAPSA, 45 ml	Zayıf	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	H_2O , 15 ml	Çok İyi Çözündü	Çok İyi
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	H_2O , 35 ml	Çok İyi Çözündü	Çok İyi
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	Alkol, 25 ml	Zayıf	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	Alkol, 45 ml	Zayıf	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	Aseton, 25 ml	Zayıf	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	Aseton, 45 ml	Zayıf	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	10 ml LAPSA+ 15 ml H_2O	Yok	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	10 ml LAPSA+ 25 ml H_2O	Var	Az
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml H_2O + 10 ml alkol	Zayıf	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 40 ml H_2O + 10 ml alkol	Az	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml H_2O + 10 ml aseton	Zayıf	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 40 ml H_2O + 10 ml aseton	Az	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 10 ml alkol	Yok	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml alkol	Zayıf	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 10 ml aseton	Yok	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1:2)	10 ml LAPSA + 20 ml aseton	Yok	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1.25:2)	10 ml LAPSA + 30 ml H_2O + 10 ml alkol	Var	Az
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1.25:2)	10 ml LAPSA + 30 ml H_2O + 10 ml aseton	Az	Yok
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1.25:2)	H_2O , 15 ml	Çok İyi Çözündü	Çok İyi
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1.25:2)	H_2O , 35 ml	Çok İyi Çözündü	Çok İyi
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1.25:2)	10 ml LAPSA+ 25 ml H_2O	Var	Az
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1.25:2)	10 ml LAPSA + 30 ml H_2O + 10 ml alkol	Var	Az
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: NaBH_4 (1.25:2)	LAPSA, 15 ml+ H_2O , 10 ml+ alkol, 10ml	Az	Yok

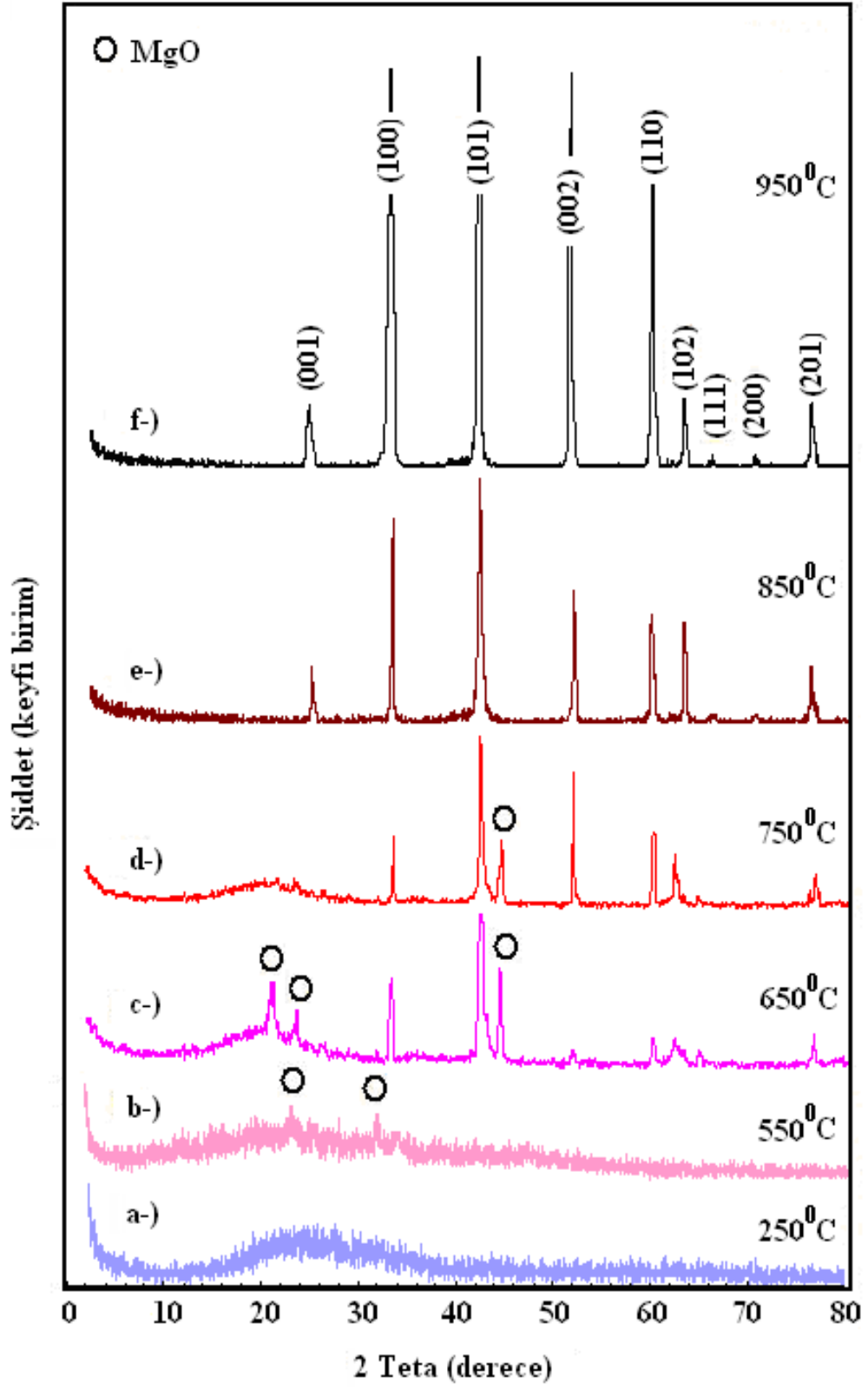
4.3. Nebulizasyon Yöntemi ile Üretilen Filmlerin XRD Sonuçları

4.3.1. $MgCl_2$ ile H_3BO_4 ve $MgCl_2$ ile $NaBH_4$ Nebulizasyonu İle Üretilen Filmlerin XRD Sonuçları

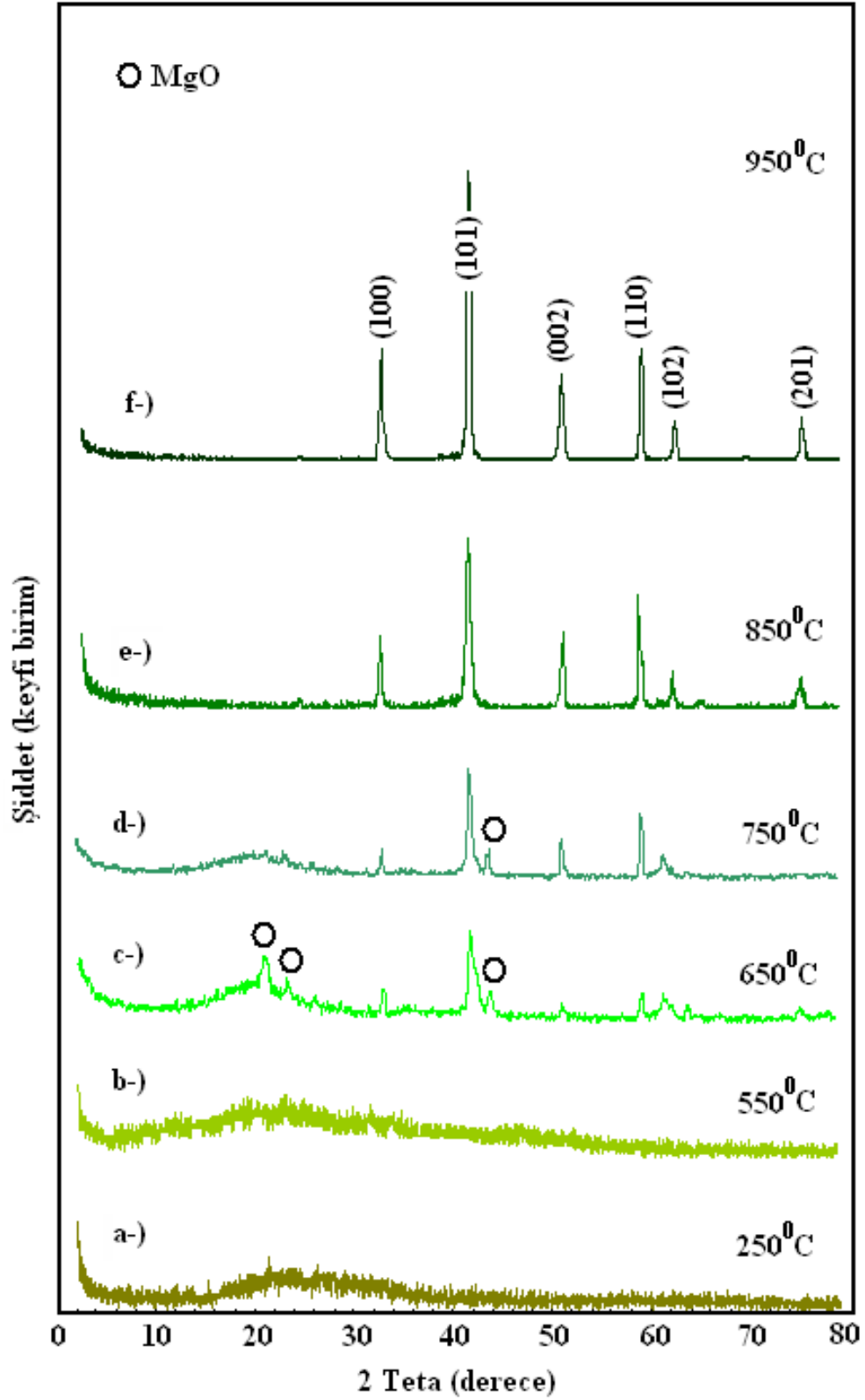
Bu seri filmlerimizin üretimi 50 cc'lik sıvı çözeltiden iki kez ard arda nebulizasyonu yapıp nebulizasyon işlemi bittikten sonrada 15 dakika her bir nebulizasyon sıcaklığında ve argon atmosferinde bekletildikten sonra örnekler 2-3 dakika (en fazla) içerisinde XRD ölçümleri yapılmak üzere cihaza yerleştirilmiş ve ölçümler $2\theta = 3 - 80^\circ$ aralığında $3^\circ/\text{dk}$ tarama hızında yapılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında CuK_α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirildikten sonra sonuçların analizi Jade 6+ ve Retveld metodu kullanılarak kristal yapıları çözümlenmiştir.

Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'de sırasıyla Al_2O_3 , MgO ve $SrTiO_3$ tek kristal altlıklar üzerinde üretilen $MgCl_2$ ile H_3BO_4 çözeltisinin nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları verilmiştir. Deneysel çalışmalarımız sonucunda elde edilen en önemli bulgulardan bir tanesi nebulizasyon sırasında ve nebulizasyondan sonraki kısa dönemde uygulanan sıcaklıktır. Düşük sıcaklıklarda yapılan nebulizasyonlarda 550°C 'ye kadar XRD sonuçlarında herhangi bir kristal pikine rastlanmamaktadır. Daha ziyade çözeltideki sıvı fazın uzaklaşmamasından dolayı 250°C 'ye kadar amorf bir oluşum ancak $550^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ 'den itibaren de malzemede bulunan sıvı fazın buharlaşarak yapıdan uzaklaşması sonucunda tamamen kurumuş malzemeye ulaşılmaktadır. Bununla birlikte öncelikle yapıda MgO fazının oluşmaya başladığı ve sıcaklık artırıldıkça, örneğin; $650^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$ 'den itibaren yapının kristalleşmeye başladığı gözlenmiştir, Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'de a, b, c ve d.

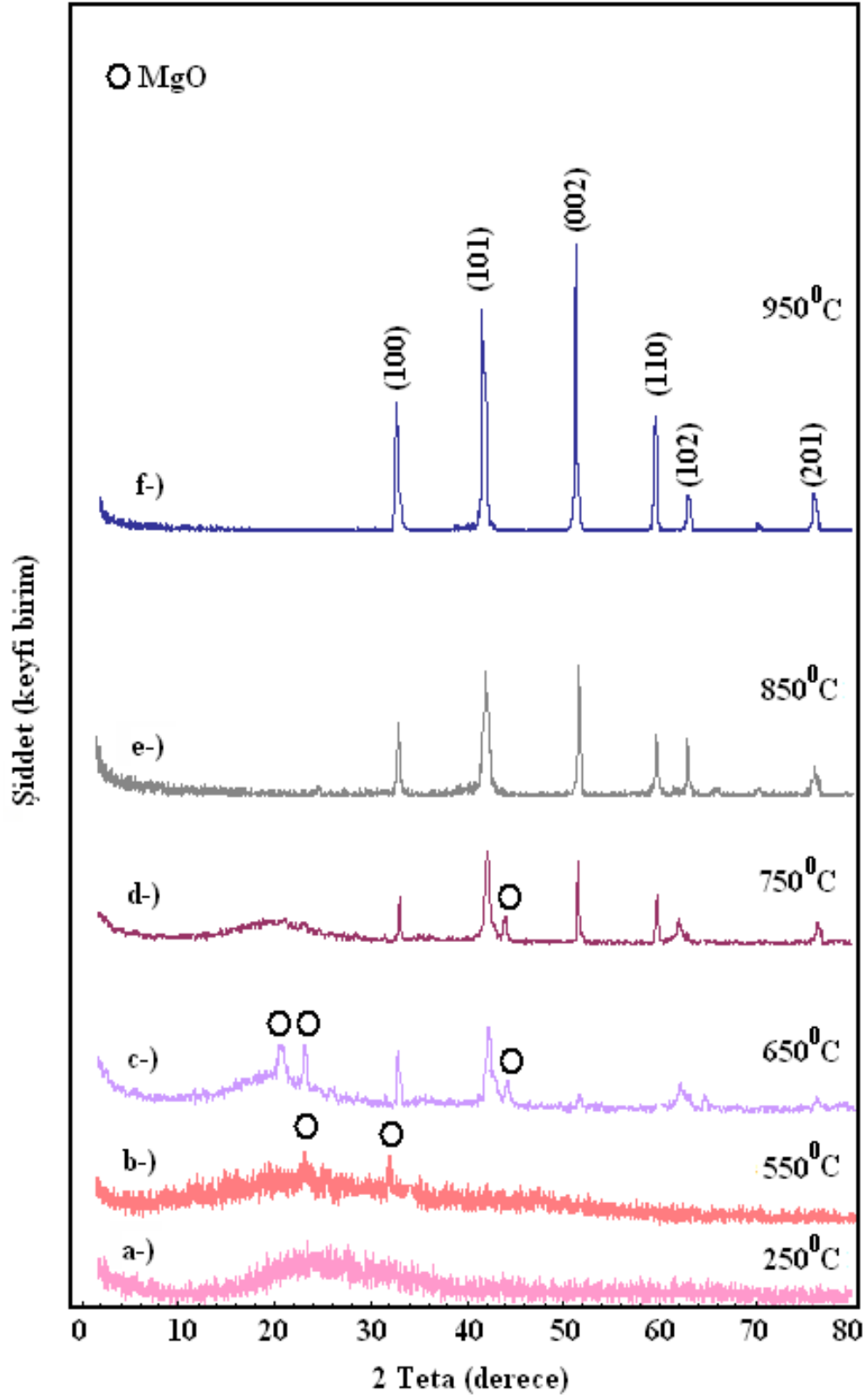
Sıcaklık daha da artırılacak olursa, $850^\circ\text{C} - 950^\circ\text{C}$ arasında, yapıdaki kristalleşme daha belirgin bir formda ortaya çıkmakta ve özellikle de MgO fazı tamamen yapıda kaybolmaktadır. Bu durumda bulunan faz 850°C 'den itibaren MgB_2 fazı olmaktadır. Ancak, Şekil 4.1- 4.3' deki e ve f grafikleri incelendiğinde en iyi kristalleşmenin 950°C ' de gerçekleştiği (pik şiddetleri ve genişlikleri dikkate alındığında) net bir şekilde görülmektedir. Deneysel çalışmalarımız boyunca kristalografik analizlerimiz şekillerdeki f grafikleri baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre yapılan kristalografik analizler sonucunda elde edilen MgB_2 filmlerin hekzagonal simetri gösterdiği, uzay grubunun $P6/mmm$ ve kristal örgü parametrelerinin de $a = 3.0989 \text{ \AA}$ ve $c = 3.5321 \text{ \AA}$ olduğu hesaplanmıştır. Bulunan bu değerler daha önce saf MgB_2 malzemesi için literatürde hesaplanan değerler ile $\pm 1/10000$ hata ile aynı çıkmaktadır ki bu da ulaşılan malzemenin iyi derecede saf ve kaliteli olduklarını ortaya koymaktadır [44].



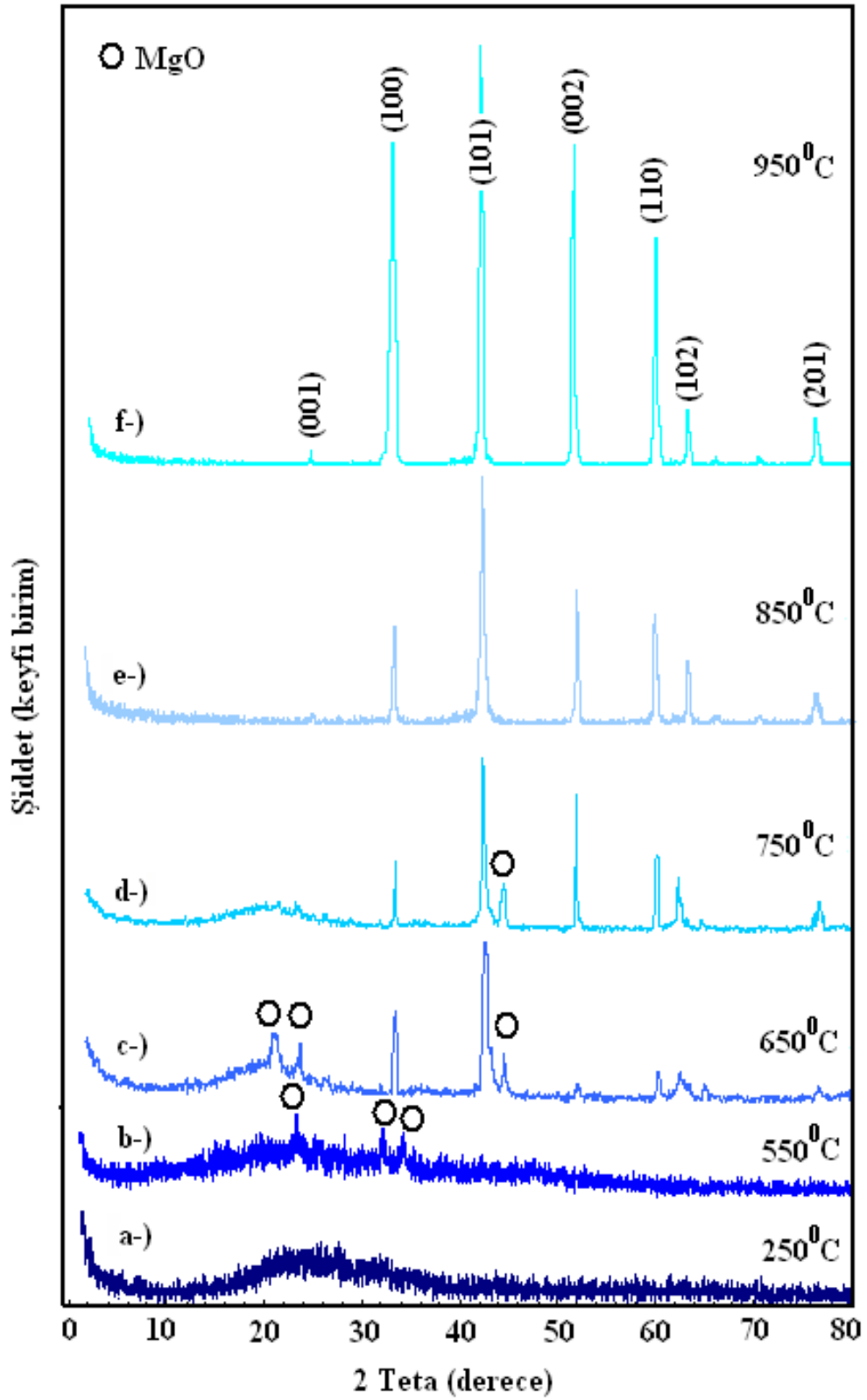
Şekil 4.1. Al_2O_3 tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.1’ deki en iyi şartlara göre MgCl_2 ile H_3BO_4 ’ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.



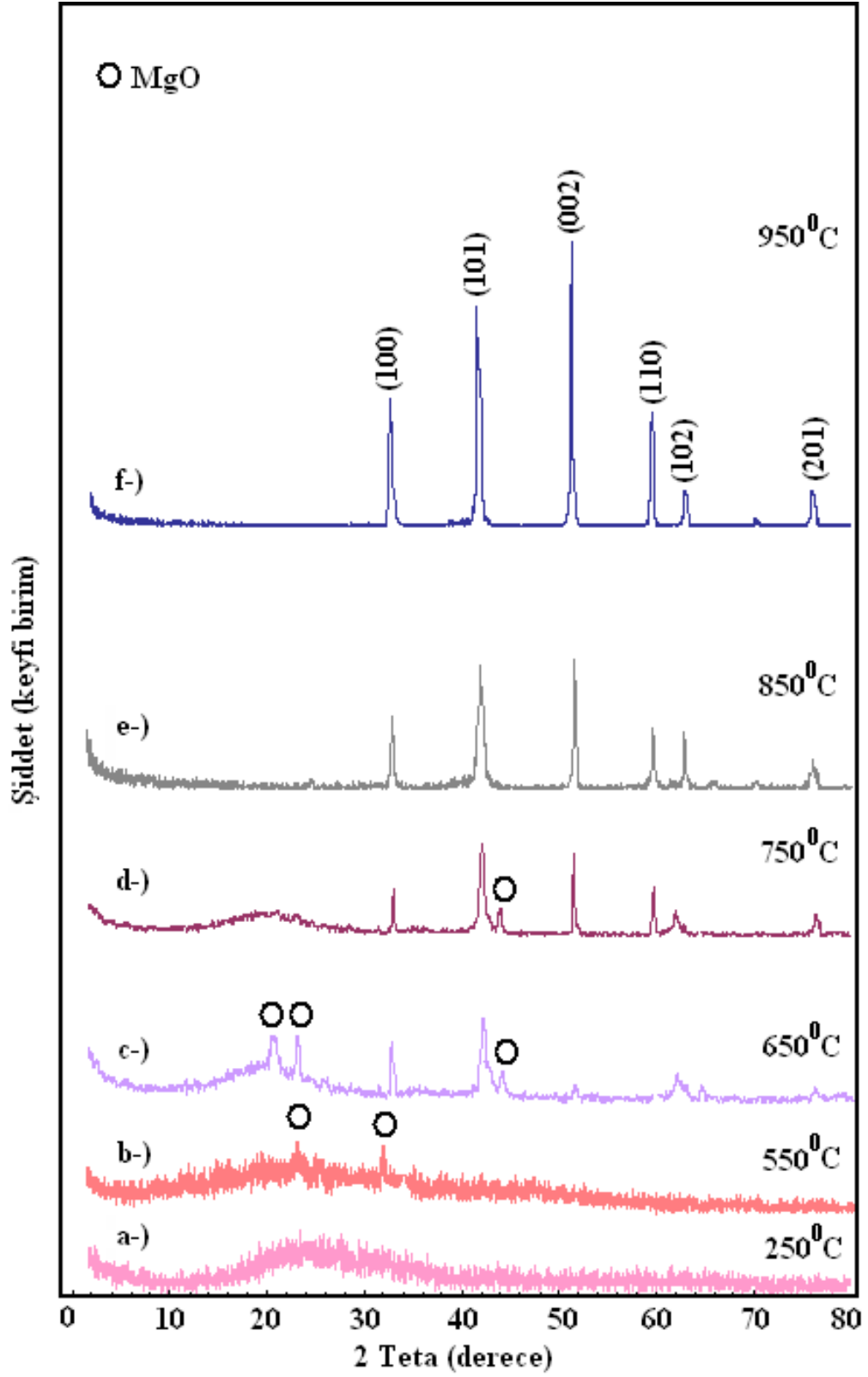
Şekil 4.2. MgO tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.1’ deki en iyi şartlara göre $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_3\text{BO}_4$ ’ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.



