

YÜKSEK KRİTİK SICAKLIKLI SERAMİK ÜSTÜNİLETKEN KALIN FİLM HAZIRLAMA TEKNİKLERİ: I. YBA₂CU₃O_{7-x} KALIN FİMLERİN HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Doç. Dr. N. BAŞTÜRK

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendislik Bölümü
basturk@hacettepe.edu.tr

Giriş

Üstüniletkenlik 1911’de Kamerling H. Onnes tarafından sıvı helyum sıcaklığında (4.2 K) cıvanın direncinin aniden sıfıra düşüşün gözlenmesi ile bulunmuştur. Direncin sıfıra gittiği bu sıcaklık değerinin altında maddenin üstüniletken, üzerinde ise normal halde olması bunun bir faz geçişi olarak değerlendirilmesine neden olmuştur. Hal değişiminin olduğu bu sıcaklık değeri kritik sıcaklık (T_c) olarak bilinmektedir.

Metalik maddelerde ve alaşımlarda kritik sıcaklığı artırma çalışmaları uzun süre almasına karşın en yüksek kritik sıcaklık 1973 yılında Nb₃Ge alaşımında 23.2 K değerine kadar çıkartılabiliştir ki bu hala üstüniletkenliğin gözlenmesinde sıvı helyuma bağımlılığı gerektirmektedir. Sıvı azot sıcaklığının (77 K) üzerinde ve oda sıcaklığına yakın kritik sıcaklığa sahip üstüniletken hazırlama çalışmaları metallerde ve metal alaşımlarında bir sonuca ulaşmamıştır. Ancak metaller haricindeki malzemelerde başlangıçta çok düşük olan kritik sıcaklıkta 1986’da IBM Laboratuvarında G. Bednorz ve A. Muller tarafından hazırlanan La_{2-x}Ba_xCuO₄ seramiğinde 30 K’de üstüniletkenliğin gözlenmesiyle yeni bir çığır açılmıştır[1]. Bu çalışmanın ardından “bakır oksit seramikleri” veya “yüksek kritik sıcaklık üstüniletkenleri” adı verilen bu grupta önce Ba yerine Sr ve Ca katkılarak La_{2-x}Sr_xCaCuO₄ ile 60 K’e ulaşılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda YBa₂Cu₃O₇ (YBCO) ile 92 K[2], Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ (BSCCO) ile 110 K[3], Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ (TBCCO) ile 125 K[4] , HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+x} ile 132 K[5] kritik sıcaklıklarına ulaşılmıştır. Oda sıcaklığı civarında üstüniletkenlik gözlediğini belirten bazı çalışmaların ise henüz doğru sonuçlar vermediği bilinmektedir. Pekçok araştırma grubu yeni malzemelerle ve değişik hazırlama koşullarında daha yüksek kritik sıcaklıklara ulaşma çabası içindedirler. Tarihsel gelişim içinde kritik sıcaklıklardaki artış Tablo 1’de özetlenmiştir.

Tablo 1: Üstüniletkenlerde kritik sıcaklığın kronolojik gelişimi

	Madde	T _c (K)	Yıl
Metaller ve Metal Alaşımları	Hg	4.2	1911
	Nb ₃ Ge	23.2	1973
Bakır Oksit Bileşikleri	La _{2-x} Ba _x CuO ₄	30	1986
	La _{2-x} Sr _x CuO ₄	38	1986
	La _{2-x} Sr _x CaCuO ₄	60	1986
	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92	1987
	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110	1988
	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	125	1993

HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+x}	132	1993
--	-----	------