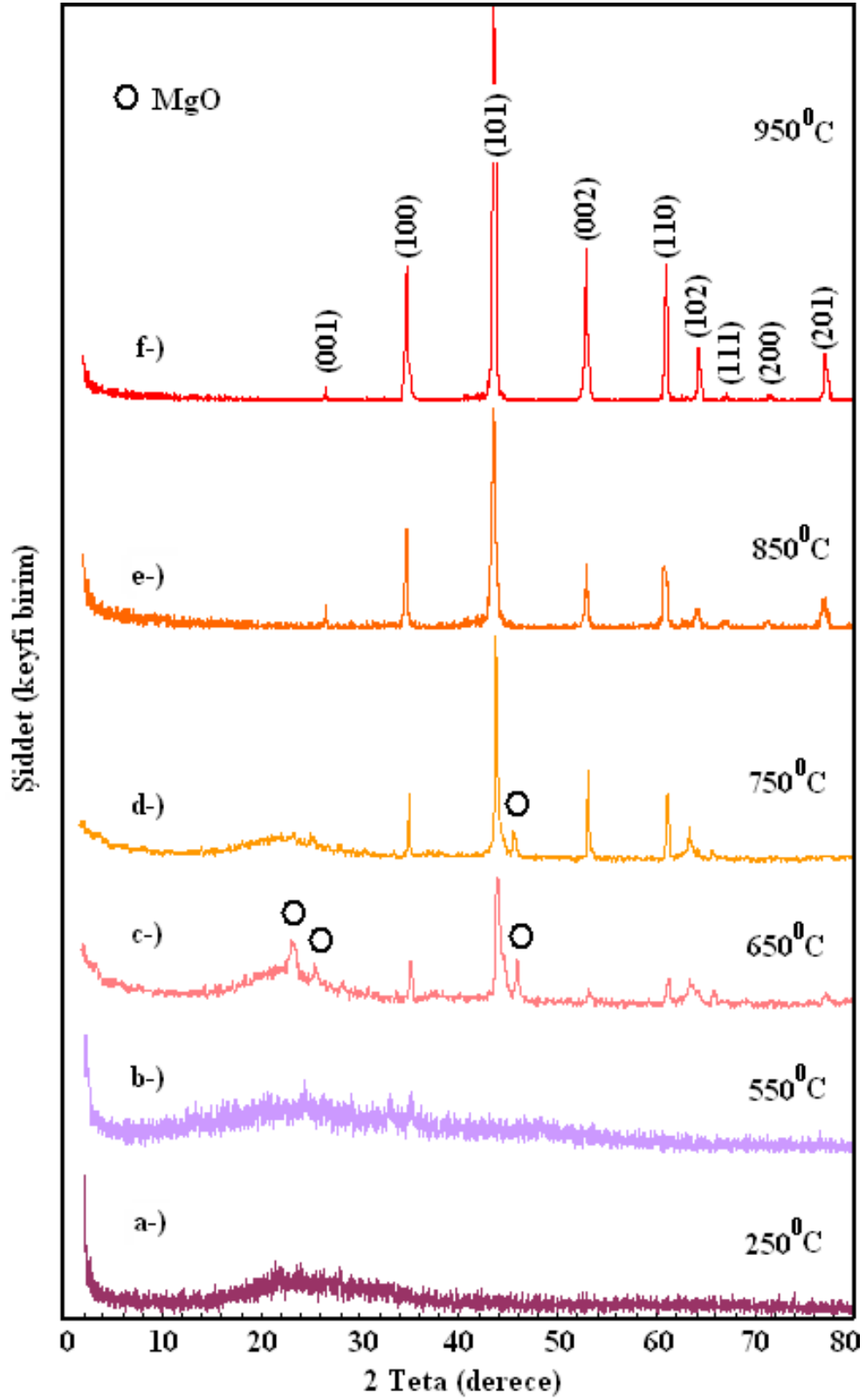
Şekil 4.3. SrTiO₃ tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.1’deki en iyi şartlara göre MgCl₂ ile H₃BO₄’ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.



Şekil 4.4. Al_2O_3 tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.2’deki en iyi şartlara göre MgCl_2 ile NaBH_4 ’ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.



Şekil 4.5. MgO tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.2’deki en iyi şartlara göre MgCl_2 ile NaBH_4 ’ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.



Şekil 4.6. SrTiO₃ tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.2’deki en iyi şartlara göre MgCl₂ ile NaBH₄’ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.

MgCl₂ ile NaBH₄ çözeltisi ile yapılan nebulizasyon sonucunda üretilen filmlerin XRD grafikleri Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da sırasıyla Al₂O₃, MgO ve SrTiO₃ tek kristal altlıklar için verilmiştir. MgCl₂ ile NaBH₄ çözeltisi için de daha önce MgCl₂ ile H₃BO₄ çözeltisinin nebulizasyonu ile üretilen filmler için bulunan sonuçların benzeri elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda her hangi bir kristal pikine rastlanmazken 650 °C'den itibaren yapının kristalleşmeye başladığı gözlenmiştir, Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da a, b, c, d ve f grafikleri. Bu arada yine 650 °C'den itibaren yapıda oluşan ilk kristal pikinin MgO olduğu, daha sonraki sıcaklıklarda ise MgO fazı 750 °C - 850 °C'de kayıp olmuş ve 950 °C'de de en iyi kristal forma ulaşılmıştır. Bu iki farklı çözeltinin birbirlerine göre oldukça benzer sonuç göstermesi aslında beklenen bir sonuçtur. Çünkü her iki çözeltinin de sonucunda yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkması beklenen ürünü Mg ve B bileşimi olan bir yapıdır ancak net olarak ortaya çıkan MgB₂ stokiometrik fazının olması işlemin her iki malzeme için uygun ve başarılı bir şekilde yapıldığının göstergesidir.

Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da f grafikleri baz alınarak gerçekleştirilen kristalografik analizler sonucunda elde edilen MgB₂ filmlerin hekzagonal simetri gösterdiği, uzay grubunun P6/mmm ve kristal örgü parametrelerinin de $a = 3.0988 \text{ \AA}$ ve $c = 3.5319 \text{ \AA}$ olduğu hesaplanmıştır. Farklı altlıkların kullanılması filmlerin üretimi üzerinde her hangi bir olumsuzluk yaratmazken kristalleşme (MgB₂ fazının oluşumu) ve film ile altlıklar arasındaki yapışma (kimyasal reaksiyon) üzerinde bazı küçük farklılıkların ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Öyle ki; en iyi kristalleşme ve altlık ile film tabakası arasındaki reaksiyon Al₂O₃ altlıkta gerçekleşmiştir. Sonrada sırasıyla MgO ve SrTiO₃ tek kristal altlıklar film kalitesi ve fiziksel özellikler açısından sıralanmaktadır.

Şekil 4.1 ve 4.4'de Al₂O₃ altlık üzerindeki, Şekil 4.2 ve 4.5'de MgO altlık üzerindeki ve Şekil 4.3 ve 4.6'da ise SrTiO₃ tek kristal altlıklar üzerinde üretilen filmlerin XRD sonuçları (nebulizasyon sıcaklığına bağlı olarak) verilmiştir. Bu şekillerden görüleceği gibi en iyi kristalleşme (pik şiddetleri ve darlığı göz önüne alındığında) Al₂O₃ altlıkta gerçekleşmiştir, Şekil 4.1 ve 4.4. Al₂O₃ altlığın en olumlu sonucu vermesi aslında altlık ile film tabakasının (MgB₂'nin) hem kristalografik açıdan hem de termal özellikler açısından birbirlerine çok yakın özellikler göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.5'den görüldüğü gibi MgB₂ malzemesi ile Al₂O₃ altlığın kristal simetrisi aynı ve termal özellikler de birbirlerine oldukça yakın değerlerdedir. En azından aynı kristal simetrisine sahip oldukları için hem altlık yüzeyine filmin tutunması hem de kristal büyümesi daha iyi olmaktadır.

Tablo 4.5. Kullanılan altlıklar ve MgB₂ malzemesi için kristalografik ve termal parametreler [21].

Malzeme	Kristalografik parametreler (Å)				Termal iletkenlik 300K W/m.k	Termal genleşme (°C)
	Simetri	a	b	c		
MgB ₂	Hekzagonal	3.086	--	3.524	18.01	7.3x10 ⁻⁶
Al ₂ O ₃ (001)	Hekzagonal	4.758	--	12.99	16.56	7.5x10 ⁻⁶
MgO (100)	Kübik	4.212	--	--	2.22	8.0 x 10 ⁻⁶
SrTiO ₃ (001)	Kübik	3.905	--	--	11.2	9.9 x 10 ⁻⁶

Diğer altlıklarda ise (MgO ve SrTiO₃) düşük sıcaklıklarda (<550 °C) tutunma, yüksek sıcaklıklarda ise kristal büyümesinde az da olsa olumsuzluklar olması pik şiddetleri ve genişliklerinden anlaşılmaktadır (Al₂O₃ altlık ile karşılaştırıldığında). Bu durum hazırlanan bütün malzemelerde karşımıza çıkmıştır ve genel olarak ince filmler için son derece önemli olan altlık ile filmin kristalografik ve termal özelliklerin farklılığına bağlanmıştır.

4.3.2. Mg(NO₃)₂ ile H₃BO₄ ve Mg(NO₃)₂ ile NaBH₄ Nebulizasyonu ile Üretilen Filmlerin XRD Sonuçları

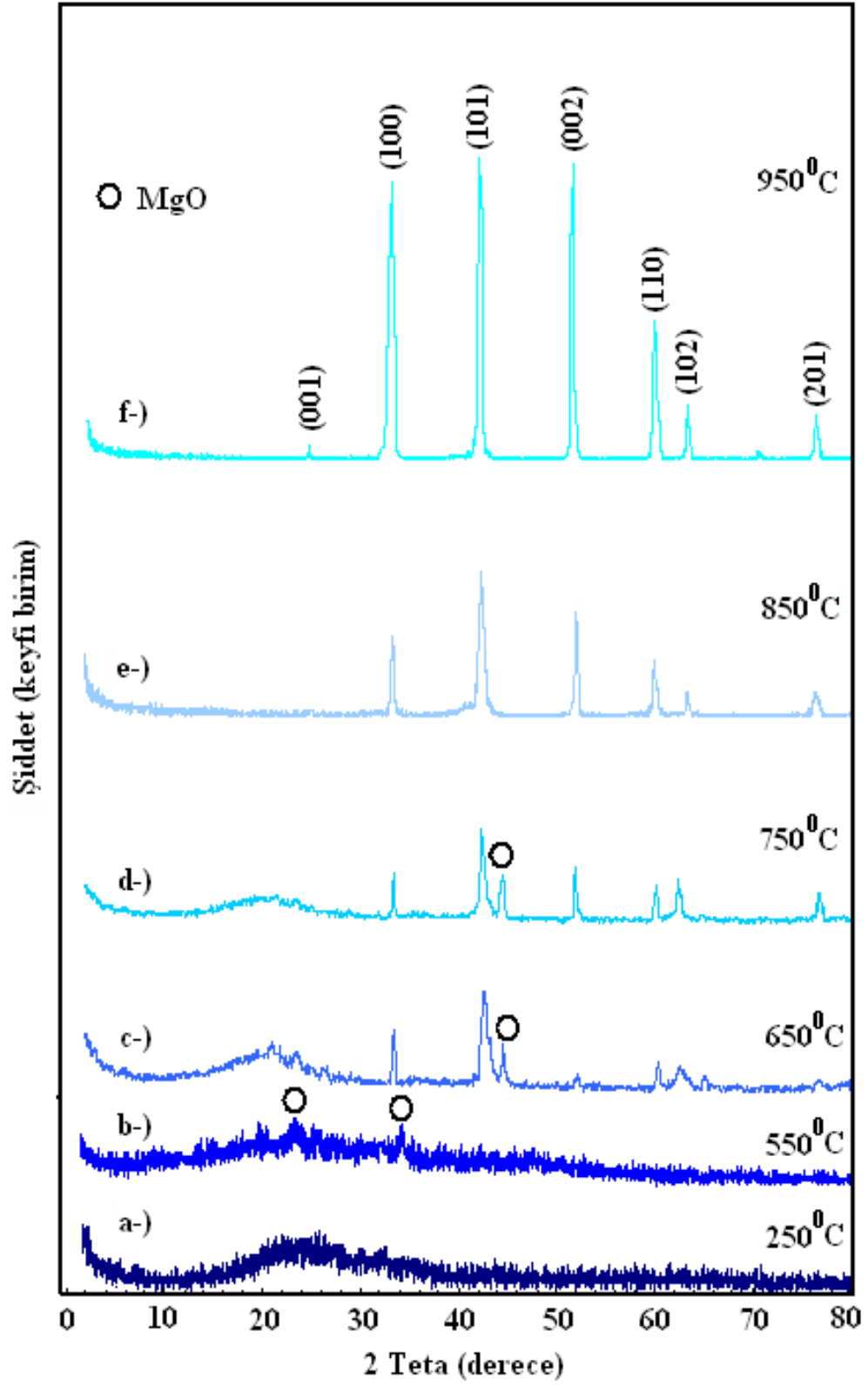
Mg(NO₃)₂ ile H₃BO₄ ve Mg(NO₃)₂ ile NaBH₄ nebulizasyonu ile hazırlanan filmler için de 50 cc'lik hazırlanan sıvı çözeltiler iki parti halinde ardarda kesintisiz şekilde nebulizasyonu yapılmıştır. Önceki kesimde anlatıldığı gibi (MgCl₂ ile H₃BO₄ ve MgCl₂ ile NaBH₄ çözeltilerinde olduğu gibi) nebulizasyon işlemi bittikten sonrada 15 dakika nebulizasyon sıcaklıklarında ve argon atmosferinde bekletildikten sonra örnekler çok kısa süre içerisinde (filmlerin oksitlenmesini önlemek için en fazla 2-3 dakika) XRD ölçümleri yapılmak üzere cihaza yerleştirilmiş ve ölçümler tamamlanmıştır.

Sırasıyla Al₂O₃, MgO ve SrTiO₃ tek kristal altlıklar üzerinde Mg(NO₃)₂ ile H₃BO₄ çözeltilisinin nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'da verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda yapılan nebulizasyonlarda ve sonrasında 15'er dakikalık periyotlar ile her bir nebulizasyon sıcaklıklarında uygulanan ısıtma işlemlerinde (550 °C'ye kadar) XRD sonuçlarında kayda değer herhangi bir kristal pikine rastlanmamıştır. Genelde çözeltideki sıvı fazın hemen uzaklaşmamasından dolayı 250 °C'ye kadar amorf bir yapılanma fakat 550 °C - 600 °C'den itibaren de ancak malzemede bulunan sıvı fazın buharlaşarak yapıdan uzaklaşması sonucunda malzemelerde kısmi kristalleşme piklerine ulaşılmıştır. Bu arada yapıda öncelikle MgO fazının oluşmaya başladığı ancak sıcaklık

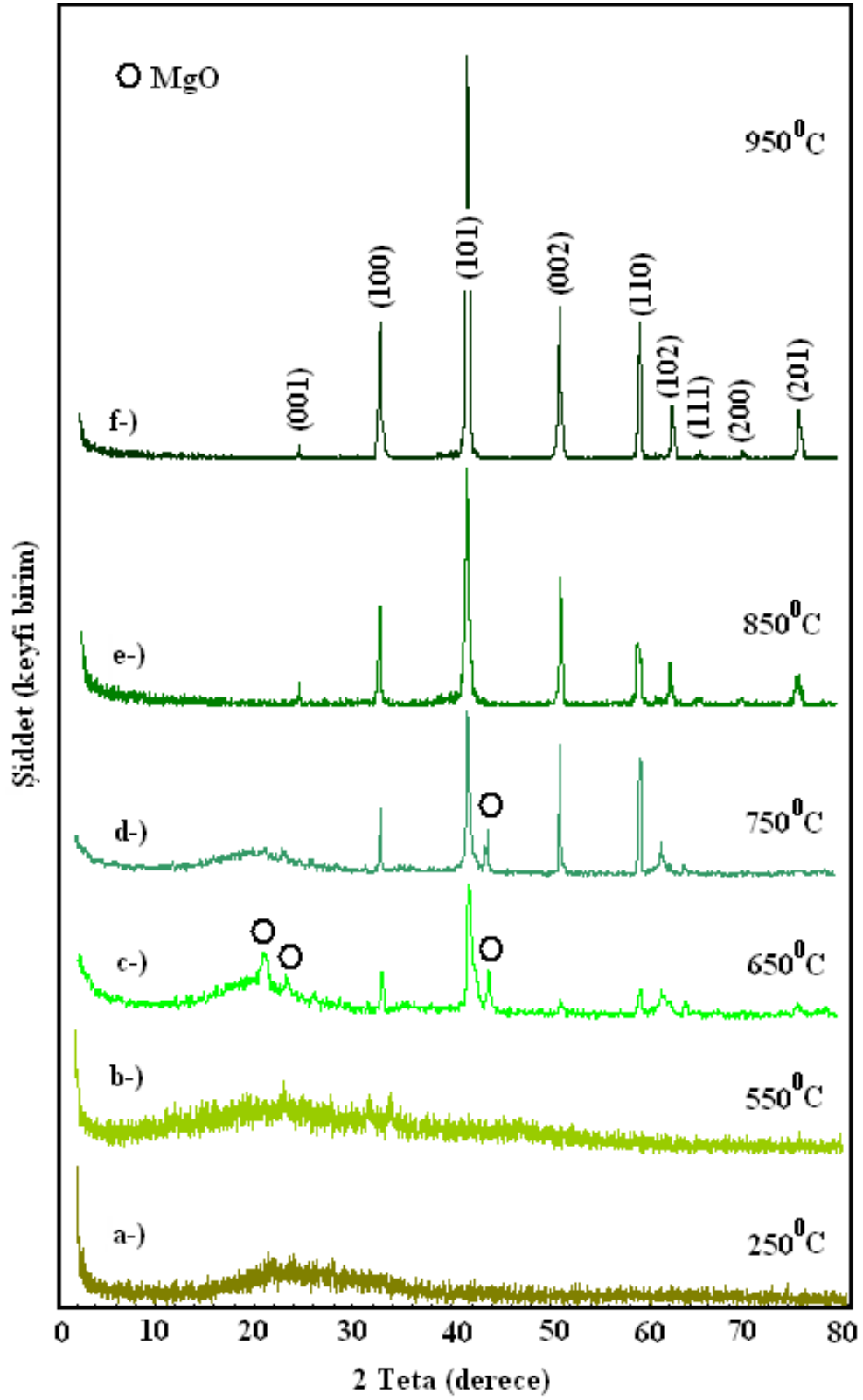
artırıldıkça ve 650 °C - 750 °C'den itibaren de MgO fazı ile birlikte MgB₂ fazının yapıda kristalleşmeye başladığı bulunmuştur, Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'da a, b, c ve d.

Ancak yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ve özellikle 850 °C - 950 °C arasında yapıya tamamen MgB₂ fazının hakim olduğu ve olası MgO safsızlığı yada MgB₄, MgB₆ veya MgB₁₂ gibi literatürde sıkça rastlanan safsızlık fazlarına rastlanmamıştır. Bu durumda beklenen MgB₂ fazının oluşum sıcaklığının başlangıcı olarak 850 °C tespit edilmiştir. Fakat daha önceki kesimde de gözlendiği gibi ve Şekil 4.7 - 4.9'daki e ve f grafikleri detaylıca incelendiğinde en iyi kristalleşmenin 950 °C'de gerçekleştiği görülmektedir. Bu bağlamda şekillerdeki f grafikleri baz alınarak yapılan kristalografik analizler sonucunda elde edilen MgB₂ filmlerin hekzagonal simetri gösterdiği, uzay grubunun P6/mmm ve kristal örgü parametrelerinin de $a = 3.0989 \text{ Å}$ ve $c = 3.5321 \text{ Å}$ olduğu hesaplanmıştır ki bu değerlerde daha önce hesaplanan değerler ile uyum içerisinde. Bu çözeltinin farklı altlıklar üzerinde nebulizasyonu sonucunda da kristalografik parametrelerde her hangi bir değişim olmadığı yapılan hesaplamalar boyunca görülmüştür. Dolayısıyla önceki kesimdeki anlatılanlara paralel olarak altlıklardaki yapışma (altlık ile film tabakası arasındaki reaksiyon) ve kristalleşme problemleri Mg(NO₃)₂ ile H₃BO₄ çözeltisi içinde devam etmiştir.

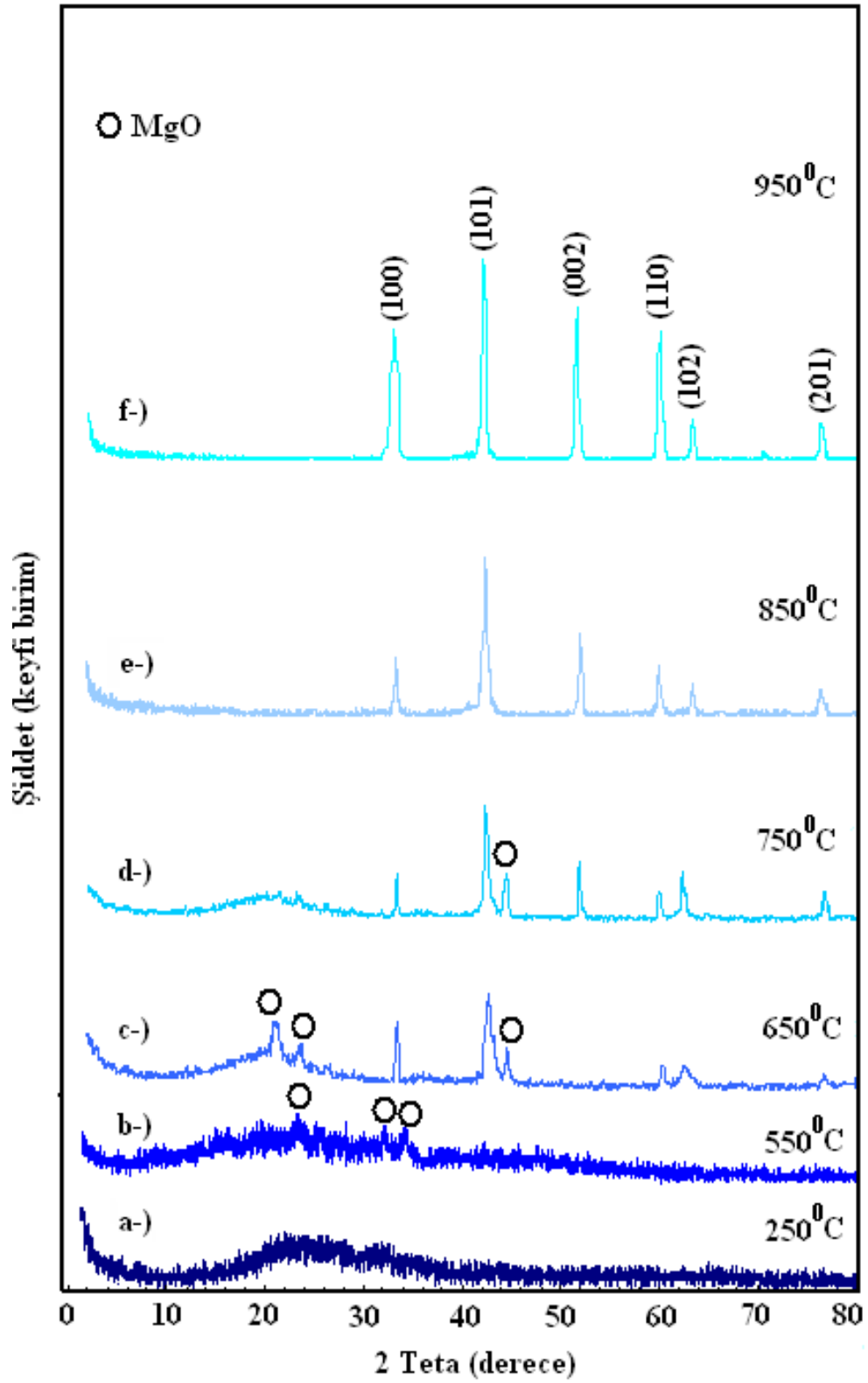
Mg(NO₃)₂ ile NaBH₄ çözeltisi için yapılan nebulizasyonlarda da Tablo 4.4'de yer alan en uygun hazırlama şartı kullanılarak farklı sıcaklıklarda filmler Al₂O₃, MgO ve SrTiO₃ tek kristal altlıklar üzerinde hazırlanmış olup, XRD grafikleri de sırasıyla Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12'de verilmiştir. Bu seride üretilen filmlerde de daha önceki çözeltiler ile yapılan nebulizasyondan elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda yine kristalizasyon pikleri yokken yüksek sıcaklıklarda (650 °C'den itibaren) önce MgO sonraki sıcaklık bölgelerinde de MgB₂ kristalleşmesi düzgün bir şekilde oluşmaya başlamıştır. En uygun sonuçlar bu seri örneklerde de sırasıyla Al₂O₃, MgO ve SrTiO₃ tek kristal altlıklar üzerinde hazırlanmış filmlerde üretilmiştir. Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12'deki yüksek sıcaklık nebulizasyonlara ait piklerden (tüm şekillerde f pikleri) yola çıkarak yapılan hesaplamalarda örgü parametrelerinin de $a = 3.0990 \text{ Å}$ ve $c = 3.5322 \text{ Å}$ olduğu bulunmuştur. Bu değerlerde hata sınırları içerisinde ($\pm 1/10000$) diğer bulunan sonuçlar ile benzer değerlerdedir. Altlıklar ile film tabakası arasındaki reaksiyon ve filmlerin kristalleşme özellikleri de benzer izler taşımaktadır. Bunun sebebi de daha önce açıklandığı gibi kristalografik özellikler ve film tabakası ile altlık arasındaki kimyasal reaksiyon kabiliyetidir.



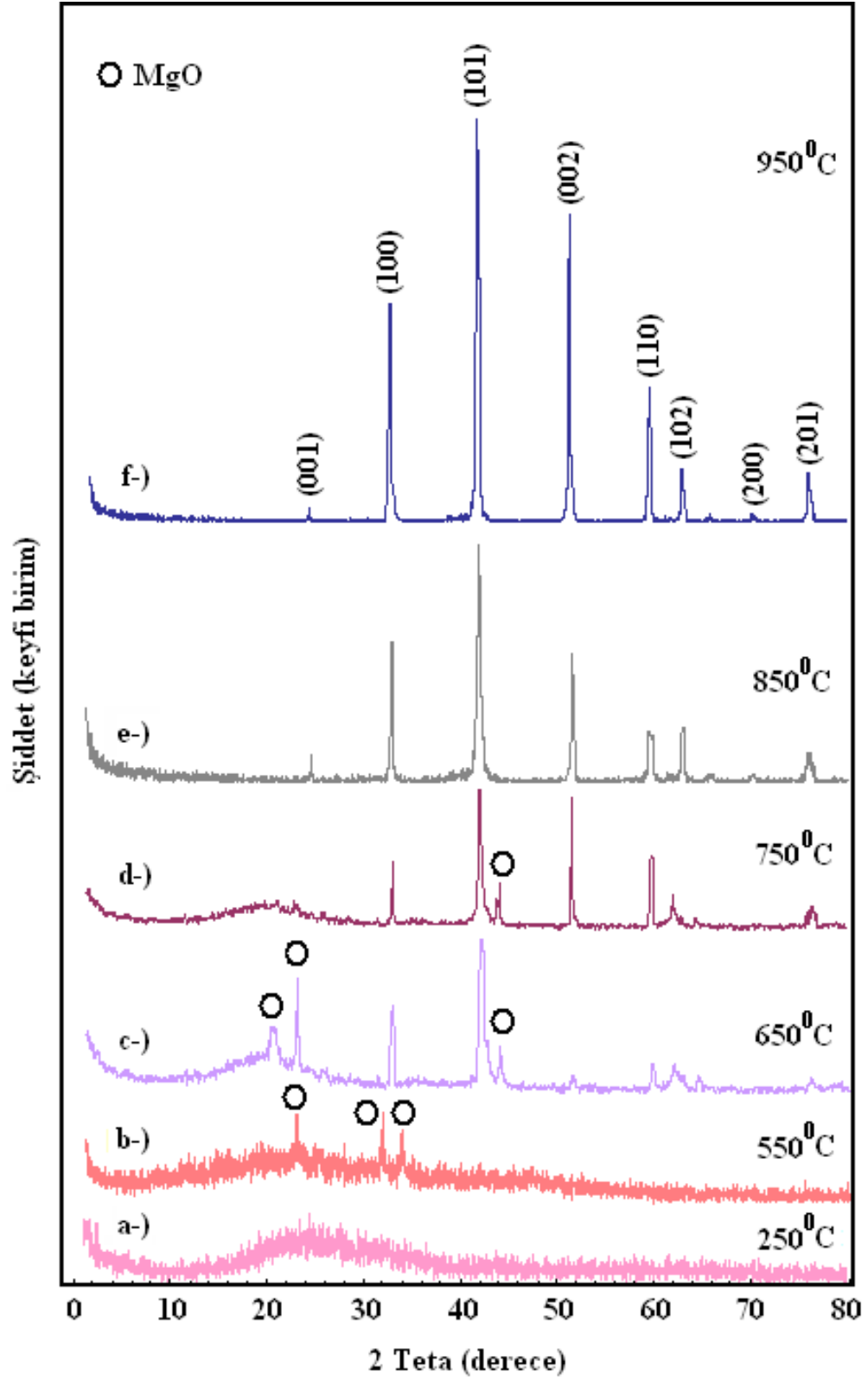
Şekil 4.7. Al_2O_3 tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.3’deki en iyi şartlara göre $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ile H_3BO_4 ’ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.



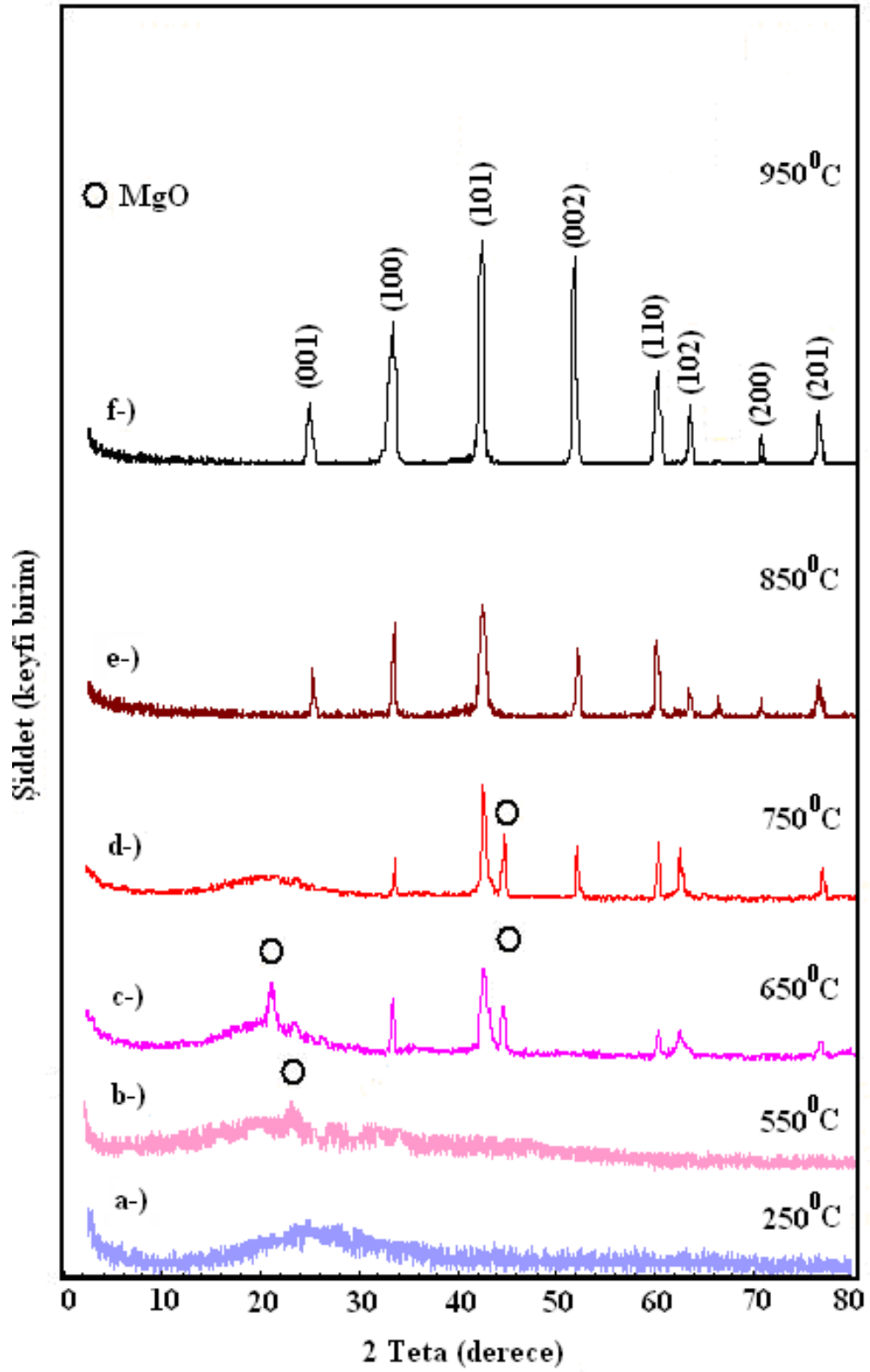
Şekil 4.8. MgO tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.3’deki en iyi şartlara göre $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ile H_3BO_4 ’ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.



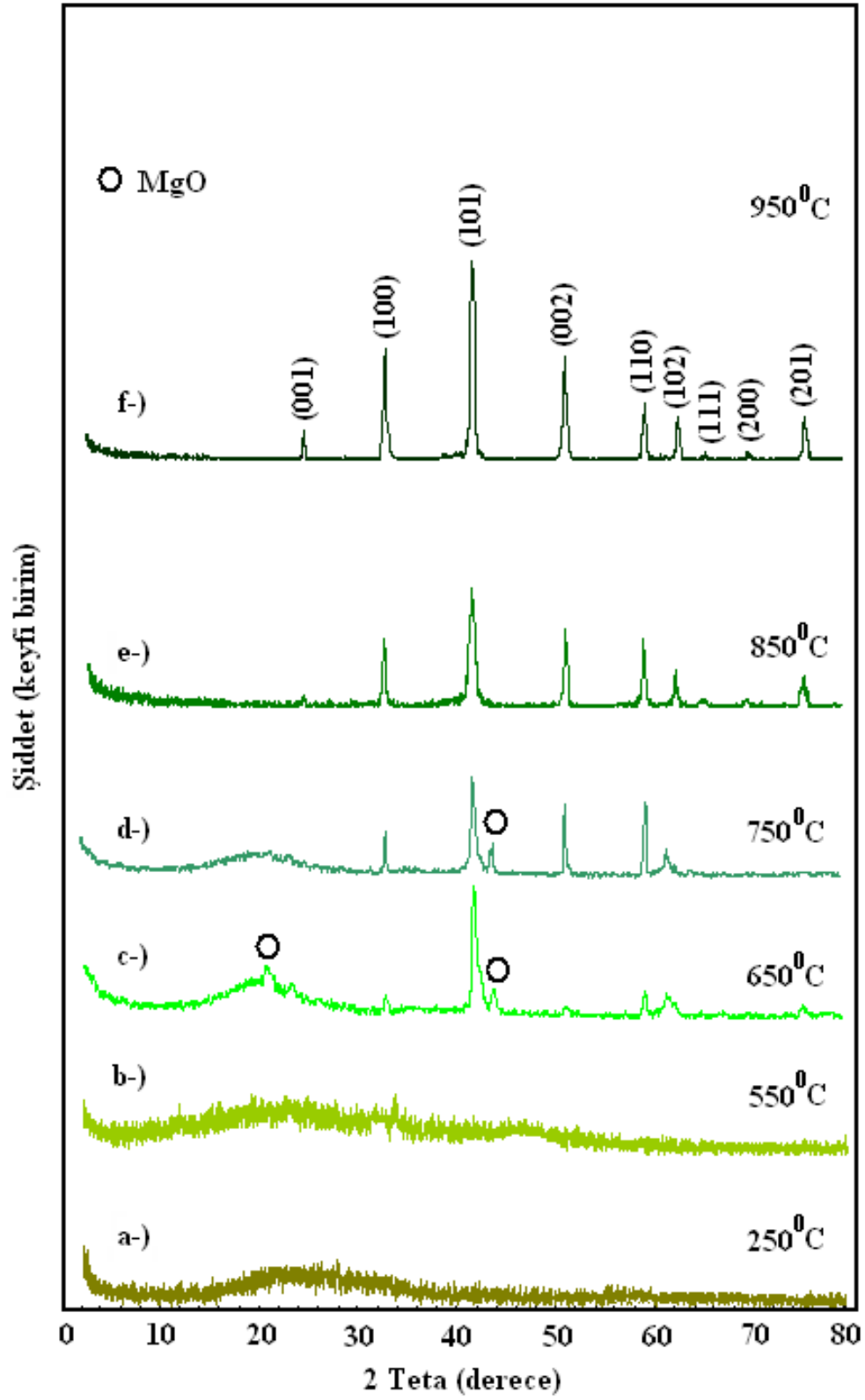
Şekil 4.9. SrTiO₃ tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.3'deki en iyi şartlara göre Mg(NO₃)₂ ile H₃BO₄'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.



Şekil 4.10. Al_2O_3 tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.4'deki en iyi şartlara göre $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ile NaBH_4 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.



Şekil 4.11. MgO tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.4'deki en iyi şartlara göre $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ile NaBH_4 'ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.



Şekil 4.12. SrTiO₃ tek kristal altlık üzerinde Tablo 4.4’deki en iyi şartlara göre Mg(NO₃)₂ ile NaBH₄’ün nebulizasyonu ile üretilen filmlerin XRD sonuçları.

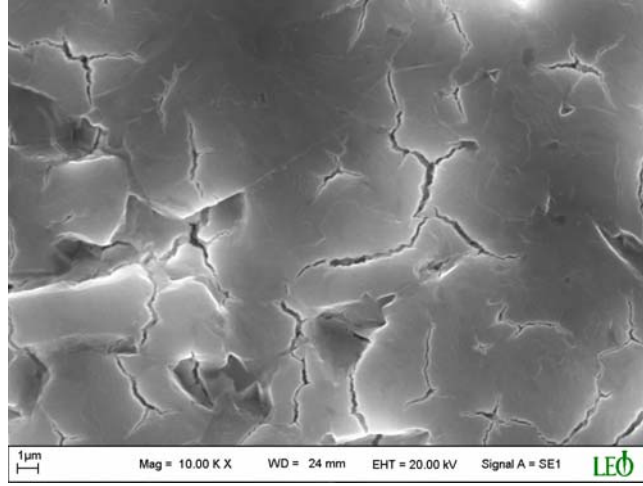
4.3.3. Nebulizasyon Yöntemi İle Üretilen Filmlerin SEM-EDX Analiz Sonuçları

Deneysel çalışmalarımız boyunca SEM-EDX analizleri hem üretilen filmlerin yüzey morfolojilerinin ve film kalınlığının tespit edilmesi hem de faz analizlerinde kullanılmıştır. Düşük sıcaklıklardan itibaren filmlerin yüzey morfolojileri incelemeye alınmış ve morfolojideki gelişim farklı sıcaklık basamaklarında incelenmiştir. Yüzey morfolojilerindeki gelişim ise bizlere XRD sonuçlarından daha detaylı ve görsel bilgileri ulaştırmıştır.

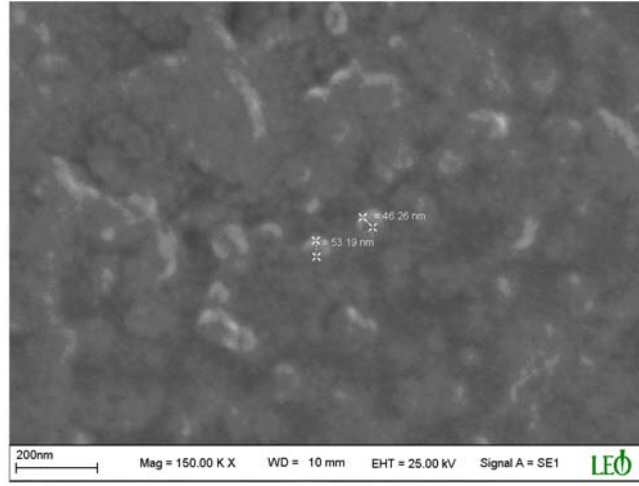
Şekil 4.13a, b ve c’de SrTiO_3 tek kristal altlık üzerinde sırasıyla 550 °C, 750 °C ve 950 °C’de nebulizasyonu yapılarak (MgCl_2 ile H_3BO_4 , MgCl_2 ile NaBH_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ile NaBH_4 ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ile H_3BO_4 çözeltilerinden) üretilen filmlerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Çözelti haline getirilen bu dört farklı karışımın yüzey formasyonları ve karakterleri tamamen aynı çıkmıştır. Benzer sonuçlar XRD analizlerinde de karşımıza çıktığı için SEM resimleri olarak bu dört farklı çözeltiden sadece MgCl_2 ile NaBH_4 ait olanlar tezin bu kesiminde sergilenmiştir. Benzer şartlarda üretilen diğer çözeltiler için elde edilen SEM resimleri çözelti fazından yola çıkıldığı için tamamen aynıdır. Ayrıca SEM resimleri Tablo 4.1- 4.4’de verilen optimum şartlarda üretilen örnekler içindir.

550 °C’den daha düşük sıcaklıklar için yüzey henüz tamamen kurumadığı için kayda değer bir oluşum görülememiştir. Ancak 550 °C’den itibaren üretilen filmlerin yüzeyinde çok miktarda çatlaklar/kırıklar ve yer yer boşlukların olduğu görülmektedir, Şekil 4.13a. Yüzeyde oluşan bu çatlakların/kırıkların film tabakası kururken yüzeydeki ani termal değişimden dolayı gerilme ve benzeri streslerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kesim 4.3.1 ve 4.3.2’de XRD grafiği incelendiğinde bu film tabakasında net olarak bir kristalleşmenin olmadığı görülmüştür. Bu durum ise filmin yüzde yüz olarak kimyasal açıdan (malzemedeki safsızlıkların buhar/gaz olarak film tabakasından tam olarak atılmadığı durum) kurumadığının veya kurumasının tamamlanmadığının bir delilidir. Ancak bu çatlak/kırıklar 750 °C’de tamamen ortadan kalkmış ve daha düz, çatlaklardan arınmış bir yüzeye ulaşılmıştır, Şekil 4.13b. Bu da bize malzemedeki kristalleşme sürecinin başladığını göstermektedir. 950 °C’de nebulizasyonu yapılarak üretilen filmin ise yüzeyinin tamamen düz ve pürüzsüz bir yapılanmaya döndüğü görülmektedir, Şekil 4.13c. Zaten bu filme ait XRD sonuçları da Şekil 4.13c’de görüldüğü gibi iyi derecede kristalleşmeyi ortaya koymuştu ki bu resimde onu teyit etmiştir.

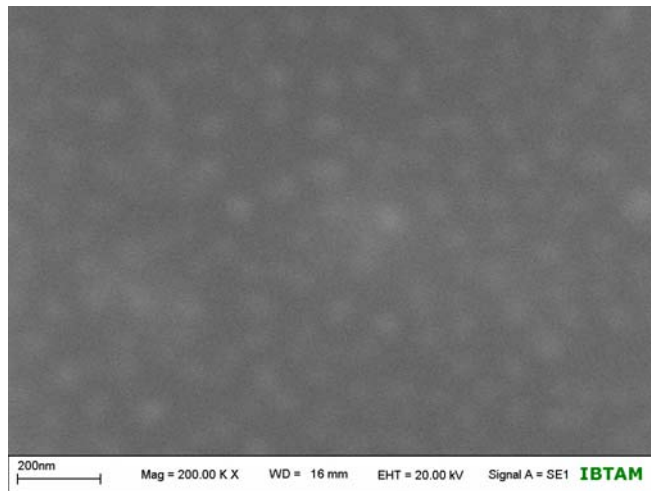
a-)



b-)



c-)



Şekil 4. 13. SrTiO₃ tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin, a-) 550 °C’de b-) 750 °C’de ve c-) 950 °C’de ısıtıl işleminden sonra yüzey görüntüleri.

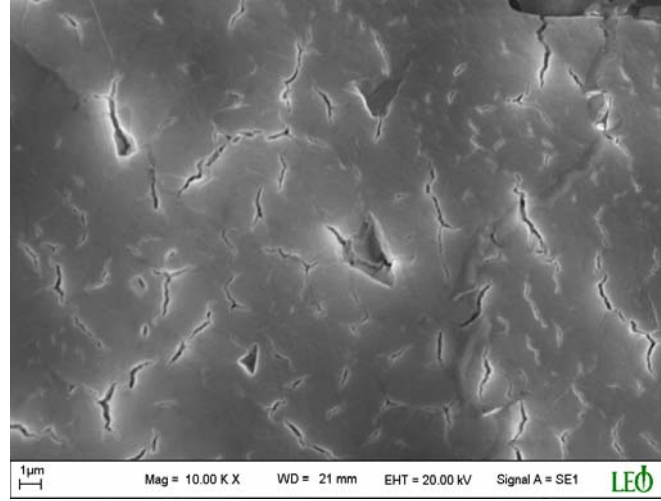
Ancak yüzeyde görülen küçük beyaz benekler filmlerin ısı işleminden hemen sonra hem XRD hem de SEM-EDX analizleri sırasında oda ortamında kalmasından dolayı oksitlendiğini göstermektedir. Öyle ki; nebulizasyondan hemen sonra argon ortamından çıkarılıp normal oda ortamına alınan örnekler 8-15 dakika içerisinde ciddi şekilde havadaki oksijen ile reaksiyona girerek MgO fazını oluşturmaktadır. Dolayısıyla filmlerin oda ortamından ziyade argon atmosferinde saklanması şarttır, aksi takdirde elektriksel ve manyetik özellikleri de buna paralel olarak bozulmaktadır. Bu sonuçlar EDX analizlerinde daha net bir şekilde ortaya çıkmıştır Tablo 4.6.