Üstüniletken malzemelerin diğer önemli bir özelliği ise belirli büyüklükteki bir magnetik alana kadar magnetik alanı içine almamasıdır. Bu olay 1933'de Meissner tarafından bulunduğu için Meissner olayı olarak bilinir. Magnetik alan değeri yeterince yüksek değerlere çıkarıldığında üstüniletkenlik bozulmakta ve bu değer üzerinde malzeme normal iletkenlik göstermektedir. Malzemenin üstüniletken halden normal hale geçtiği bu magnetik alan değerine kritik magnetik alan (H_c) adı verilir. Bazı maddelerde bu alan küçük bir değere sahiptir. Bunlara I. tip üstüniletken adı verilir. Bazı üstüniletkenlerde ise iki kritik magnetik alan vardır. Birinci kritik alan (H_{c1}) değerine kadar maddenin içine magnetik alan giremezken bu alan değeri ile ikinci kritik magnetik alan (H_{c2}) arasında magnetik alan kısmen girebilir. H_{c2} değerinin üzerinde ise üstüniletken malzeme yine normal iletken hale dönüşür. Bu tür maddelere de II. tip üstüniletken adı verilmektedir. Yüksek sıcaklık üstüniletkenleri II. tiptir. Üstüniletken malzemenin geçen akımın oluşturduğu magnetik alanın üstüniletkenliği bozması mümkün olduğundan malzeme üzerinden geçirebileceğimiz akımın da bir üst limiti vardır. Dolayısıyla madde üstüniletken halde iken üzerinden geçirdiğimiz akımın bir kritik değerine (I_c) kadar üstüniletkenlikte kalır. Bunun üzerinde ise normal iletkenlik gözlenir. Kritik akım ve kritik magnetik alan birbiriyle ilişkilidir. Dolayısıyla üstüniletkenlerde yüksek kritik sıcaklık kadar yüksek kritik akım da önemlidir.

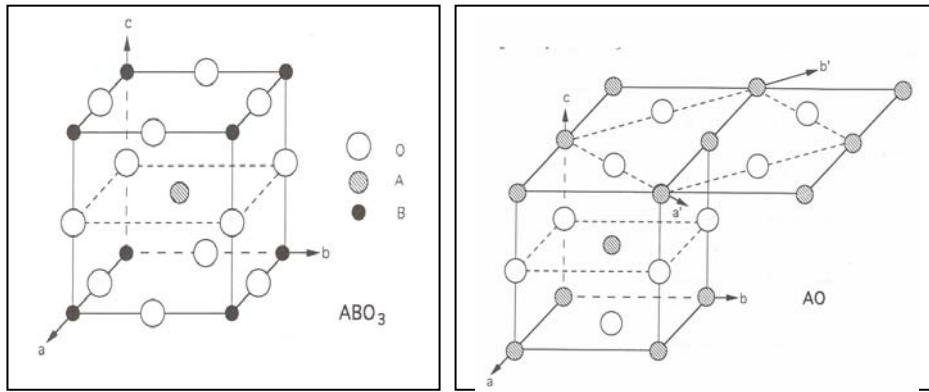
Üstüniletken malzemenin hacimli (bulk) olarak elde edilmesi kadar, tel, şerit, kalın ve ince film şeklinde elde edilmesi de çok önemlidir. Tümüleşik devrelerin içinde ince film üstüniletken malzemenin bulunması hem hız ve hem de enerji tüketimi açısından devrim yaratacaktır. Hibrid devrelerde ve baskı devrelerde elektronik elemanlar arasındaki akım taşıyıcı üstüniletken yollar da aynı öneme sahiptir. Halen uygulamaya yönelik aygıt yapımı açısından en ümit verici saha yüksek kritik sıcaklıktaki üstüniletkenleri elektronik sanayisinin içine dahil etmektir. Bu da çok gelişmiş ince film teknikleri kullanan elektronik sanayii için kolay üretilebilen, üretimi tekrarlanabilen, yüksek kritik sıcaklık ve yüksek kritik akıma sahip filmlerin hazırlanması ile olabilir.

Bu ve takip eden makalede yazarın deneyimli olduğu YBa₂Cu₃O_{7-x} ve Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{10+y} (n=1,2,3) sistemlerindeki kalın film üretim tekniklerine ağırlık verilerek genel bir karşılaştırma yapılmaktadır. İnce filmlerle ilgili tartışma başka bir yazının konusu olacaktır.