Benzer durum MgO tek kristal altlık içinde geçerlidir, Şekil 4.14. Düşük sıcaklıklarda yüzeyde SrTiO_3 altlıktaki ile benzer çatlakların oluştuğu (550°C 'de), Şekil 4.14b, 750°C 'den itibaren de yüzeyde kristalleşmenin düzgün bir şekilde oluşmaya başladığı görülmüştür, Şekil 4.14b. Fakat nebulizasyon sıcaklığı daha da artırılıp 950°C 'ye çıkarıldığında filmlerin yüzeylerinin iyi derecede düzleştiği ve buna bağlı olarak da kristalleşmenin çok kaliteli bir formda oluştuğu görülmüştür, Şekil 4.14c. Ancak hem Şekil 4.18b hem de Şekil 4.18c'de örnek yüzeylerinde görülen beyaz noktaların MgO fazı olduğu ve oksitlenmeden kaynaklandığı düşünülmektedir.

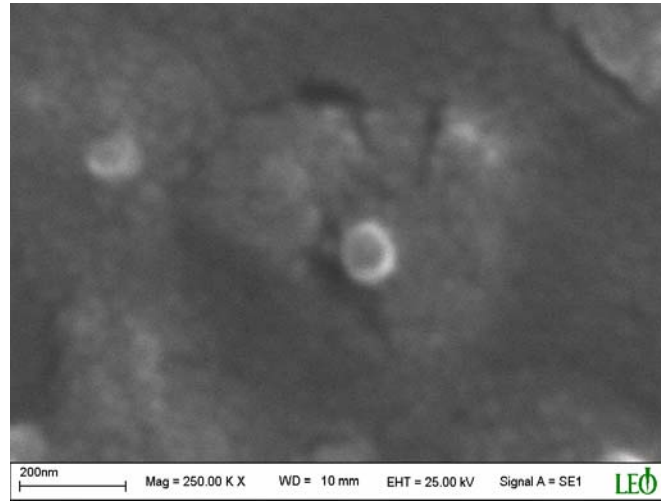
Al_2O_3 altlığın kullanılması durumunda kristalleşme karakterinin biraz farklılaştığı görülmüştür, Şekil 4.15. Düşük sıcaklıklarda (550°C 'de) MgO ve SrTiO_3 altlıklar üzerinde oluşan çatlak veya kırıkların yerine daha düzgün ancak kat kat ve yer yer deliklerin olduğu bir yapılaşma ortaya çıkmıştır, Şekil 4.15a. Bunun sebebini ise Al_2O_3 altlık ile MgB_2 malzemesi arasındaki termal genleşme ve termal iletkenlik özelliklerinin birbirlerine yakın olmasıdır. Çünkü termal özelliklerin birbirlerinden çok farklı olduğu MgO ve SrTiO_3 altlıklarda çatlamlar veya kırılmaların olduğu net bir şekilde gözlenmiştir. Al_2O_3 altlıktaki bu kristalleşme özelliği 750°C ve 950°C 'lerde üretilen filmlerde de gözlenmiştir, Şekil 4.15b ve 4.15c. Yüzeylerin düzgünlüğü ve sıkı bağlılığı MgO ve SrTiO_3 altlıklar ile karşılaştırıldığında çok daha iyi olduğu gözlenmiştir. Ancak bu altlık üzerinde oluşturulan filmlerinde yüzeylerinde oksitlenmenin izlerine rastlanmıştır.

Bu üretilen örneklerimizin EDX analizleri ise Tablo 4.6'da verilmiştir. Sıcaklıkla beraber saflık değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu da zaten beklenen bir durumdur. Çünkü sıcaklık artırıldıkça yapıdaki safsızlıkların film katmanından uzaklaştığı, film yüzeylerinin kurumaya başladığı ve 750°C 'den itibaren de örneklerin yüzeyinde sadece oksitlenmeden dolayı oluşan MgO safsızlık fazının kaldığı yapılan mikro analizlerden belirlenmiştir.

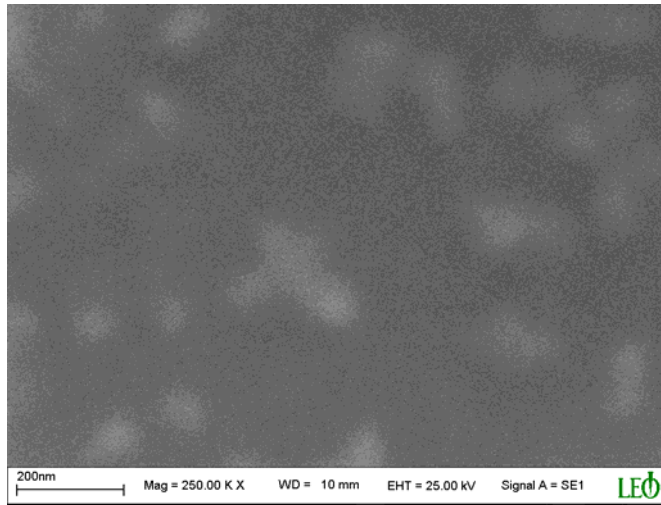
a-)



b-)

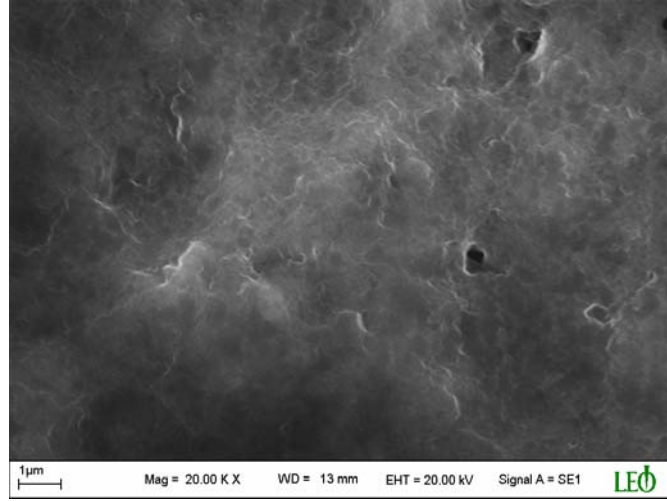


c-)

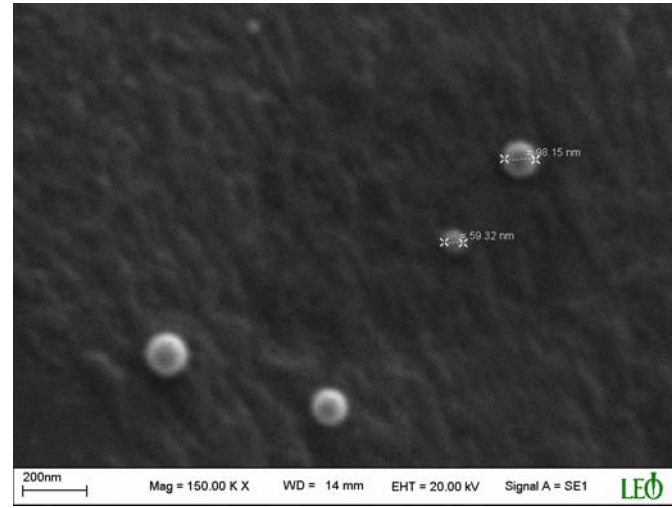


Şekil 4.14. MgO tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin, **a-)** 550 °C’de, **b-)** 750 °C’de ve **c-)** 950 °C’de ısıtıl işleminden sonra yüzey görüntüleri.

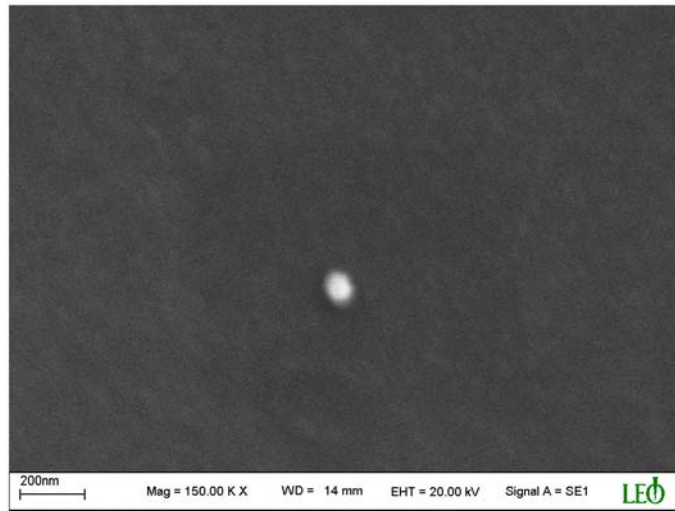
a-)



b-)



c-)



Şekil 4.15. Al_2O_3 tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin, a-) 550 °C’de, b-) 750 °C’de ve c-) 950°C’de yüzey görüntüleri.

Tablo 4.6. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan örneklerin saflık oranları ve yaklaşık film kalınlıkları, film safsızlıklarındaki hata % ± 1 ve kalınlıklarındaki hata % ± 4 kadardır.

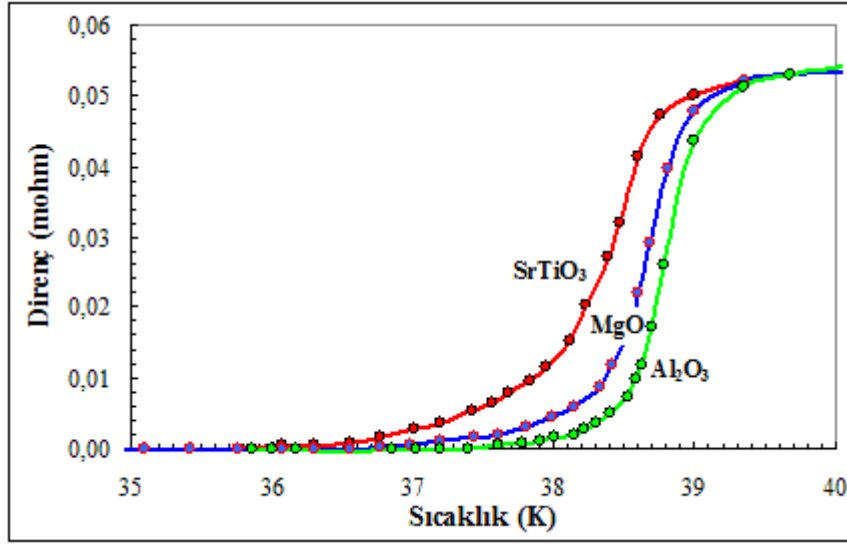
Altlık	Film Üretim sıcaklığı (°C)	MgB ₂ (% atomik oran)	Safsızlıklar toplamı (% atomik oran)	Film Kalınlığı (nm)
SrTiO ₃	250	84.7	15.3	~850
SrTiO ₃	350	86.1	13.9	~800
SrTiO ₃	450	87.9	12.1	~750
SrTiO ₃	550	89.4	10.6	~700
SrTiO ₃	650	91.2	8.8	~695
SrTiO ₃	750	93.5	6.5	~685
SrTiO ₃	850	95.5	4.5	~650
SrTiO ₃	950	97.4	2.6	~625
SrTiO ₃	1050	94.2	5.8	~575
MgO	250	84.9	15.1	~850
MgO	350	86.9	13.1	~800
MgO	450	88.4	11.6	~750
MgO	550	89.9	10.1	~700
MgO	650	91.8	8.2	~695
MgO	750	94.1	5.9	~685
MgO	850	96.2	3.8	~650
MgO	950	97.5	2.5	~625
MgO	1050	94.6	5.4	~575
Al ₂ O ₃	250	85.1	14.9	~850
Al ₂ O ₃	350	87.1	12.9	~800
Al ₂ O ₃	450	89.2	10.8	~750
Al ₂ O ₃	550	90.4	9.6	~700
Al ₂ O ₃	650	91.9	8.1	~675
Al ₂ O ₃	750	95.1	4.9	~655
Al ₂ O ₃	850	96.8	3.2	~610
Al ₂ O ₃	950	97.7	2.3	~585
Al ₂ O ₃	1050	95.8	4.2	~550

4.3.4. Nebulizasyon Yöntemi İle Üretilen Filmlerin R-T Ölçüm Sonuçları

Nebulizasyon yöntemi ile hazırlanan ince filmlerin XRD ve SEM-EDX analizleri tamamlandıktan sonra elektriksel özellikleri incelemeye alınmıştır. Tablo 4.1 - 4.4'de belirlenen optimum şartlarda üretilen filmler içerisinde en iyi değerlere ulaşılmış elektriksel ölçüm sonuçları sırasıyla SrTiO_3 , MgO ve Al_2O_3 (soldan sağa, kırmızı, mavi ve yeşil grafikler) tek kristal altlıklar için Şekil 4.16'da verilmiştir. Kullanılan altlıklardan üzerinde en iyi elektriksel ölçüm sonuçları Al_2O_3 altlık üzerinde üretilmiş filmlerde elde edilmiştir. Dolayısıyla XRD ve SEM-EDX sonuçlarında Al_2O_3 altlık için bulunan iyi sonuçlar (diğer altlıklarla karşılaştırıldığında) elektriksel ölçüm sonuçlarında da teyit edilmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi bunun başlıca sebebinin Al_2O_3 altlık üzerinde kristalleşmenin daha iyi olduğu dolayısıyla altlıkla MgB_2 'nin hem kristal yapılarındaki benzerlik hem de termal özelliklerindeki uyum olarak açıklanabilmektedir.

Nebulizasyon yöntemi için hazırlanan dört farklı çözelti (MgCl_2 ile H_3BO_4 , MgCl_2 ile NaBH_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ile NaBH_4 ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ile H_3BO_4) kullanılarak üretilen filmler için yapılan direnç ölçümlerinden de benzer sonuçlar alınmıştır, Tablo 4.7. Bu çözeltilerden $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ile H_3BO_4 kullanılarak hazırlanan filmler için grafikler Şekil 4.16 ve 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi Al_2O_3 altlık üzerinde hazırlanan ince film 39.5 K de süperiletken geçişe başlayıp 37.4 K'de ise sıfır direnç göstermiştir. MgO altlık üzerinde hazırlanan ince filmler ise geçişe 39.5 K'de başlayıp 36,8 K'de de sıfır direnç göstermişlerdir. Hazırlanan filmler içerisinde en olumsuz sonucu ise SrTiO_3 altlık üzerinde üretilen filmler göstermiştir. Bu filmlerde 38.9 K'de süperiletken faza geçiş başlayıp 36.0 K'de de geçiş tamamlanmıştır. Diğer ölçüm ve analizlerde olduğu gibi Al_2O_3 altlık üzerinde hazırlanan ince filmlerin çok daha kaliteli oldukları bulunmuştur.

Elektriksel direnç özellikleri özellikle ince film sistemlerinde çok büyük öneme sahiptir. Çünkü yapıda meydana gelecek kristal kusurları veya safsızlıklar sonucu doğrudan etkilerler. Özellikle yapı kusurları durumunda, tanecikler arası değme noktalarında burulma veya streten dolayı taneciklerin birbirlerine farklı açılarda yapıştığı sıkça görülebilmektedir ve özellikle yüksek sıcaklıklardaki ısıtma işlemleri sırasında malzemeler arasındaki termal özelliklerin farklılığı olarak kabul edilmektedir. Doğal olarak bu da elektriksel özellikler üzerinde olumsuz bir etki yapmaktadır. Bizim çalışmamızda bu durum SrTiO_3 altlık için söz konusu olmaktadır. Yapıda ısıtma işlemleri sırasında oluşacak safsızlık fazları da elektriksel özellikleri etkileyebilmektedir.

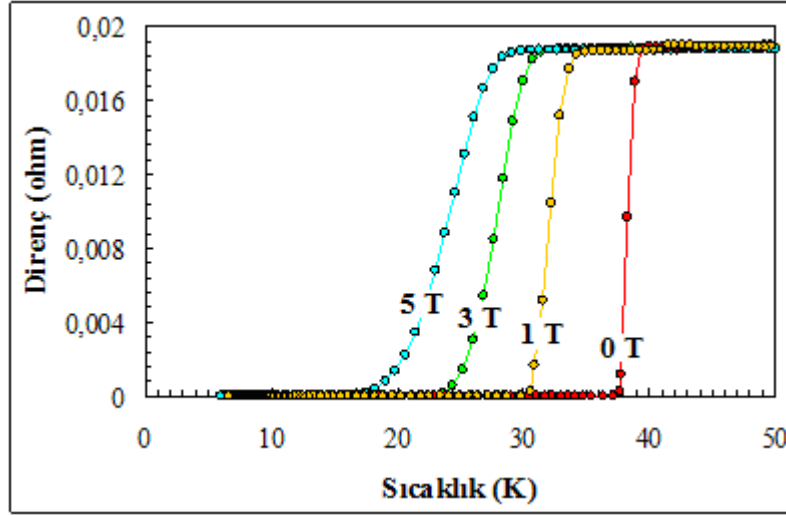


Şekil 4.16. Nebulizasyon yöntemi ile SrTiO_3 , MgO ve Al_2O_3 tek kristal altlıklar üzerinde hazırlanan filmlerin R-T ölçüm sonuçları.

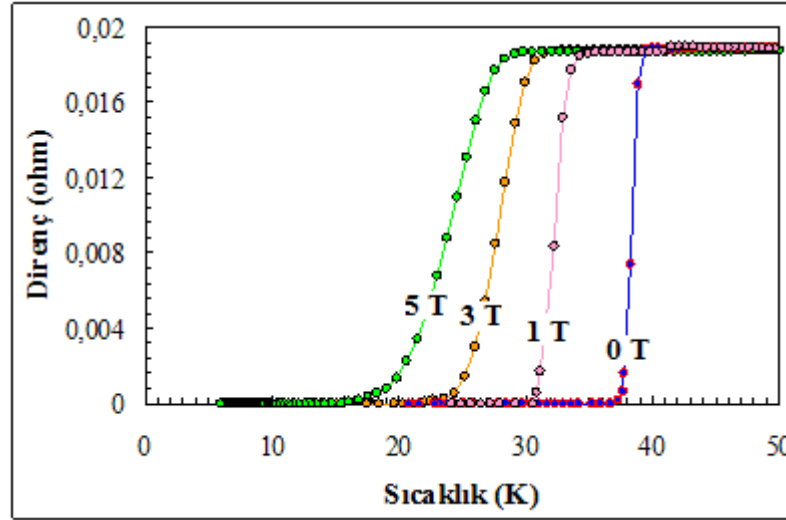
Tablo 4.7. 950 °C’de nebulize edilerek üretilen filmlerin R-T ve MR-T sonuçları. Film kalınlıkları ~600nm dir. Ölçümlerdeki hata % ± 1 kadardır.

Altlık	Uygulanan manyetik alan (Tesla)	T_c (K)	T_0 (K)	ΔT (K)
SrTiO_3	0	38.9	36.0	2.9
SrTiO_3	1	33.8	29.1	4.7
SrTiO_3	3	27.1	22.1	5
SrTiO_3	5	22.6	13.7	8.9
MgO	0	39.5	36.8	2.7
MgO	1	34.0	31.0	3
MgO	3	26.8	22.5	4.3
MgO	5	23.2	15.0	8.2
Al_2O_3	0	39.5	37.4	2.1
Al_2O_3	1	34.4	31.7	2.7
Al_2O_3	3	27.1	23.2	3.9
Al_2O_3	5	23.5	16.1	7.4

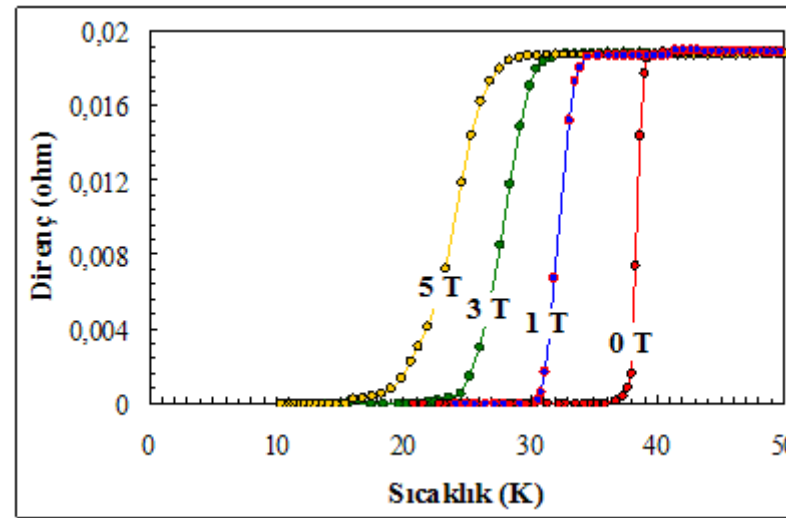
a-)



b-)



c-)



Şekil 4.17. Nebulizasyon yöntemi ile SrTiO_3 , MgO ve Al_2O_3 tek kristal altlıklar üzerinde hazırlanan filmlerin manyetik alan altında direnç ölçüm sonuçları, **a-)** Al_2O_3 , **b-)** MgO ve **c-)** SrTiO_3 tek kristal altlıklar üzerindeki filmler.

Manyetik alan altında yapılan elektriksel direnç ölçümlerinde ise beklendiği gibi alanın artan değerine karşılık hem T_c de hem de sıfır direnç sıcaklıklarında azalmaların olduğu görülmektedir, Şekil 4.17. Ancak elde edilen sonuçlar yine de özellikle HT_c malzemelerden üretilen ince filmler ile karşılaştırıldığında çok daha iyi olduğu görülmüştür [34]. Bu durum aslında MgB_2 malzemesinin doğasındadır ve bu özelliği (manyetik alana karşı dayanım) kullanılarak özellikle süperiletken magnet yapımında son yıllarda en fazla tercih edilen malzeme olmaktadır. Çünkü yapıdaki yüksek saflık, tanecik sınırlarının neredeyse yokmuş gibi davranması (şeffaflık) ve her hangi bir safsızlığı barındırmaması, düşük anizotropi göstermesi manyetik alana karşı dayanımı artırmaktadır.

Manyetik alan altında yapılan elektriksel direnç ölçümlerinde de en iyi sonuçlar Al_2O_3 tek kristal altlık üzerinde hazırlanan ince filmlerde elde edilmiş, Şekil 4.17a sonrada sırasıyla MgO ve $SrTiO_3$, Şekil 4.17b ve Şekil 4.17c, ince filmlerde gözlenmiştir. Ancak bunlar arasındaki fark çok fazla olmayıp hem T_c 'de hem de sıfır direnç sıcaklıklarında meydana gelen değişimlerin yaklaşık olarak % 3-6 arasında kaldığı gözlenmiştir. Değişimlerin bu derece birbirlerine yakın olması, kullanılan altlıklardan ziyade MgB_2 film tabakasının alana karşı olan tepkisinden kaynaklanmaktadır. Çünkü kullanılan altlıkların her hangi bir manyetik etkisi yoktur ve dolayısıyla elde edilen manyetik sinyallerin tamamı manyetik özellik gösteren MgB_2 film tabakasından kaynaklanmaktadır.

4.3.5. Nebulizasyon Yöntemi İle Üretilen Filmlerin M-H Ölçümleri ve J_c Hesaplamaları

Nebulizasyon yöntemi ile hazırlanan filmlerin farklı manyetik alanlar altında alınan manyetizasyon değerleri (M-H ilmekleri) Şekil-4.18'de verilmiştir. Elde edilen M-H eğrileri incelendiğinde iyi derecede simetrik özellik gösterdiği (süperiletkenlere has temel özellik) ve manyetizasyonun alanla ideal bir şekilde değiştiği görülmüştür. Bunun birinci ve en önemli sebebi malzemenin saflığıdır, yani manyetik özellik gösteren MgB_2 taneciklerinin safsızlıklardan arınmış olduklarının bir göstergesidir. Kullanılan her üç altlık üzerinde üretilen ince filmlerin benzer simetri gösterdiği görülmüştür. Bunun sebebi ise her altlık üzerine aynı özellikteki MgB_2 malzemesinin kullanılmasıdır ve manyetik özelliklerin kristal yapı kusurlarından bağımsız olmasından kaynaklanmaktadır.