Bakır Oksit Seramik Üstüniletkenlerin ve YBa₂Cu₃O_{7-x} Sisteminin Kristal Yapısı

Bütün bakır – oksit bileşikleri perovskit yapı ile ilişkilidir. Bu malzemeler oksijen eksik kaya tuzu yapısıyla beraber oksijen eksik perovskit tabakalar şeklinde büyürler. Bu yapı ABO₃ bileşiği şeklindedir. A oldukça büyük bir katyon, B metal atomu olup köşe paylaşımılı üç boyutlu düzende BO₆ oktahedrali oluşturma yeteneğindedir. A katyonları böyle bir düzende oluşan küp oktahedral kenarlarda bulunur. Düzgün yapı kübik olup tamamen 3 boyutlu karakterdedir. Bir perovskit yapı bozunmamış durumda kübiktir ve birim hücre parametresi doğrudan A ve B iyonlarının yarıçaplarına bağlıdır. AO ve BO₂ tabakalarından oluşan perovskit yapının özellikleri oksit üstüniletkenlerin sınıflandırılmasında ve bir diğeriyle karşılaştırılmasında kullanılır. AO düzlemi kaya tuzunun (001) düzlemlerinin iyonik yapısının aynıdır. AO düzlemine kaya tuzu ve BO₂ düzlemine perovskit düzlemi denir.

Şekil 1.a'da kübik ABO_3 perovskit yapı verilmiştir. İlk tabaka olan BO_2 tabakası c eksenine diktir. B atomları kare tabakanın köşelerinde, O atomları yan orta noktalarında bulunur. c eksen boyunca ikinci tabaka AO tabakasıdır. A atomu kare tabakanın merkezinde ve oksijen atomları köşelerde bulunurlar. Perovskit yapı (BO_2) (AO) (BO_2) (AO) (BO_2) ... sırasını takip ederek devam ederler. Bitişik tabakaların c eksen boyunca olan yapısal ilişkisini belirtmek için $(BO_2)o$ (B kationu tabakanın orijininde), ve $(BO_2)c$ (B kationu tabakanın merkezinde) gösterimini kullanalım. Aynı gösterim AO – tipi tabakalar için de kullanılırsa perovskit yapı sıralı biçimde $[(BO_2)o(AO)c(BO_2)o]$ (AO) $c(BO_2)o$ şeklinde ifade edilebilir.



(a)

(b)

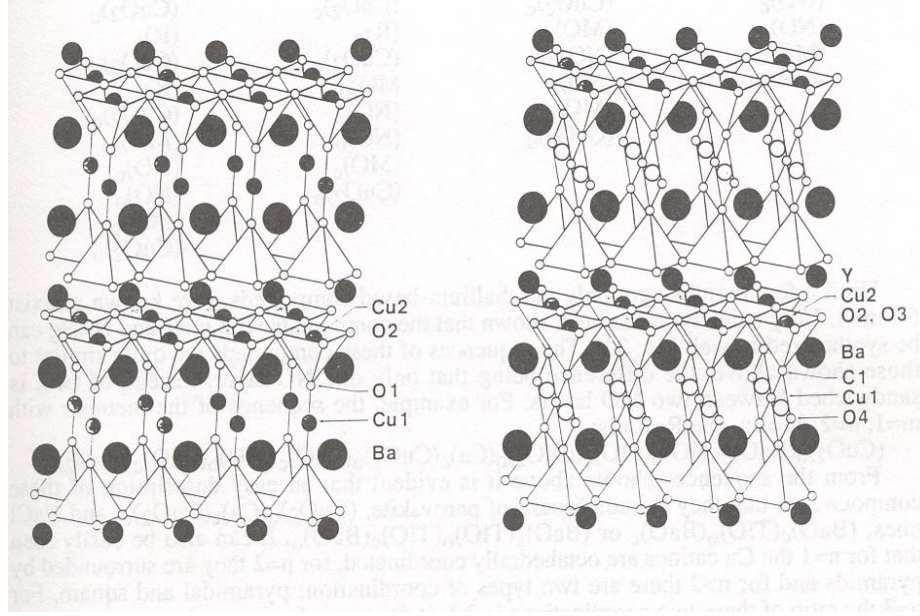
Şekil 1. (a) Perovskit yapı, (b) NaCl kristalinin birim hücresi