Fakat simetrideki benzerliğin aksine grafiklerdeki manyetizasyon eksenleri incelendiğinde kullanılan altlıkların çeşitlerine göre bazı küçük farklılıkların olduğu gözlenmektedir. Örneğin; en iyi elektriksel direnç ve en iyi kristal yapılaşmanın olduğu

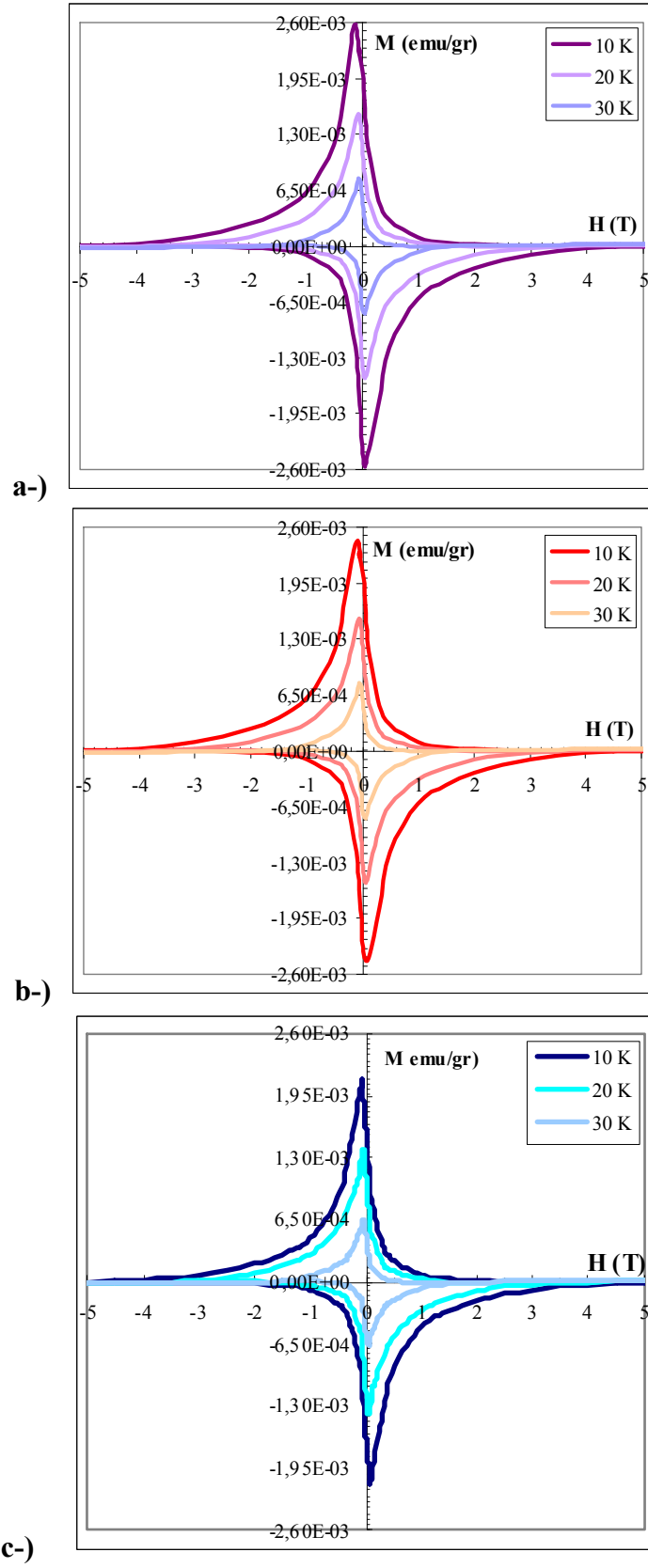
Al_2O_3 altlık üzerinde oluşturulan ince filmin manyetizasyonunun da yüksek değerde çıktığı görülmüştür. Al_2O_3 altlık için 10 K’de alınan manyetizasyon değeri 2.56×10^{-3} emu/gr iken MgO altlık için 2.49×10^{-3} emu/gr ve SrTiO_3 altlık için de 2.22×10^{-3} emu/gr değerinde bulunmuştur. Kullanılan MgB_2 malzemesi aynı olmasına rağmen bu farklılıkların malzemedeki yapı kusurlarından dolayı daha çabuk oksitlenen filmlerden kaynaklandığı yani, safsızlık fazı MgO ’in bu filmlerde daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

Benzer şekilde farklı sıcaklıklarda alınan değerlerde Tablo 4.8’de verilmiştir ve görüldüğü gibi sıcaklık yükseltildikçe manyetizasyonun değeri düşmektedir.

Üretilen örneklerin kritik akım yoğunluğu değerleri ise denklem 2.14’deki Bean formülü kullanılarak hesaplanmıştır, Tablo 4.8. Tablodaki değerler göz önüne alındığında sıcaklık yükseldikçe ve alan artırıldıkça azalan akım yoğunluğu değerleri aslında süperiletken malzemelerin en genel karakteristiği olarak ve beklenen değerler ortaya çıkmaktadır. Hesaplanan bu kritik akım yoğunluğu değerleri literatürde mevcut değerler ile karşılaştırılabilir boyutta olup birçoğundan daha iyi durumdadır [44]. Bu da üretilen filmlerin kaliteli ve teknolojide kullanılabilecek özellikte olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 4.8. Nebulizasyon yöntemi ile hazırlanan filmlerin manyetizasyon ve kritik akım yoğunlukları.

Altılık	Sıcaklık, K	Manyetizasyon değerleri, emu. (0 Tesla için değerler)	Kritik akım yoğunluğu, J_c , $\times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$			
			0T	1T	3T	5T
Al_2O_3	10	2.56×10^{-3}	2.99	0.98	0.011	0.00092
Al_2O_3	20	1.88×10^{-3}	1.82	0.54	0.0069	0.00058
Al_2O_3	30	0.71×10^{-3}	0.82	0.21	0.0016	0.00009
MgO	10	2.49×10^{-3}	2.97	0.89	0.010	0.00089
MgO	20	1.49×10^{-3}	1.54	0.44	0.0061	0.00041
MgO	30	0.70×10^{-3}	0.75	0.18	0.0014	0.00007
SrTiO_3	10	2.22×10^{-3}	2.86	0.80	0.009	0.00077
SrTiO_3	20	1.41×10^{-3}	1.47	0.37	0.0056	0.00036
SrTiO_3	30	0.63×10^{-3}	0.69	0.13	0.0001	0.00006



Şekil 4.18. Nebulizasyon yöntemi kullanılarak 950 °C’de üretilen filmlerin manyetizasyon ölçüm sonuçları **a-)** Al_2O_3 **b-)** MgO ve **c-)** SrTiO_3 altlık üzerinde üretilen filmler.

4.4. Termal Buharlaştırma Yöntemi ile İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Termal Buharlaştırma Yöntemi (TBY) kullanılarak hazırlanan ince filmler de nebulizasyon yönteminde olduğu gibi önce XRD analizleri yapılarak uygun hazırlama şartları (optimum hazırlama şartları) belirlenmiştir. Daha sonrada bu şartlar kullanılarak filmlerin üretimi gerçekleştirilmiş ve genel karakterizasyonlara başlanmıştır. Deneysel çalışmamızın bu kısmında İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü laboratuvarlarında nebulizasyon yöntemi ile daha önceden hazırlanmış olan [114] ve tanecik büyüklükleri 40-80 nm arasında değişen ve % 99'dan daha fazla oranda küresel simetrik formda % 97.5 saflıkta Mg ve % 95.5 saflıkta B nano tozları kullanılarak filmler hazırlanmıştır. Bununla birlikte piyasadan temin edilen Alfa-Aesar marka % 99.9 saflıktaki Mg ve B tozları da sonuçların karşılaştırılması ve test amaçlı kullanılmıştır.

4.4.1 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile İnce Filmlerin Üretim Şartları

Termal buharlaştırma yönteminde film hazırlanırken önemli olan üç önemli faktör bulunmaktadır. Bunlardan birincisi buharlaştırılacak toz malzemelerin ne kadar süre ile buharlaştırılacakları, yani uygulanacak akımın süresi, ikincisi ortamın vakum değeri ve üçüncüsü de malzemenin buharlaştırılması için uygulanacak akım miktarıdır.

Eğer akım uzun süre uygulanacak olursa buharlaşma fazla olacağı için altlık üzerinde oluşacak filmlerin kalınlığı fazla olacak ve mikron mertebesine kadar çıkabilecektir. Oysa tez çalışmalarımız sırasında üretilcek filmlerin ince olması yani 750 nm ile 1µm arasında olması planlanmıştır. Dolayısıyla buharlaşma süresi önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar süresince Mg ve B malzemeleri için ayrı ayrı uygun buharlaşma süreleri tespit edilmiş ve Tablo 4.9'da verilmiştir. Bir diğer önemli faktör de film üretim haznesinin vakum değeridir. Literatürden bilindiği kadarı ile süperiletken malzemelerin ince film halinde üretilmeleri için en ideal vakum başlangıç değerinin 10^{-6} ile 10^{-8} torr arasında olmasıdır. 10^{-6} torr dan daha düşük değerlerde ortamda bulunabilecek O_2 yada N_2 gibi safsızlık gazları film oluşumunu doğrudan etkileyebilecek ve buna bağlı olarak da film yüzeylerinde değişik ve istenmeyen fazların oluşmasına sebep olabilecektir. Bu bağlamda çalışmalarımız süresince başlangıç vakum değeri 10^{-7} torr olarak seçilmiş ve film üretimleri buna göre gerçekleştirilmiştir, Tablo 4.9.

İnce film üretimimiz için belirlediğimiz üçüncü önemli faktör de buharlaşmasını istediğimiz malzemeye uygulanacak olan akım miktarıdır. Bilindiği gibi her malzemenin belirli bir erime ve buharlaşma sıcaklığı vardır. Dolayısıyla her malzemeye uygulanacak olan sıcaklık yani eritmek için gerekli akım miktarı farklı olacaktır. Çalışmalarımız sırasında erime/buharlaşma sıcaklıkları birbirlerinden çok farklı iki malzeme ile çalışılmıştır. Bunun için kullanılan sistemin iki bağımsız potasının olması işimizi kolaylaştırmıştır. Potalardan birine B diğereine de Mg tozları yaklaşık 2,5 gr. olacak şekilde koyulduktan sonra önce B koyulan potaya maksimum 400 A akım 60 dakika süreyle uygulanmış ve B'un buharlaşması sağlanmıştır. B'un erime sıcaklığının 2076 °C olduğu göz önüne alındığında potadaki sıcaklığın bu değerin oldukça üzerinde olacağı düşünülmektedir. Benzer şekilde Mg'un erime sıcaklığının 650 °C olduğu düşünüldüğünde bu malzeme için uygulanacak akım değeri 275 A olarak tespit edilmiştir. Farklı sürelerde (10-30 dakika) uygulanan 275 A akım ile daha önceden B kaplanmış altlık yüzeylerine Mg'un buharlaşarak kaplanması sağlanmıştır.

Bu formatta hazırlanan filmler daha sonra sistemden çıkarılarak Mo tüpler içerisinde 0.5 gr ilave Mg olacak şekilde 950 °C'de ve argon atmosferinde ısıtılma tabi tutulduktan sonra karakterizasyonlara geçilmiştir. Altlık olarak nebulizasyon yönteminde kullanılan MgO, SrTiO₃ ve Al₂O₃ tek kristal altlıklar kullanılmıştır.

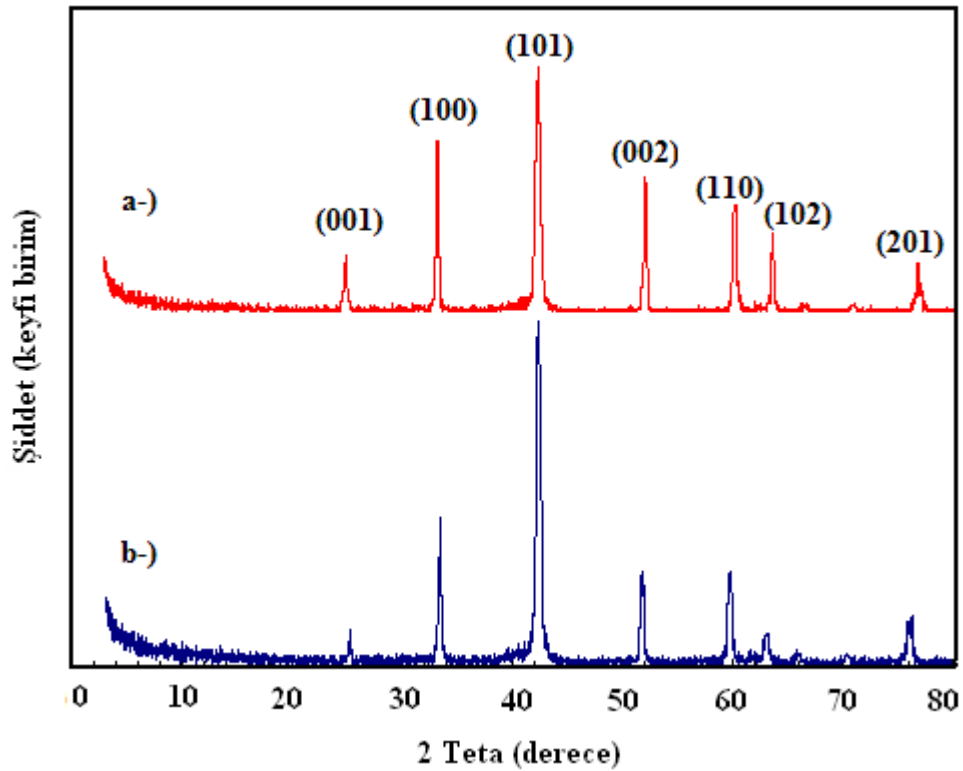
Tablo 4.9. Termal buharlaştırma yöntemi ile ince filmlerin eldesi için tespit edilen uygun şartlar. Daha Kısa süre veya düşük akım değerleri filmlerin üretimi için uygun değildir. Ayrıca uzun sürelerin kullanılması durumunda da uygun sonuçlar bulunamamıştır.

Malzeme	Akım değeri, A	Süre, dakika	Yaklaşık kaplama kalınlığı, nm	Başlangıç vakum değeri
Bor	350	60	<50	10 ⁻⁷ torr
Bor	400	30	325	10 ⁻⁷ torr
Bor	400	60	450	10 ⁻⁷ torr
Magnezyum	150	30	<100	10 ⁻⁷ torr
Magnezyum	250	10	250	10 ⁻⁷ torr
Magnezyum	250	30	350	10 ⁻⁷ torr
Magnezyum	275	10	375	10 ⁻⁷ torr
Magnezyum	275	30	500	10 ⁻⁷ torr

4.4.2. Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen Filmlerin XRD Sonuçları

4.4.2.1. Termal Buharlaştırma Yönteminde Kullanılan Malzemenin XRD Sonuçları

Önceki kesimde de belirtildiği gibi termal buharlaştırma yöntemi için daha önceden laboratuvar ortamında hazırlanan nano Mg ve B tozlar kullanılmıştır. Ancak kullanılan bu malzemenin kalitesi piyasadan temin edilen % 99.9 saflıktaki MgB_2 malzemesi ile karşılaştırılmış ve uygun olduğu gözlemlendikten sonra da kullanılmaya başlanmıştır. Laboratuvar ortamında 1:2 mol oranında (MgB_2) argon ortamında agat havanda karıştırılan malzeme $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tamamen kapatılabilen Mo tüp içerisinde 2 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra tüp içerisinden çıkarılıp tekrar argon ortamında öğütülmüş ve doğrudan XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.19'da hazır olarak temin edilen ve laboratuvar ortamında üretilen MgB_2 malzemelerinin XRD sonuçları verilmiştir. Şekil 4.19a'da piyasadan temin edilen Alfa-Aesar marka %99.9 saflıktaki malzemenin XRD sonucu verilmiştir. Bu malzemenin beklendiği gibi düzgün bir kristalleşmeye sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.19. a-) Piyasadan temin edilen MgB_2 'nin ve b-) laboratuvar ortamında hazırlanan MgB_2 'nin XRD grafiklerinin karşılaştırılması.

Laboratuvarıda üretilen MgB_2 malzemesine ait XRD sonuçları ise Şekil 4.19b’de verilmiştir. Her iki malzemenin grafikleri karşılaştırıldığında aralarında önemli bir fark olmadığı piklerin tamamının MgB_2 malzemesine ait olduğu ve her hangi bir safsızlık pikine rastlanmadığı görülmüştür.

Her iki malzemede kristalografik açıdan bakıldığında hekzagonal simetri gösterdiği ancak birim hücre parametrelerinde çok küçük farklar olduğu bulunmuştur. Laboratuvarıda üretilen malzemenin kristal parametreleri $a = 3.0989 \text{ Å}$ ve $c = 3.5320 \text{ Å}$ olarak hesaplanmışken piyasadan temin edilen MgB_2 ’nin kristal parametreleri $a = 3.0988 \text{ Å}$ ve $c = 3.5318 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır. Malzemelerin bu şekilde kontrolü yapıldıktan sonra deneylerimiz laboratuvarıda hazırlanan kimyasallar kullanılarak devam edilmiştir.

4.4.2.2. Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Hazırlanan Filmlerin XRD Sonuçları

Termal buharlaştırma yöntemi ile Al_2O_3 , MgO ve $SrTiO_3$ tek kristal altlıklar üzerinde hazırlanan filmlerin XRD sonuçları sırasıyla Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22’de verilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda işlem gören filmlerin iyi derecede kristalleştiği, şiddetli, keskin ve MgB_2 süperiletken fazın iyi bilinen kristal düzlemlerine ulaşılmıştır. Düşük sıcaklıklarda işlem gören filmlerin ise kristalleşmeme hem de altlık ile yapışma problemleri ortaya çıkmıştır.

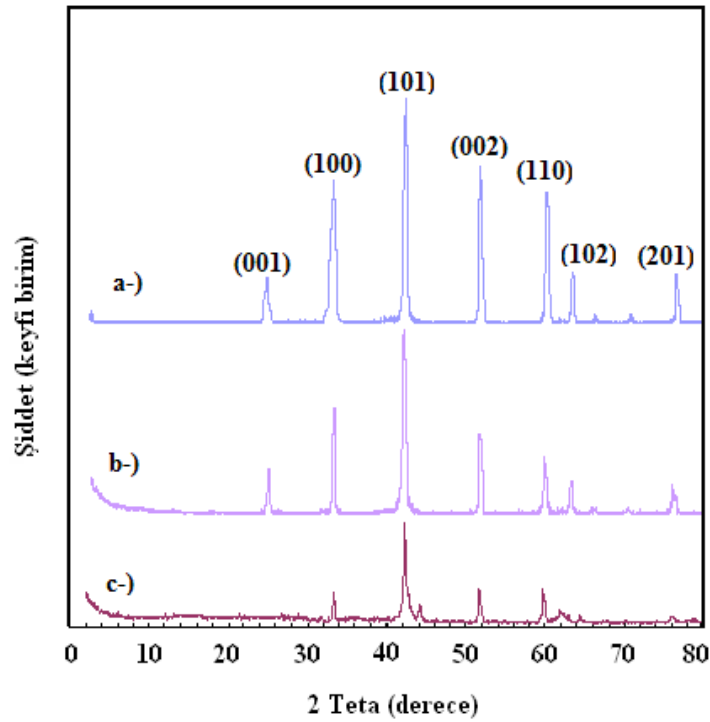
Şekil 4.20’de Al_2O_3 tek kristal altlık üzerinde üretilen filmlerin XRD grafiği verilmiştir. 950 °C ’de ısıtılma işlemi sonucunda üretilen filmin en iyi kristalleşme ve aynı zamanda altlık ile de en iyi yapışma (kimyasal reaksiyon) karakteristiğine sahip olduğu bulunmuştur, Şekil 4.20a. Ancak ısıtılma işlemi sıcaklığı düşürüldüğü zaman hem kristalleşmede hem de yapışmada bazı problemler çıktığı görülmüştür. Örneğin 850 °C ’de ısıtılma işlemi gören örnekte kristalleşme daha zayıf karakterli (şiddet en azından 950 °C ’de elde edilen piklere göre % 30 civarında daha az şiddette) olduğu saptanmıştır, Şekil 4.20b. 750 °C ’de ısıtılma işlemi gören örnekte ise MgB_2 kristal faz oluşumunun daha zayıf olduğu ve yetersiz kaldığı belirlenmiştir, Şekil 4.20c.

MgO ve $SrTiO_3$ tek kristal altlıklar üzerinde hazırlanan filmlerin karakteristiğinde aynı doğrultuda çıkmıştır, Şekil 4.21 ve 4.22. Ancak genel anlamda piklerin şiddetlerinde özellikle $SrTiO_3$ tek kristal altlıklar üzerinde hazırlanan filmlerde belirgin bir şiddet azalması ve buna bağlı olarak kristalleşmesinin biraz daha farklı olduğu düşünülmektedir. Bu

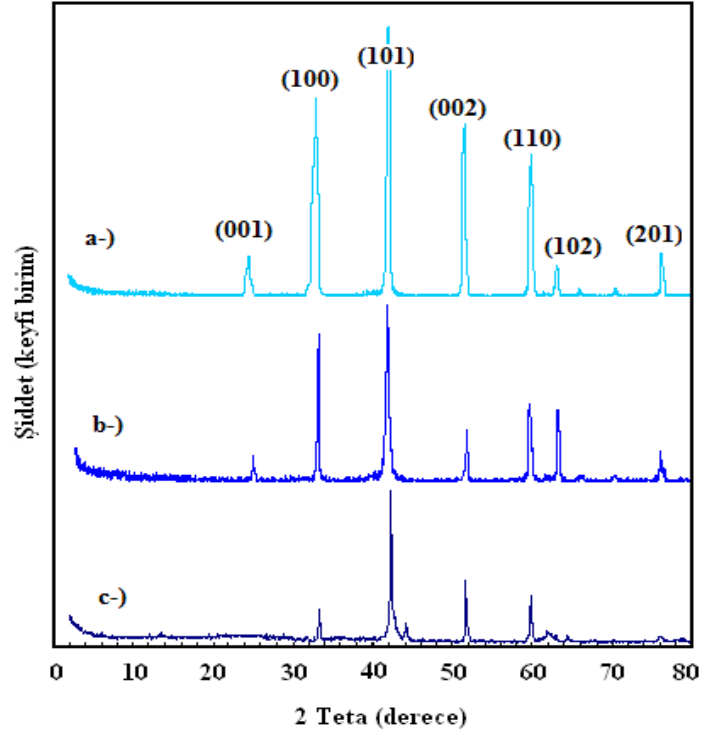
Tablo 4.10 .Termal buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan filmlerin hesaplanan kristal parametreleri. Bu hesaplamaların tümü en iyi kristalleşmenin gözlemlendiği 950 °C’de ısıtılma işlemi yapılan filmleri kapsamaktadır ve hata oranı % $\pm 1/10000$ olarak hesaplanmıştır.

Altılık	Simetri	a (Å)	c (Å)
Al ₂ O ₃	Hekzagonal	3.0990	3.5322
MgO	Hekzagonal	3.0990	3.5323
SrTiO ₃	Hekzagonal	3.0971	3.5334

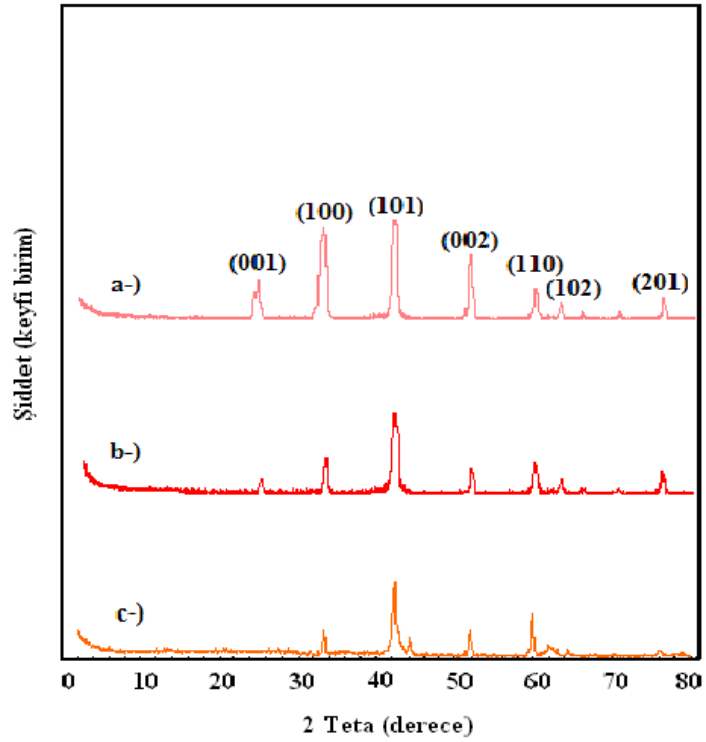
durum aslında kristalografik parametrelerde biraz daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır, Tablo 4.10. Öyle ki Al₂O₃ ve MgO tek kristal altlıklara ait hesaplanan parametreler bir birlerine çok yakın çıkarken SrTiO₃ tek kristal altlık için hesaplanan değerde bir miktar sapmanın olduğu hesaplanmıştır. Bu durum analizi ve hesaplanması yapılan 10 farklı örnek için aynı çıkmıştır. Hesaplanan bu farkın daha önceki kesimlerde de bahsedildiği gibi SrTiO₃ altlığın MgB₂ ile kristalografik ve termal uyumsuzluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.20. Al₂O₃ tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin XRD grafikleri, **a-)** 950 °C’de hazırlanan film, **b-)** 850 °C’de hazırlanan film ve **c-)** 750 °C’de hazırlanan film.



Şekil 4.21. MgO tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin XRD grafikleri, **a-)** 950 °C’de hazırlanan film, **b-)** 850 °C’de hazırlanan film ve **c-)** 750 °C’de hazırlanan film.



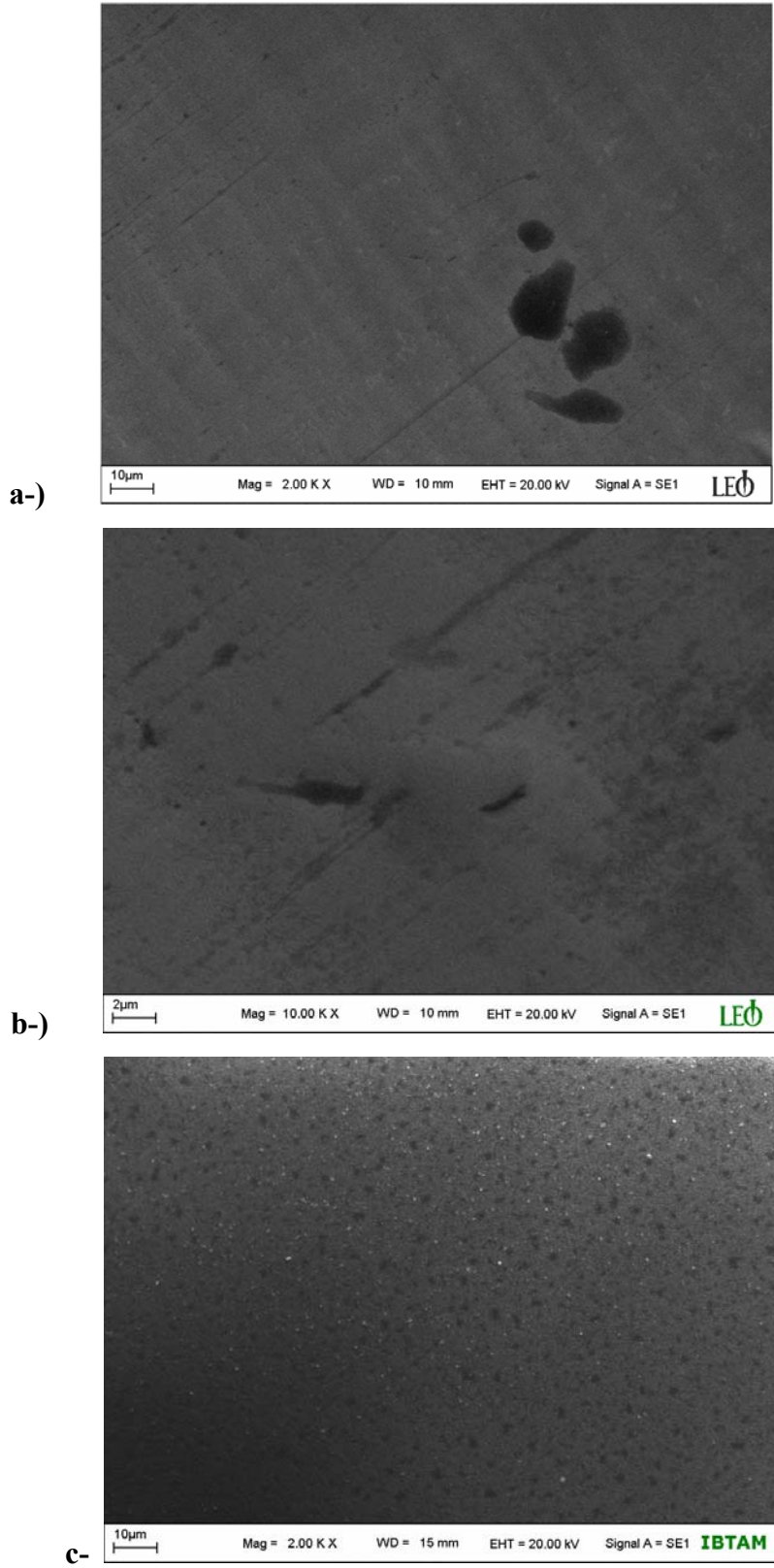
Şekil 4.22. SrTiO₃ tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin XRD grafikleri, **a-)** 950 °C’de hazırlanan film, **b-)** 850 °C’de hazırlanan film **c-)** 750 °C’de hazırlanan film.

4.4.2.3. Termal Buharlaştırma Yöntemi İle Üretilen Filmlerin SEM-EDX Analizleri

Filmlerin üretimi için kullandığımız ikinci yöntem olan termal buharlaştırma yöntemi(TBY) ile hazırlanan filmlerin SEM fotoğrafları ise Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25’de verilmiştir. Bu yöntemle elde edilen filmlerin nebulizasyon yöntemi ile elde edilen filmlere göre biraz daha homojen ve düzgün bir yüzey yapılanmasına sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu filmler üretilirken temizlenmiş altlıklara önce B buharlaştırılması gerçekleştirilmiş sonrada kaynak değiştirilerek (örnekler sistemden çıkarılmadan) yüksek akımlarda dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda Mg’un buharlaştırılması ile üretimleri tamamlanmıştır. Isıl işlem süresi filmlerde kalınlık daha az olduğu için USP yöntemine göre daha kısa tutulmuştur. Çünkü nebulizasyonla üretilen filmlerde kalınlık 600 – 900 nm iken, TBY ile üretilen filmlerde kalınlık 350 – 500 nm arasında değişmektedir. Bu durum süperiletken faz oluşumunu olumlu etkilemiş ve iyi bir kristal büyümesi sağlanmıştır.

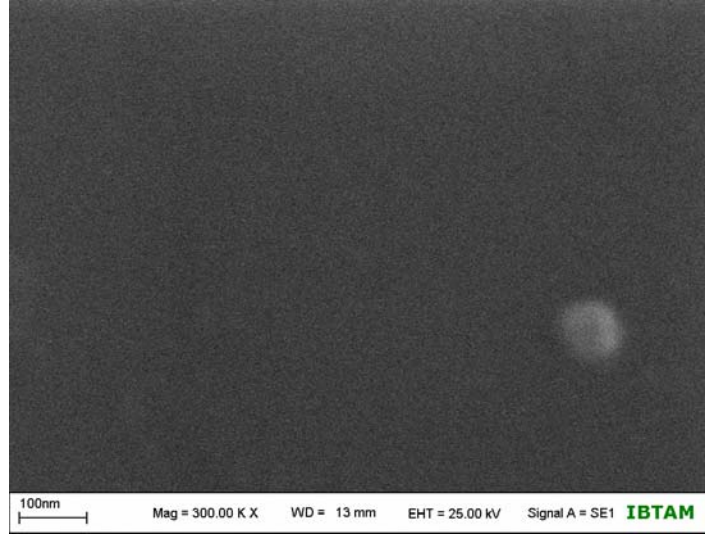
Şekil 4.23’de 750 °C’de ısıl işleme tabi tutulan ve sırasıyla SrTiO₃, MgO ve Al₂O₃ altlıklar üzerinde üretilen filmlerin yüzey görüntüleri verilmiştir. Bu sıcaklıkta üretilen örneklerin yüzeylerinde kısmi ancak süresiz kusurların bulunduğu görülmektedir. Bu kusurların yer yer 3-7 µm büyüklüğe kadar çıktığı saptanmıştır. Ancak film ile altlık arasında her hangi bir yapışma problemine rastlanmamıştır (elle yapılan kontrollerde). Bununla birlikte Al₂O₃ altlık üzerinde kristalleşmenin daha farklı olduğu saptanmıştır ki bu durum Al₂O₃ ile MgB₂ arasındaki termal dengeye bağlanmaktadır.

Bununla birlikte 950 °C’de ısıl işlem yapılan film yüzeylerinin ise çok daha düzgün ve iyi kristalleşmiş bir formda olduğu görülmüştür. Bu şekilde düzgün yüzeylerin oluşması genel olarak çok küçük taneciklerin bir araya gelmesi sonucu oluşacağı bilinmektedir. Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız TBY sisteminde üretilen filmlerde tanecik boyutunun nebulizasyon yöntemiyle üretilen filmlere göre daha küçük olduğu (tahminen <15 nm) dolayısıyla altlıkların cinsine bağlı olmaksızın film yüzeylerinin de son derece düzgün olduğu bunun sonucu olarak da süperiletken faz oluşumunun daha iyi olduğu görülmüştür, Şekil 4.24. Bu şartlarda doğal olarak küçük tanecik boyutundan dolayı da TBY ile üretilen filmlerin kalınlıkları nebulizasyon yöntemine göre daha az olduğu ve ortalama kalınlığın 350-500 nm aralığında değiştiği gözlenmiştir (buharlaştırma süresine göre). Yüzeylerin bu denli düz oluşu 1 µm skalasında alınan fotoğraflarda daha net bir formda ortaya çıkmaktadır, Şekil 4.25. Bu şekilde elde edilen yapılanmaların aslında ince

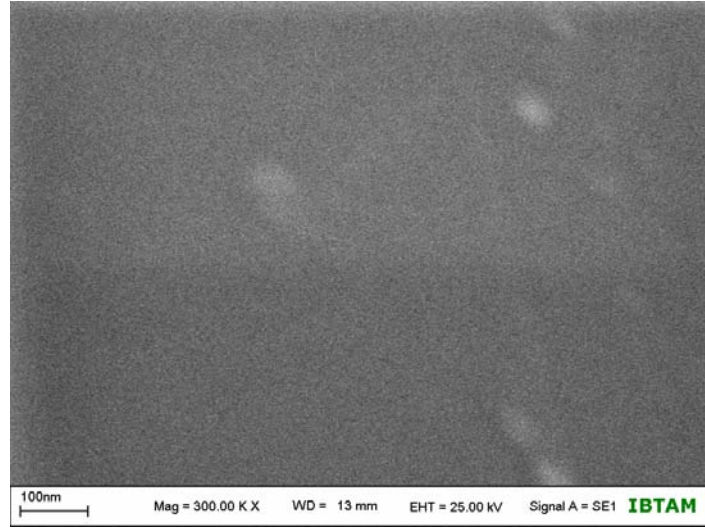


Şekil 4.23. 750 °C’de **a-)** SrTiO₃, **b-)** MgO ve **c-)** Al₂O₃ tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin yüzey görüntüleri. a ve b fotoğraflarındaki büyük lekeler SEM için örnek hazırlama işlemleri sırasında oluşmuştur.

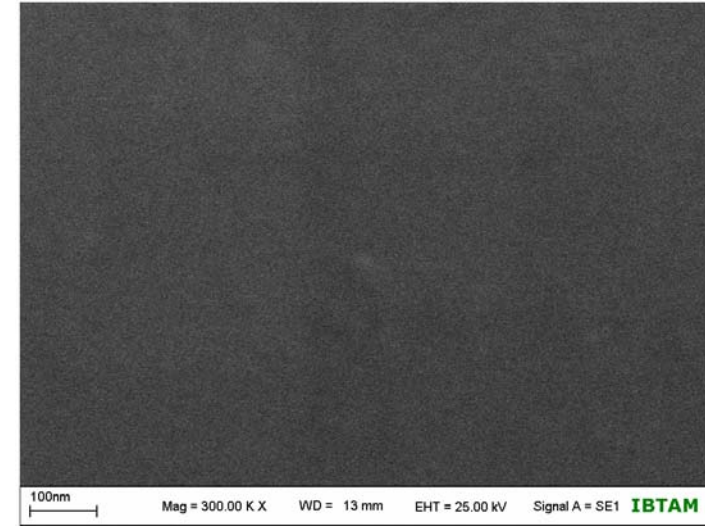
a-)



b-)



c-)



Şekil 4.24. 950 °C’de **a-)** SrTiO₃, **b-)** MgO ve **c-)** Al₂O₃ tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin yüzey görüntüleri. Resimlerdeki beyaz lekeler nano boyutta MgO fazını göstermektedir.

film teknolojisinde sıkça elde edilen karakteristik yüzey yapılanması olduğu bilinmektedir ve bulunan sonuçların başarısının da bir göstergesi olduğu düşünülmektedir.

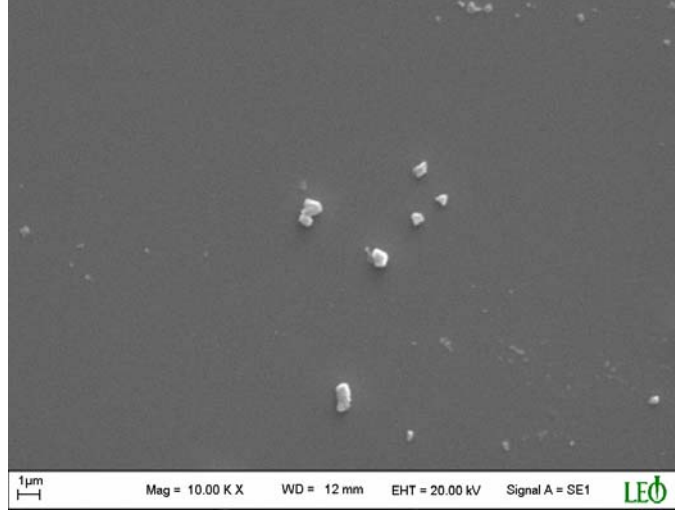
Filmler ile ilgili olarak EDX analizleri yapılırken her bir film üzerinde en az oniki noktadan ve bir de genel büyük bir alan üzerinden ölçümler yapıp bunlardan elde edilen sonuçların ortalaması alınmış ve hata oranı en aza indirgenmeye çalışılmıştır. Bu şekilde bulunan sonuçlar yaklaşık film kalınlıkları ile birlikte Tablo 4.11’de verilmiştir. USP yönteminde olduğu gibi TBY’de de MgO ve Al₂O₃ altlıklar üzerinde oluşturulan film tabakalarının bir birlerine daha yakın özelliklerde olduğu tespit edilmiştir. Bu da doğal olarak altlık ile film materyali arasındaki özelliklerin uyuşma/uyuşmama durumundan kaynaklandığı şeklinde düşünülmektedir.

Ölçümler sonucunda farklı alanlardan veya yüzey bölümlerinde yapılan analizlerin % 99’dan daha fazla oranda birbirleri ile uyum içerisinde oldukları tespit edilmiştir. Bu da altlıklar üzerinde hazırlanan ince filmlerin iyi derece homojen bir yapılanmaya sahip olduğu ve düzgün bir elementsel dağılıma dolayısıyla da homojen bir faz dağılımına sahip olduklarını ortaya koymaktadır.

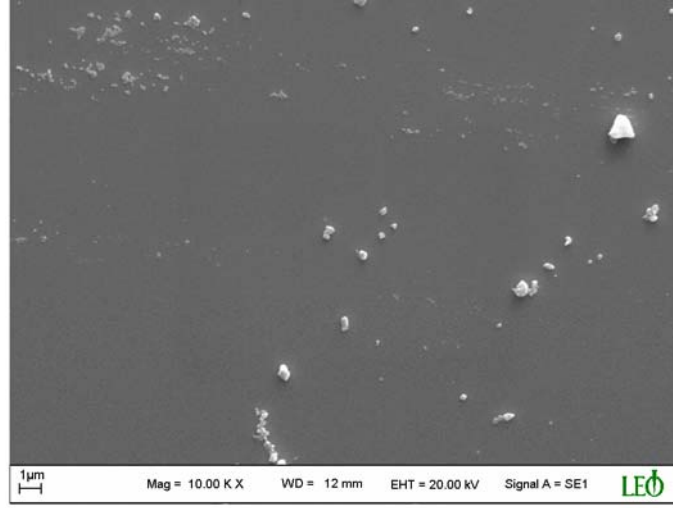
Tablo 4.11. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan örneklerin saflık oranları ve yaklaşık film kalınlıkları, film safsızlıklarındaki hata % ± 1 ve kalınlıklarındaki hata % ± 4 kadardır.

Altlık	Film Üretim sıcaklığı (°C)	MgB ₂ (% atomik oran)	Safsızlıklar toplamı (% atomik oran)	Film Kalınlığı (nm)
SrTiO ₃	750	93.7	6.3	~510
SrTiO ₃	850	95.7	4.3	~450
SrTiO ₃	950	97.3	2.7	~400
SrTiO ₃	1050	94.0	6	~375
MgO	750	94.7	5.3	~510
MgO	850	96.4	3.6	~445
MgO	950	97.5	2.5	~380
MgO	1050	94.6	5.4	~355
Al ₂ O ₃	750	94.9	5.1	~505
Al ₂ O ₃	850	96.9	3.1	~440
Al ₂ O ₃	950	97.7	2.3	~390
Al ₂ O ₃	1050	95.1	4.9	~325

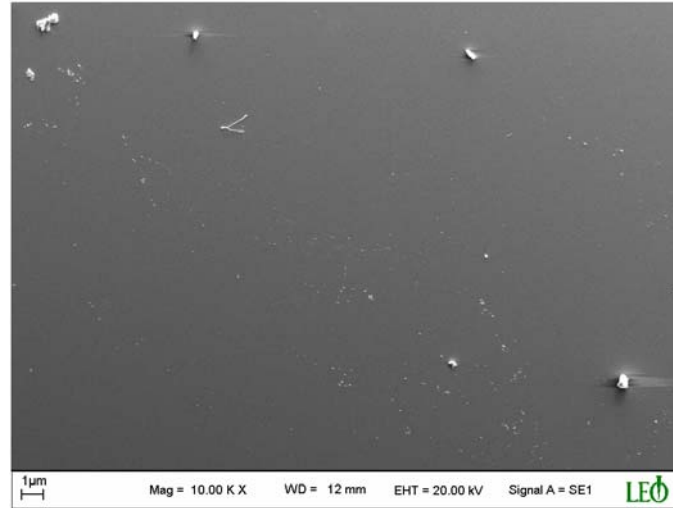
a-)



b-)



c-)



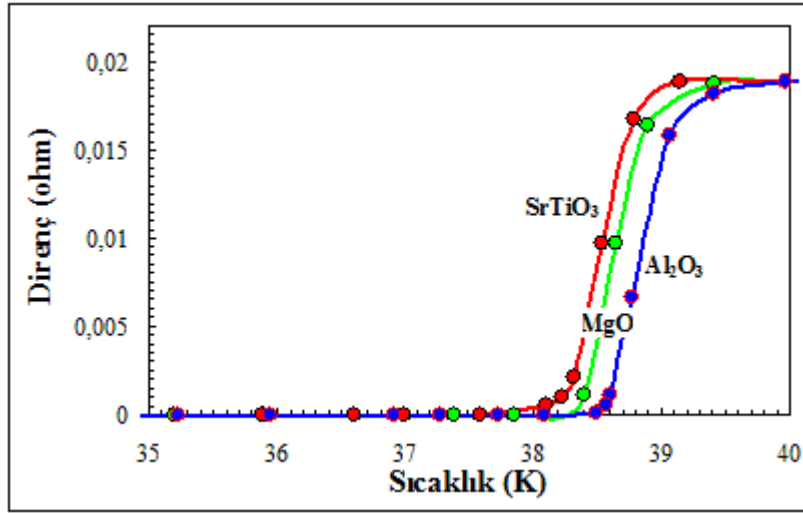
Şekil 4.25. 950 °C’de **a-)** SrTiO₃, **b-)** MgO ve **c-)** Al₂O₃ tek kristal altlık üzerinde hazırlanan filmlerin 1 μm skalasında yüzey görüntüleri. Resimlerdeki beyaz zerrecikler yüzeyin düzgünlüğü ile karşılaştırılması için özellikle eklenen silika tanecikleri göstermektedir.

4.4.2.4. Termal Buharlaştırma Yöntemi İle Üretilen Filmlerin R-T Ölçüm Sonuçları

Termal buharlaştırma yöntemi (TBY) ile hazırlanan filmlerin hem XRD hem de SEM-EDX analizlerinde USP metodu ile hazırlanan örneklerle göre kristalleşmenin çok az da olsa daha iyi olduğu tespit edilmişti. Bu durum elektriksel ölçümlerde daha belirgin olarak karşımıza çıkmaktadır. TBY ile hazırlanan örneklerin elektriksel direnç ölçümleri Şekil 4.26'de verilmiştir. Şekil 4.26'de sırasıyla SrTiO_3 , MgO ve Al_2O_3 (soldan sağa, kırmızı, yeşil ve mavi) tek kristal altlıklar üzerinde hazırlanmış filmlerin elektriksel ölçüm sonuçlarına göre en iyi değerler daha önce USP metodunda da bulunduğu gibi Al_2O_3 altlık üzerinde üretilen ince filmlerden elde edilmiştir.

Bunun başlıca birkaç sebebinin olacağı düşünülmektedir. Öncelikle kullanılan film kaplama malzemesi olan MgB_2 'nin iyi derece saf olması ve film üretimi aşamalarında da yüksek vakum ortamı ve sonrasında da yüksek saflıkta argon gazı kullanarak üretimin gerçekleştirilmesi, ayrıca mümkün olabildiğince oda ortamında az tutulmasıdır (oksitlenerek MgO fazının oluşmaması için). İkinci olarak ise SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi film yüzeylerinin daha düz olması ki bu durum filmi oluşturan taneciklerin USP metoduna göre çok daha küçük olduğu anlamındadır, dolayısıyla tanecikler birbirleri ile daha fazla ve sıkı bir bağ içerisinde olacaklardır. Ayrıca düzgün kristalleşmede film kalınlıkları da önemli bir rol oynamaktadır. Çünkü film kalınlığı ne kadar ince olursa kristal kusurları veya benzeri problemler de o kadar az olacaktır.

Şekil 4.26'de görüldüğü gibi Al_2O_3 altlık üzerinde hazırlanan ince filmin T_c değeri 39.5 K ve sıfır direnç gösterdiği değer ise 38.1 K olarak tespit edilmiştir. MgO altlık üzerinde hazırlanan ince filmlerin T_c değeri ise 39.5 K olup 37.5 K'de de sıfır direnç göstermiştir. TBY ile hazırlanan filmler içerisinde en kötü sonucu yine SrTiO_3 altlık üzerindeki filmler göstermiştir. Bu filmler 39.3 K'de geçişe başlayıp 37.0 K'de de tamamen süperiletken faza geçmiştir. Ancak bu değerler USP metodu sonuçları ile karşılaştırıldığında yine birkaç K'lık iyileşmenin olduğu görülmektedir. 5 tesla'ya kadar uygulanan manyetik alan altında yapılan ölçümlerde ise beklendiği gibi artan alan ile birlikte hem T_c de hem de sıfır direnç sıcaklıklarında önemli azalmaların olduğu görülmüştür. Bu da zaten süperiletken taneciklerin doğal tepkisidir. Bu durumda en iyi sonuç yine Al_2O_3 altlık üzerinde hazırlanan ince filmlerde elde edilmiş, Şekil 4.27a. Sonrada sırasıyla MgO ve SrTiO_3 , tek kristal altlıklar üzerinde üretilen ince filmlerde gözlenmiştir, Şekil 4.27b ve Şekil 4.27c ve Tablo 4.12.

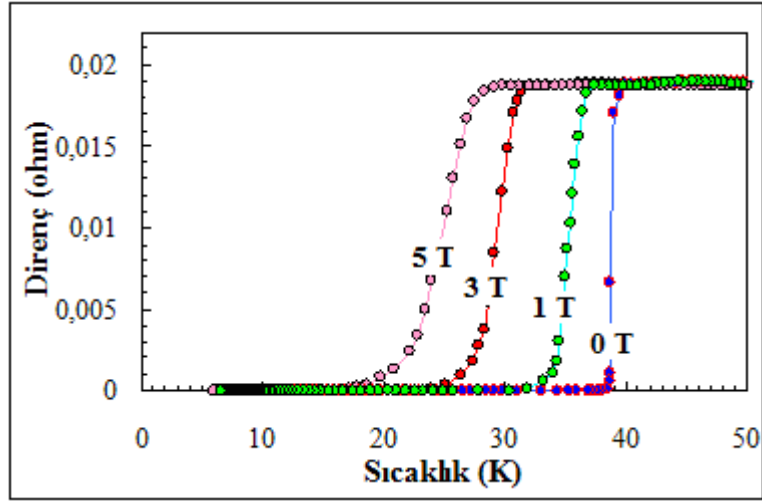


Şekil 4.26. TBY ile üretilen filmlerin 950 °C’de ısıt işlem yapıldıktan sonra elektriksel direnç ölçüm sonuçları.

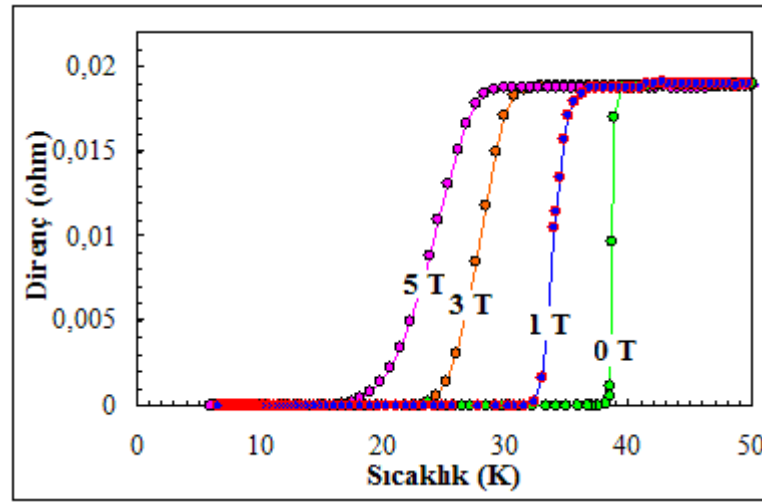
Tablo 4.12 . 950 °C’de ısıt işlem görerek üretilen filmlerin R-T ve MR-T sonuçları. Film kalınlıkları ~600nm dir. Ölçümlerdeki hata % ± 1 kadardır.

Altık	Uygulanan manyetik alan (Tesla)	T_c (K)	T_0 (K)	ΔT (K)
SrTiO ₃	0	39.3	37.0	2.3
SrTiO ₃	1	33.1	29.8	3.3
SrTiO ₃	3	26.8	22.7	4.1
SrTiO ₃	5	23.1	14.4	8.7
MgO	0	39.5	37.4	2.1
MgO	1	34.8	32.1	2.7
MgO	3	27.2	23.3	3.9
MgO	5	23.8	15.6	8.2
Al ₂ O ₃	0	39.5	38.0	1.5
Al ₂ O ₃	1	35.1	32.4	2.7
Al ₂ O ₃	3	27.5	23.9	3.6
Al ₂ O ₃	5	24.1	16.8	7,3

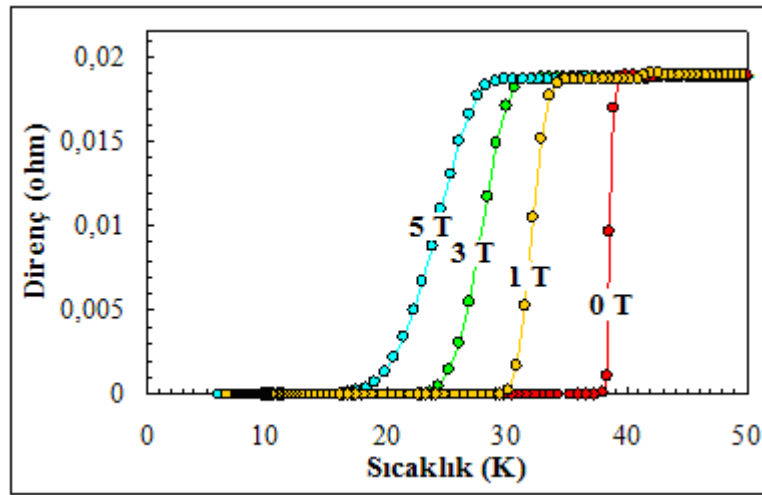
a-)



b-)



c-)



Şekil 4.27. TBY yöntemi ile SrTiO_3 , MgO ve Al_2O_3 tek kristal altlıklar üzerinde hazırlanan filmlerin manyetik alan altında R-T ölçüm sonuçları, a-) Al_2O_3 , b-) MgO ve c-) SrTiO_3 tek kristal altlıklar üzerindeki filmler.

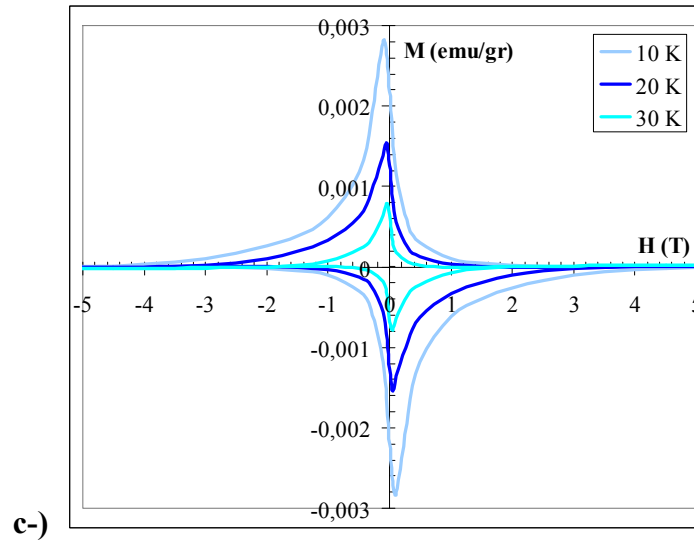
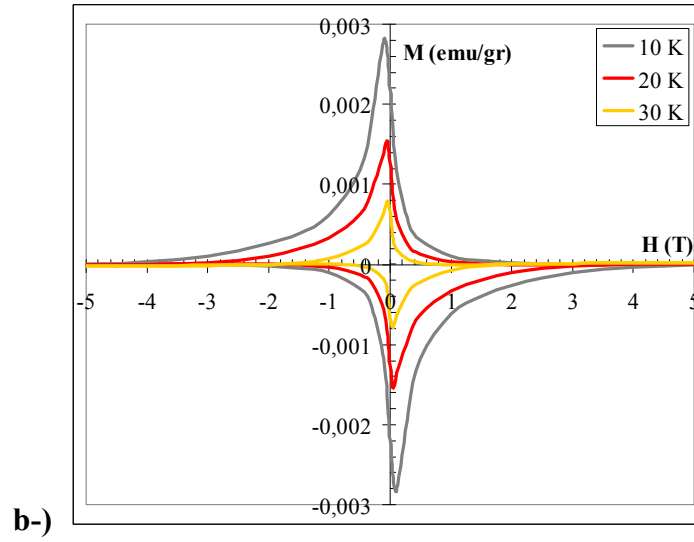
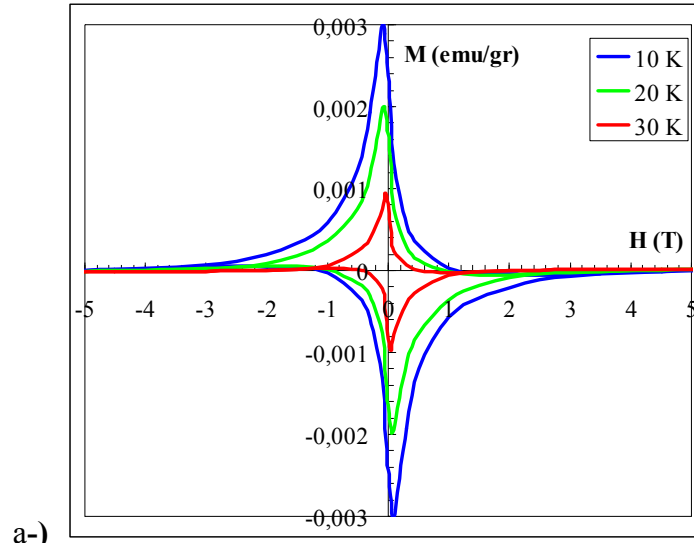
4.4.2.5. Termal Buharlaştırma Yöntemi İle Üretilen Filmlerin M-H Ölçümleri ve J_c Hesaplamaları

Termal buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan filmlerin manyetizasyon-uygulanan manyetik alan ilmekleri Şekil 4.28’de verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde her üç altlık üzerinde üretilen ince filmlerin birbirleri ile benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. Çünkü her altlık üzerine zaten aynı özelliği gösteren iyi kalitede MgB_2 malzemesi büyütülmüştür.

Ancak özellikle manyetizasyon eksenini incelendiğinde kristal formasyonun oluşum derecesine göre bazı farklılıkların olduğu gözlenmektedir, öyle ki, en iyi elektriksel direnç ölçüm sonucunun gözleendiği ve en iyi kristal yapılaşmanın oluştuğu Al_2O_3 altlık üzerinde oluşturulan ince filmin manyetizasyonunun da yüksek değerde çıktığı gözlenmiştir. Al_2O_3 altlık için 10 K’de alınan manyetizasyon değeri 3.02×10^{-3} emu/gr iken MgO altlık için 2.95×10^{-3} emu/gr ve $SrTiO_3$ altlık için de 2.85×10^{-3} emu/gr değerinde bulunmuştur. Benzer şekilde 20 ve 30 K’de alınan değerlerde Tablo 4.13’de verilmiştir. Üretilen örneklerin kritik akım yoğunluğu değerleri Bean formülüne göre hesaplanmıştır, bu değerler göz önüne alındığında sıcaklık yükseldikçe ve alan artırıldıkça azalan akım yoğunluğu değerleri aslında süperiletken malzemelerin en genel karakteristiği ve beklenen değerler olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum II. tip süperiletkenlerin de önemli karakteristiği olarak kabul edilmektedir.

Tablo 4.13. Termal buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan filmlerin manyetizasyon ve kritik akım yoğunlukları.

Altlık	Sıcaklık, K	Manyetizasyon değerleri, emu. (0 Tesla için değerler)	Kritik akım yoğunluğu, J_c , $\times 10^6 Acm^{-2}$			
			0T	1T	3T	5T
Al_2O_3	10	3.02×10^{-3}	3.1	1.02	0.02	0.001
Al_2O_3	20	2.05×10^{-3}	1.99	0.69	0.0093	0.00084
Al_2O_3	30	0.88×10^{-3}	0.97	0.32	0.0033	0.00025
MgO	10	2.95×10^{-3}	2.97	0.89	0.018	0.00098
MgO	20	1.65×10^{-3}	1.65	0.47	0.0089	0.00046
MgO	30	0.81×10^{-3}	0.88	0.23	0.0042	0.00021
$SrTiO_3$	10	2.85×10^{-3}	2.86	0.81	0.016	0.00089
$SrTiO_3$	20	1.54×10^{-3}	1.53	0.41	0.0081	0.00043
$SrTiO_3$	30	0.79×10^{-3}	0.83	0.20	0.0039	0.00019



Şekil 4.28. TBY ile kullanılarak üretilen filmlerin manyetizasyon ölçüm sonuçları. 950 °C’de ısıtım işlem yapıldıktan sonra, en iyi sonuçların elde edildiği a-) Al_2O_3 altlık, b-) MgO altlık ve c-) SrTiO_3 altlık üzerinde üretilen filmler.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Tez kapsamında planlandığı gibi güncel ve teknolojik uygulaması artık yavaş yavaş hayata geçirilmeye başlanan saf metal alaşım MgB_2 süperiletken ince filmlerin üretimi iki farklı yöntem kullanılarak araştırılmış ve elde edilen sonuçlar da bir önceki bölümde detaylandırılmıştır. Bilindiği gibi günlük hayatımız da her noktada elektronik teknolojisi karşımıza çıkmaktadır. Günümüz elektroniğinde de en yaygın uygulama mikro boyutlarda ince filmlerdir. Özellikle haberleşme, resimleme/görüntüleme veya kriptolojilerinde kullanıma başlanmış ve yakın gelecekte de çok daha yoğun bir formatta daha geniş bir spektrumda kullanılmaya başlanacaktır. Dolayısıyla ince film süperiletkenlere daha çok ihtiyaç duyulacağı aşikardır.

Deneysel çalışmalarımız boyunca çok sayıda film hem Ultrasonik Spreyleme (USP) yöntemi hem de Termal Buharlaştırma Yöntemi (TBY) kullanılarak üretilmiş ve bunların detay analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmamızı ilginç kılan özelliklerden biri hem ultrasonik spreyleme hem de termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak ülkemizde ince film üretiminin uluslararası literatüre ve konuyla ilgili kongre/sempozyumlara göre ilk kez tezimiz kapsamında yapılmış olmasıdır. Bir diğer önemli nokta ise mevcut literatüre göre deneysel kurguda bazı detaylar ilave edilerek film karakteristiklerinde önemli iyileştirmelerin sağlanmış olmasıdır.

5.1. Ultrasonik Spreyleme “Nebulizasyon” Yöntemi İle Süperiletken İnce Filmlerin Üretimi

Aslında ultrasonik spreyleme sistemi yeni bir sistem değildir. Bunun özellikle 1-1.7 MHz ve 30-40W güç ile çalışanları hastanelerde veya evlerde astım hastası olanlar veya nefes darlığı çeken hastalar için soğuk su buharı elde etmek için yoğun olarak kullanılmaktadır. Ancak 2.5 MHz ve 100W civarında gücü olanlarda yoğun sıvıların ayrıştırılması veya soğuk buhar (nano zerrecikler/bulut) haline dönüştürülmesi için kullanılmaktadır. 2005 yılından itibaren de ince film HTc süperiletkenlerin üretiminde kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarımız süresince kimyasal bileşimleri açısından dört farklı ($MgCl_2$ ile H_3BO_4 , $MgCl_2$ ile $NaBH_4$, $Mg(NO_3)_2$ ile $NaBH_4$ ve $Mg(NO_3)_2$ ile H_3BO_4) kimyasal malzemeyi ve dört farklı (de-iyonize su, saf aseton, saf alkol ve LAPSA

(lineeralkalibenzenesülfonitasit)) çözücü karışımlarını kullanılarak çözeltiler hazırlanmıştır. Bu malzemelerin hazırlanması aşamasında ulaşılan genel sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- 1- Öncelikle kullanılan dört farklı kimyasal malzemede nebulizasyon için uygun duruma gelecek çözeltilerin hazırlanması mümkündür.
- 2- Çözücü olarak kullanılabilecek en uygun malzeme de-iyonize sudur. Ancak de-iyonize su ile birlikte az miktarda LAPSA'da kullanıldığı takdirde nebulizasyon için uygun çözelti hazırlanabilmektedir.
- 3- 2.4 MHZ ve 100W gücündeki nebulizatör bu malzemelerin bağ yapılarını kırıp nano boyutta tanecikler haline gelmesi için yeterlidir.
- 4- İnce filmlerin üretimi için seçilen üç farklı tek kristal altlık da (Al_2O_3 (001), MgO (100) ve SrTiO_3 (001)) USP tekniği için uygun olabilmektedir. Ancak elektriksel ve manyetik özellikler söz konusu olduğunda aslında en iyi altlığın Al_2O_3 (001) olduğu kesin olarak ortaya çıkarılmıştır.
- 5- Filmlerin üretimi için yüksek sıcaklıklarda nebulizasyon şarttır. Bunun için en uygun sıcaklığın 950°C olduğu tespit edilmiştir. Ancak buradaki en önemli ayrıntı 650°C 'den itibaren buharlaşmaya başlayan magnezyumun kaybının önlenmesi için ısıtım sırasında altlıkların yanı başına ilave olarak pelet şeklinde saf magnezyumun konmasıdır. Bu ayrıntı atlanacak olursa bu kez bor'ca zengin ve magnezyum oranı çok düşük film tabakalarına ulaşılmaktadır.
- 6- Üretilen filmler mümkün olan en kısa süre oda ortamında tutulmalıdır. Aksi takdirde çok kısa sürede (2-8 dakika arasında) yüzeyden oksitlenmeye başlamakta ve 5-25 saat arasında da filmin büyük kısmı oksitlenmekte ve elektriksel özellik açısından da tamamen yarıiletken karaktere bürünmektedir. Bunun için deneysel çalışmalar ya inert atmosferde ya da birkaç dakika içerisinde veya vakum altında yapılmalıdır.
- 7- Çalışmalarımız süresince elde edilen sonuçlar mevcut literatürle karşılaştırıldığında başarılı olduğumuz görülmektedir. Çünkü özellikle elektriksel ve manyetik karakterizasyon sonuçları pahalı teknikler ile (PLD veya MBE) üretilen filmlerle karşılaştırıldığında rahatlıkla boy ölçüşebilecek düzeydedir.

Sonuç olarak ultrasonik spreyleme metodu MgB_2 süperiletken filmlerin üretilmesi için uygun bir yöntemdir ve bu metot ile üretilen ince filmler de teknolojiye kullanıma uygundur.

5.2. Termal Buharlaştırma Yöntemi İle Süperiletken İnce Filmlerin Üretimi

Termal buharlaştırma yöntemi aslında yeni bir yöntem olmayıp hem süperiletken hem de yarıiletken teknolojisinde yaygın olarak kullanılabilir. Ancak bu metot kullanılarak MgB_2 ince filmlerin ülkemizde ilk kez hazırlanması çalışmamızın önemli çıktılarından biridir. Bu sistemin teknolojik açıdan bazı avantajlarının yanında önemli dezavantajları da bulunmaktadır. Ancak çalışmalar boyunca gerekli hassasiyet gösterildiği takdirde başarılı olunabileceği açıktır.

Deneysel çalışmalarımızın ikinci fazını oluşturan bu metotla üretim yapılırken yine laboratuvarlarımızda daha önceden ultrasonik spreyleme metodu ile hazırlanan 40 – 80nm tanecik boyutunda olan MgB_2 toz kimyasalı kullanılmıştır. Ancak bu malzeme kullanılmadan önce gerekli testleri gerçekleştirilmiş ve ondan sonra kullanıma geçilmiştir. Özellikle XRD ve EDX testleri sonucunda piyasadan temin edilen yüksek saflıktaki MgB_2 ile bizim ürettiğimiz malzemenin özelliklerinin karşılaştırılması sonucunda önemli bir farkın olmadığı gözlenmiştir. Bu testlerden sonra filmlerin üretimi gerçekleştirilmiş ve aşağıda sıralanan genel sonuçlara ulaşılmıştır;

- 1- Termal buharlaştırma yöntemi ile ince filmlerin üretimi için yüksek vakum şarttır. Deneysel çalışmalarımız boyunca 10^{-7} torr'luk yüksek vakum ortamı sağlanmıştır. Aksi takdirde buharlaşmanın hem homojen olamayacağı hem de safsızlık fazlarının oluşabileceği görülmüştür. Bu durumda en uygun vakum değerinin 10^{-6} - 10^{-8} torr mertebelerinde olması gerektiği bulunmuştur.
- 2- Buharlaşmanın sağlanabilmesi için uygulanacak akım değerinin sisteme anıdan verilmemesi gerekmektedir. Aksi takdirde potalarda çok hızlı buharlaşmanın olduğu bunun da filmlerin oluşumu üzerinde olumsuz etki yaptığı saptanmıştır. Dolayısıyla sisteme uygulanacak akımın yavaş yavaş artırılması ve üst akım limitinin de uygun bir değerde seçilmesi gerekmektedir. Yüksek üst limitlerin kullanılması durumunda da film tabakasının oluşumunda pürüzlülüklere yol açtığı

tespit edilmiştir. Dolayısıyla 4. bölümde yer alan tablolardaki optimum değerlerin izlenmesi kaliteli filmlerin üretilmesi açısından önemlidir.

- 3- Bor elementinin yüksek sıcaklıklarda buharlaşması buna karşılık magnezyumun ise bor'a göre çok daha düşük sıcaklıklarda buharlaşması MgB_2 oluşumunu olumsuz etkilemektedir. Bunun için her iki malzemenin birlikte buharlaştırılması yerine buharlaşma sıcaklığı yüksek olan B ($>2000\text{ }^{\circ}C$) önce yüksek akımlar kullanılarak buharlaştırılmış daha sonra da magnezyum elementi buharlaştırılarak ($\sim 650\text{ }^{\circ}C$) filmlerin ilave bir ısı işleminden geçirilmesinin çok daha faydalı ve başarılı olacağı bulunmuştur.
- 4- Filmlerin oluşumunda magnezyumun bor'a difüzyonu esastır. Bu burumda filmler üretildikten sonra $950\text{ }^{\circ}C$ 'de (bulunan en uygun ısı işlem sıcaklığıdır) 15 dakika kadar ısı işlemi tutulmaları ve bu sırada da ultrasonik spreyleme metodunda olduğu gibi ilave magnezyum kullanılması iyi özelliğe sahip filmlerin üretilmesi için gereklidir.
- 5- Buharlaşma sırasında üretilen taneciklerin boyutunun 30 nm 'den daha küçük olduğu saptanmıştır. Bundan dolayı Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin yüzeylerinin daha pürüzsüz ve sıkı bağlı oldukları görülmüştür.

Sonuç olarak termal buharlaştırma yöntemi ile MgB_2 süperiletken ince filmlerin üretilmesi mümkündür ve bu metot ile üretilen ince filmler de ultasonik spreyleme metodunda olduğu gibi teknolojiye kullanıma uygundur.

5.3. Termal Buharlaştırma Yöntemi ve Ultrasonik Spreyleme “Nebulizasyon” Yönteminin Genel Olarak Karşılaştırılması

Genel olarak bakıldığında her iki sistemde MgB_2 ince film süperiletkenlerin üretilmesi için uygundur. Ancak maliyet ve sürekli üretim (uzun altlıklar üzerine kaplama) açısından düşünüldüğünde ultrasonik spreyleme metodunun daha avantajlı olduğu görülmektedir. Ancak ultrasonik spreyleme metodu ile 400 nm 'den daha ince filmlerin üretimi zorlaşmaktadır. Uygulamada 400 nm 'den daha ince filmlerin üretimi söz konusu olacaksa da termal buharlaştırma yönteminin daha uygun olacağı (elektriksel ve manyetik özellikler açısından) düşünülmektedir. Her iki yöntem için karakterizasyon sonuçları bir bütün olarak karşılaştırıldığında çok az da olsa termal buharlaştırma yönteminin daha

başarılı olduğu görülmüştür. Ancak aradaki fark %2-3 kadar olduğu için teknolojik uygulamalarda önemli bir problem olmayacağı düşünülmektedir.

5.4. Kullanılan Altlıkların Genel Davranışı

Tez çalışmalarımız sırasında kullanılan altlık malzemelerin ((Al_2O_3 (001), MgO (100) ve SrTiO_3 (001)) tamamı tek kristal malzemelerdir. Ancak bunların tek kristal olması (kusursuz yapıda olmaları ve tek doğrultuda büyütülmüş olmaları) her açıdan kaliteli filmlerin üretileceği anlamına gelmemektedir. En azından film tabakası ile altlığın termal özelliklerinin (termal genleşme ve termal iletkenliklerinin) bir birlerine çok yakın olmaları aynı zamanda kristalografik açıdan da aynı simetriye sahip olmaları gerekmektedir. Bu şartlarda MgB_2 malzemesine en uygun altlığın Al_2O_3 olduğu görülmektedir. Bu durum deneysel çalışmalarımız boyunca hemen her farklı karakterizasyonda gözlenmiştir. Özellikle film tabakası ile çok uygun bir kimyasal reaksiyona girmesi ve iyi derecede yapışma sağlaması kullanılan diğer altlıklara (MgO ve SrTiO_3) göre Al_2O_3 altlığı ön plana çıkarmaktadır.

6. ÖNERİLER

Üretimi yapılan filmlerin fiziksel, elektriksel ve manyetik karakteristiklerinin yapılacak ileri çalışmalar ile daha ileri boyutlara götürülebilmesi için;

- 1- Ultrasonik spreyleme yöntemi için 2.4 MHz'den daha yüksek frekansta ve 100 W'tan daha yüksek güçte çalışan sistemlerin denenmesi,
- 2- Daha yüksek kritik akım yoğunluğuna ulaşmak için farklı altlıkların özellikle metal bazlı Ni, Fe gibi altlıkların denenmesi,
- 3- Farklı katkılamaların özellikle daha yüksek akım yoğunluğu için ultrasonik spreyleme ve termal buharlaştırma yöntemi ile denenmesi,
- 4- Sürekli malzemelerin (metrelerce uzun tel/şerit gibi malzemelerin) kaplanması,

İleri düzeyde yapılabilecek çalışmalar olarak düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Onnes, H.K.**, 1911. Sur' les resistances electriques communications from the physical Laboratory of the University of Leiden, supplement, 291.
- [2] **Meissner, W., Franz, H.**, 1930. Supraleithfahigkeit von niobium, Physikalisch-technische Reichsanstalt, Mitteilung, 558-559.
- [3] **Meissner, W. and Ochsenfeld, R.**, 1933. Naturwissenschaften 210787.
- [4] **London, F., London, H.**, 1935. Prog. Roy. Soc. (London) A 149071.
- [5] **Tinkham, M.**, 1982. Indroduction to Superconductivity, Pergoman Press, Oxford, New York.
- [6] **Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R.**, 1957. Microscopic theory of superconductivity, *Phys. Rev.* 1081175.
- [7] **Bedborz, J.G., Müller., K.A.**, 1986. Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, *Z. Phys. B.* 64189.
- [8] **Mitchel, C.W., Hervieu, M., Borel, M.M. Grandin A., Deslads F., Provost J., Raveow, B.** 1987. *Z. Phys. B.* 68-421.
- [9] **Maeda, H., Tanaka,Y., Fukutumi, M., Asono, J.**, 1998. *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L2
- [10] **Hazen, M.R., Finger, L.W., Angel, R.J., Prewith., T.C., Ross, R.L. Hermann, A.M.**, 1998. A New high-Tc oxide superconductor without a rare-earth element, *Phys. Rev. Lett.* 60-657.
- [11] **Putilin, S.N., Antipov, E.V., Chmaissen, O., Marezio, M.**, 1993. Superconductivity at 94 K in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. *Nature* 362, 226.

- [12] **Chu, C. W., Gao, L., Chen, F., Huang, Z. J., Meng, R. L., Xue, Y.Y.**, 1993. Superconductivity Above 150 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ at High Pressures. *Nature* 365, 323.
- [13] **Akimitsu, J.**, 2001. Symposium on Transition Metal Oxides (Sendai, Japan, 10 January 2001). Superconductivity of metallic boron in MgB_2 , *Phys. Rev. Lett.* 86-4656.
- [14] **Whu, M.K., Asheburn, C.J., Torng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huangz, J., Wang, Y.Q., Chu, C.W.**, 1987. *Phys. Rev. Lett.* 58-908.
- [15] **Gorter, C.J., Casimir, H.G.B.**, 1934. *Phys. Z.* 35-963.
- [16] **Gorter, C.J., Casimir, H.G.B.**, 1934. *Z. Tech. Phys.* 15-539.
- [17] **Inners, R., Rhoderik, E.H.**, 1978. Introduction to Superconductivity Pergamon Press Oxford.
- [18] **Mourachkine, A.**, 2004. Room-temperature superconductivity, Cambridge International Science publishing.
- [19] http://en-wikipedia.org/wiki/Ginzburg-Landau_theory, 7 Ekim 2009.
- [20] **Hirsch, J.E., Marsiglio, F.**, 2001. Electron-phonon or hole superconductivity in MgB_2 *cond-mat.0102479*.
- [21] **Yakıncı, M.E.**, 1992. Thick Film Glass-Ceramic Superconductor fabrication., *PhD thesis*, University of Warwick, England.
- [22] **Balcı, Y.**, 2005. “Süperiletkenlik Ders Notları”, İnönü Üniversitesi, Fen-Ed. Fakültesi, Fizik Bölümü, Malatya.
- [23] **Kittel, C.**, 1996. Katıhal Fiziğine Giriş, BilgiTek Yayıncılık, İstanbul, 239-268.

- [24] **Bean , C.P.**, 1962. Magnetization of hard superconductors. *Phys. Rev. Lett.* 8, 250.
- [25] **Fossheim, K., Sudbo, A.**, 2004. Superconductivity Physics and Applications, Pergamon Press Oxford, 178.
- [26] **Ginzburg, V.L., Landau, L.K.**, 1950. *Sov. Phys. J.E.T.P.*, 20-1064.
- [27] **Hinks, D.G., Claus, H., Jorgensen, J.D .**, 2001. The Complex nature of superconductivity in MgB₂ as revealed by the reduced total isotope effect, *Nature*, 411-457.
- [28] <http://musr.physics.ubs.ca/theses/sonier/Msc/node9.html>, 23 Mart 2009.
- [29] **Bordet, P.J.**, 2001. Absence of a structural transition on up to 40 Gpa in MgB₂ and the relevance of magnesium non-stoichiometry, *Preprint cond-mat/0106585*.
- [30] **Ashcroft, N.W., Mermin, N.D.**, 1976. Solid State Physics, Taylor& Francis, USA.
- [31] **Phillips, J.C.**, 1989. Physics of High *T_c* superconductors. Academic Press Boston, USA.
- [32] **Alexandrov, A.S.**, 1994. High temperature superconductors and other superfluids. Taylor& Francis, London.
- [33] **Gencer, A.**, 2010. SSEC2010 *Spring School and Educational Course* Ders Notları, 25-30 Nisan 2010, Antalya.
- [34] **Poole, C.P., Datta, T., Faroch, H.**, 1989. Cooper oxide superconductors. Willey, New York.
- [35] http://ffden2.phys.uaf.edu/212_fall2003.web.dir/T.J_Barry/bcstheory.html, 2 Şubat 2010.

- [36] http://quench-analysis.web.cern.ch/quench_analysis/phd-fshtml/node30.thm/#critical_temperature, 12 Mayıs 2009.
- [37] **Altun, S.**, 2005. Cam-seramik BSCCO Süperiletken sistemde whiskerlerin eldesi, fiziksel, manyetik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [38] **Sheng., Z.Z., Hermann, A.M., El Ali, A., Almason, L., Estrada, J., Datta, T., Matson, R.J.**, 1988. Superconductivity at 90 K in the Tl-Ba-Cu-O system. *Phys. Rev. Lett.* 60-937.
- [39] **Anderson, P.W.**, 1958. Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys. Rev. B.* 109-1492.
- [40] **Gao, L., Xue, Y.Y., Chen, F., Xiong, Q., Meng, R.L., Ramisen, D., Chu, C. W.**, 1994. *Phys. Rev. B.* 50-4260.
- [41] **Varma, C.M., Littlewood, P.B., Schmitt-Rink, S., Abrahams E., Ruckenstein, A.E.**, 1989. *Phys. Rev. Lett.* 63-1996.
- [42] **Fauque, B., Sidis, Y., Hinkov, V., Pailhes, S., Lin, C.T., Chaud, X., Bourges, P.**, 2006. *Phys. Rev. Lett.* 18-96.
- [43] **Buzea, C., Robbie, K.**, 2005. Assembling the puzzle of the superconducting elements, *Supercond. Sci. Technol.* 188, R1-R8.
- [44] **Buzea, C., Yamashita, T.**, 2001. Review of the superconducting properties of MgB_2 , *Supercond. Sci. Technol.* 14, R115.
- [45] **Young, D.P., Adams, P.W., Chan, J.Y. and Fronczak, F.R.**, 2001. Structure and Superconducting Properties of “ BeB_2 ”. *Cond-mat. Supr-con, condmat/0104063*.
- [46] **Jones, M.E., March, R.E.**, 1953. The Preparation and structure of Magnesium

Boride, MgB₂ Contribution No.1862. From The Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, *California Institute of Technology*. Vol.76,1434-1436.

- [47] **Xu., G.J, Grivel, J.C., Abrahamsen, A.B., Chen, X.P., Andersen, N.H.,** 2004. Superconducting properties of Zn and Al double-doped Mg_{1-x}(Zn_{0.5}Al_{0.5})_xB₂. *Physica C*, 403, 113-118.
- [48] **Handstein, A., Hinz, D., Fuchs, G., Muller, K.H., Nenkov, K., Gutfleish, O., Narozhnyi, V.N., Schultz, L.,** 2001. Fully dense MgB₂ superconductor textured by hot deformation. *Preprint cond-mat/0103408*.
- [49] **Bud'ko, S.L., Kogan, V.G., Canfield, P.C.,** 2001. Determination of superconducting anisotropy from magnetization data on random powders as applied to LuNi₂B₂C, YNi₂B₂C and MgB₂. *Preprint cond-mat/0106577*.
- [50] **Simon, F.,** 2001. Anisotropy of superconducting MgB₂ as seen in electron spin resonance and magnetization data. *Phys. Rev. Lett.* 87-7002.
- [51] **Bud'ko, S.L., Lapertot, G., Petrovic, C., Cunningham, C.E., Anderson, N., Canfield, P.C.,** 2001. Boron isotope effect in superconducting MgB₂. *Phys. Rev. Lett.* 86-1877.
- [52] **De Lima, O.F., Cardoso, C.A.,** 2003. Anisotropy in MgB₂, *Braz. J. Phys.* vol 33, Sao Paulo Dec. no.4.
- [53] **Jorgensen, J.D., Hinks, D.G., Short, S.,** 2001. Lattice properties of MgB₂ versus temperature and pressure. *Phys. Rev. B* 63-4522.
- [54] **Deemyad, S., Schilling, J.S., Jorgensen, J.D., Hinks, D.G.,** 2001. Dependence of the superconducting transition temperature of MgB₂ on pressure to 20 Gpa. *Preprint cond-mat/0106057*.
- [55] **Goncharov, A. F., Struzhkin, V. V., Gregoryanz, E., Mao., H. K., Hemley, R.**

- J., Lapertot, G., Budko , S.L., Canfield, P.C., Mazin, I.I.,** 2001. Pressure dependence of the Raman spectrum lattice parameters and superconducting critical temperature of MgB_2 .*Preprint cond-mat/0106258*.
- [56] **Sun, Y.P., Song, W.H., Dai, J.M., Wu, X.C.,** 2001. *Chin. Phys. Lett.* 18-587
- [57] **Ren, Z.A., Che, G.C., Zhao, Z.X.,** 2001. *Chin. Phys. Lett.* 18-589.
- [58] **Finnemore, D.K., Ostenson, J.E., Bud'ko, S.L., Lapertot, G., Canfield, P.C.,** 2001. *Phys.Rev Lett*, 86-2420.
- [59] **Li, J.Q., Li, L., Zhou, Y.Q., Ren, Z.A., Chen, G.C., Zhao, Z., Xi, Z.,** 2001. *Chin.Phys.Lett.*18-680.
- [60] **Sun, Y.P., Kikequa, T., Wu, Qi, Zhan, Z.J., Wang, W.K.,** 2001. *Chin. Phys. Lett.*, 18-1401.
- [61] **Jin, H., Wen, H.H., Li, S.L.,** 2001. *Chin.Phys.Lett.*18-823.
- [62] **Karapetrov, G., Lavarone, M., Kwok, W.K., Crabtree, G.W., Hinks, D.G.,** 2001. *Phys. Rev. Lett* .86-4374.
- [63] **Zhai, H.Y., Christen, H.M., Zhang, L.,** 2001. *Preprint Con-mat/0103588*.
- [64] **Eom, C.B., Lee, M.K., Choi, J.H.,** 2001. *Nature* 411-558.
- [65] **Blank, D.H.A., Hilgenkamp, H., Brinkman, A., Miyatovic, D., Rijnders, G., Rogella, H.,** 2001. *Priprint cond-mat/0103543*.
- [66] **Brinkmen, A., Miyatovic, D., Rijners, G.,** 2001. *Physica C*, 353.
- [67] **Plecenik, A., Satrapinsky, L., Kus, P., Gazi, S., Benacka, S., Vavra, I., Kostic, I.,** 2001. *Preprint Cond-mat/0105612*.

- [68] **Li, A.H., Wang, X.L., Ionescu, M., Soltanian, S., Horvat, J., Silver, T., Liu, H.K., Dou, S.X.,** 2001. *Preprint con-mat/0104501*.
- [69] **Paranthaman, M., Cantoni, C., Zhai, H.Y.,** 2001. *Appl. Phys. Lett.* 78-3669.
- [70] **Kang, W.N., Kim, H.J., Choi, E.M., Jung, C.U., Lee, S.I.,** 2001. *Science* 292-52.
- [71] **Wang, S.F., Dai, S.Y., Zhou, Y.L., Chain, Z.H., Cui, D.F., Yu, J.D., He, M., Lu, H.B., Yang, G.Z.,** 2001. *Chin. Phys. Lett.* 18-967.
- [72] **Garg, K-B., Chatteryi, T., Daleda, S., Heinonnen, M., Leiro, J., Dalela, B., Singhal, R-K.,** 2004. *Solid State Commun.* 131-343.
- [73] **Talapatra, A., Bandyopadhyay, S-K., Son, P., Barat, P., Mukheryee, S., Mukheyee, M.,** *Phycisa C*, 2005. 419-141.
- [74] **Jariwala, C., Chainani, A., Tsuda, S., Yokoya, T., Shin, S., Takano, Y., Togano, K., Otani, S., Kito, H.,** 2003. *Phys. Rev*, 68,174506.
- [75] **Zeng, X.H.,** 2002. *Nat. mater*,1-35.
- [76] **Moeckly, B.H., Ruby, W.S.,** 2006. *Supercond. Sci. Technol.* 19, L21.
- [77] **Schneider, R., Goerk, J., Ratzel, F., Linker, G., Zaitsev, A.G.,** 2004. *Appl. Phys. Lett.* 85-5290.
- [78] **Hana, M.,** 2008. *Supercond. Sci. Technol*, 21, 405.
- [79] **Fordeghini, C.,** 2001. *Supercond. Sci. Technol*,14, 952.
- [80] **Eom, C.B.,** 2001. *Nature* 411, 558.
- [81] **Kang, W.N., Kim H-J, Choi E-M., Jung, C.U., Lee, S.I.,** 2001. *Science*, 292-52.

- [82] **Moon, S.H., Yun, J.H., Lee, H.N., Kye, J.I., Kim, H.G., Chung, W., Oh, B.,** 2001. *Appl. Phys. Lett.* 78-3669.
- [83] **Paranthaman, M.,** 2001. *Appl. Phys. Lett.* 78-3677.
- [84] **Vaglio, R., Maglione, M.G., DiCaplia, R.,** 2002. *Supercond. Sci. Technol.* 15,1236.
- [85] **Bu, S.D.,** 2002. *Appl. Phys. Lett.* 81,1852.
- [86] **Kühberger, M., Gritzner, G., Schöppl, K.R., Weber, H.W., Olsen, A.A.F., Johansen, TH.,** 2004. *Supercond.Sci.Technol.* 17-764.
- [87] **Naito, M., Ueda, K.,** 2004. *Supercond. Sci. Technol.* 17, R1-R18.
- [88] **He, T., Rowell, J.M., Cava, R.J.,** 2002 *Appl. Phys. Lett.* 80 -291.
- [89] **Shimakage, H., Tsujimoto, K., Wang, Z., Tonouchi, M.,** 2004. *Supercond. Sci. Technol*, 17-1376.
- [90] **Arendt, P.N.,** 2004. *Physica C*, 412-414, 795.
- [91] **Civale, L.,** 2004. *J. Low Temp.Phys.* 135,87.
- [92] **Moon, J.H., Yun, H.N., Lee, J.L., Kye, H.G., Kim, W., Chung, B.,** 2001. *Appl. Phys. Lett.* 79 ,2429- 2431.
- [93] **Eom, C.B., Lee, M.K., Choi, J.H., Belenky, L.J., Song, X., Cooley, L.D., Naus, M.T., Patnik, S., Jiang, J., Rikel, M, Polyanskii, A., Gurevich, A., Cai, X.Y., Bu, S.D., Babcock, S.E., Hellstrom, E.E., Larbalestier, D.C. , Rogado, N.,Regan, K.A., Hayward, M.A., He, T., Slusky, J.S., Inumaru, K., Haas, M.K., Cava, R.J.,** 2001. *Nature* 411, 558-560.

- [94] **Saito, A., Kawakami, A., Shimakage, H., Wang, Z.,** 2002. *Japan. J. Appl. Phys.* 41, L127-L129.
- [95] **Grassano, G., Ramadan, W., Ferrando, V., Bellingeri, E., Marre, D., Ferdeghini, C., Grasso, G., Putti, M., Manfrinetti, P., Palenzona, A., Chincarini, A.,** 2001, *Supercond. Sci. Technol.* 14, 762-764.
- [96] **Ueda, K., Naito, M.,** 2001. *Appl. Phys. Lett.* 79, 2046-2048.
- [97] **Jo, W., Huh, J.U., Ohnishi, T., Marshall, A.P., Beasley, M.R., Hammord, R.,** 2002. *Appl. Phys. Lett.* 80, 3563- 3565.
- [98] **VanErven, A.J.M., Kim, T.H., Muezenberg, M., Moodera, J.S.,** 2002. *Appl. Phys. Lett.* 81, 4982-4984.
- [99] **Zeng, X.H., Pogrebnyakov, A.V., Kotcharov, A., Jones, J.E., Xi, X.X., Lysczek, E.M., Redwing, J.M., Xu, S.Y., Lettieri, J., Schlom, D.G., Tian, W., Pan, X.Q., Liu, Z.K.,** 2002. *Nat. Matter.* 1, 35-38.
- [100] **Siwach, P.K., Singh, H.K., Srivastava, O.N.,** 2006. *J. Appl. Phys.* 39 3731-3737.
- [101] **Yoo, J., Kim, S., Ko, J.W., Kim, Y.K.,** 2004. *Supercond. Sci. Technol.* 17, 538-542.
- [103] **Ferreri, A., Nelstrop, J.A.G., Caplin, A.D., MacMaus-Driscoll, J.L.,** 2001. *Physica C,* 351, 58-61.
- [104] **Shields, T.C., Kawano, K., Button, T.W., Abell, J.S.** 2002. *Supercond. Sci. Technol.* 15, 99-103.
- [105] **Shindl, M., Genoud, Y.J., HongLi, S., Dhalle, M., Walker, E., Fluckiger, R.** 2001. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 3 11, 3313-3316.

- [106] **Ferreri, A., Berenov, A., Bugolavsky, Y., Perkins, G., MacMaus-Driscoll, J.L.** 2002. *Physica C*, 372-376 ,873- 875.
- [107] **Yoo, J., Kim, S., Ko, J.W., Kim, Y.K.,** 2004. *Supercond. Sci. Technol.* 17, 538-542.
- [108] **Ko, W., Yoo ,J., Kim, Y.K., Chung, S.J, Yoo, S.I.,** 2004. *Physica C*, 412-414, 1194-1197.
- [109] **Ko, J.W., Yoo ,J., Kim, Y.K., Chung, K.C., Chung, H., Yoo, S.I.,** 2005. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*15 , 3349- 3351.
- [110] **Ko, J.W., Yoo, J., Kim ,Y.K., Chung, K.C., Yoo, S.I., Wang, X.L., Dou, S.X.,** 2006. *Physica C*, 445-448, 797-800.
- [111] **Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitan, Y., Akimitsu, J.,** 2001. *Nature* 410, 63.
- [112] **Glowacki, B. A., Majoros, M., Vickers, M., Evetts, J. E., Shi, Y., McDougall, I.,** 2001. *Supercond. Sci. Technol.* 14-193.
- [113] **Patnaik, S., Cooley, L.D., Gureich, A., Polyanskii, A.A., Jiang, J., Cai ,X.Y., Squitieri, A.A., Naus, M.T., Lee, M.K., Choi, J.H., Belenky, L., Bu, S.D., Letteri, J., Song, X., Schlom, D.G., Babcock, S.E., Eom, C.B., Hellstrom, E.E., Larbalestier, D.C.,** 2001. *Supercond. Sci. Technol.* 14-315.
- [114] **Yakıncı, M.E.,** 2008. Ultrasonik Spray Pyrolysis (USP) Yöntemi ile Süperiletken Küresel Magnezyum Di-Boride (MgB_2) Nano-Tozların Elde edilmesi ve Teknolojik Uygulaması, Proje No:2008- Ç0171, Ankara.
- [115] http://www.mt-berlin.com/frames_cryst/description/sapphire.htm##, 9 Mart 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Malatya'nın Yeşilyurt ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Malatya'da tamamladı. 1988 yılında Malatya İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bilim Lisansından mezun oldu. 1988-1993 yılları arasında İngiltere'de Programcılık ve Masa Üstü Dizayn üzerine bilgisayar eğitimi aldı. 1993-1994 yılları arasında Malatya Meslek Yüksek Okulunda Bilgisayar derslerini yürüttü. 1994-2000 yıllarında Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde Uzman olarak çalıştı. 2000 yılında İnönü Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulun'da Öğretim Görevlisi olarak göreve başladı. 2005 yılında İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Anabilim dalında Yüksek Lisansını bitirdi. Halen Öğretim Görevlisi ve Radyoloji Bölüm Başkanı olarak çalışmakta olup, Fizik ve Bilgisayar derslerini yürütmektedir Evli ve 2 çocuk annesidir.