Şekil 1-b'de NaCl yapısı verilmiştir. Yapı $[(AO)c(AO)o]$ (AO) $c(AO)o$ sırasını takip eder. Perovskit ve NaCl yapılarının birim hücreleri köşeli parantez içindeki ifadelerdir. Perovskit yapıda (AO) c tabakasındaki A atomu 12 oksijen atomuyla çevrelenmiştir.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) sisteminin kristal yapısındaki sıralama

$...[(Y)c(CuO_2)o(BaO)c(CuO_x)o(BaO)c(CuO_2)o(Y)c](CuO_2)o(BaO)c...$

şeklindedir. Y ve Ba kationları iki boyutlu tabakalarda sıralanmıştır. Y tabakaları AO tipindedir ve tamamen oksijen-eksik tabakalardır. (CuO_x) tabakaları x , 0 ile 1 aralığında değişmek üzere BO_2 tipindedir. Birim hücrede 1 Y, 1 Ba ve 2 Cu olmak üzere dört kation bulunur. Oksijeni eksik olan Cu tabakaları iki (BaO) tabakası arasında yer almaktadır. Eğer oksijen eksik yapı oluşursa $YBa_2Cu_3O_6$ (1236) yarıiletken özellik gözlenir. Bu yapıda Cu +2 değerlidir. Oksijen ilavesi ile Cu'nun kation değeri artar ve bunun sonucu olarak metalik özellik elde edilir ki bu üstüniletkenliğin gözlenmesiyle yakından ilgilidir. Y-Ba-Cu-O dördü sistemdeki yarıiletken olan (1236) ve üstüniletken olan (1237), (1248), (2,4,7,14) fazlarının kristal yapıları, bu fazlardaki Cu'nun değeri ile üstüniletkenlik arasındaki ilişki geniş olarak çalışılmıştır [6].



Şekil 2. $Y_1B_2C_3O_6$ (1236) ve $Y_1B_2C_3O_7$ (1237) kristallerinin birim hücreindeki atomların yerleşimi. [6] nolu kaynaktan alınmıştır.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Üstüniletkenlerin Stökiyometrisi

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinin sentezlenmesi



formülü ile ifade edilir. Bu formülle belirtilen oksit malzemeyi elde etmek için toz halinde bulunan başlangıç maddelerini hassas terazi ile tartmak gerekir. Örneğin 2 gram YBCO elde etmek için başlangıç maddelerinden

Y_2O_3	0.3429968 gram
$BaCO_3$	1.1994387 gram
CuO	0.7249644 gram

tartılmalıdır. Bu reaksiyonda kullanılan toplam bileşen miktarı 2.267399 gram olup bunun 0.267399 gramı CO_2 olarak ayrılmakta ve 2 gram YBCO elde edilmektedir. Verilen miktarların herhangi bir katını alarak da stökiyometri korunur. Başlangıç tozlarını öğütürerek çok iyi karıştırmak ve kimyasal reaksiyonun oluşumu sağlamak ve kristal yapıyı oluşturmak üzere 850 - 1000 °C civarında birkaç saatlik ısıtma işlemi tabii tutmak gerekir. $BaCO_3$ 'ün ayrışarak yapıda istenilmeyen karbonun atılması işlemine kalsinasyon adı verilir. İstenilen üstüniletkenliğin elde edilmesi için ise bileşikteki oksijen oranını mümkün olduğu kadar artırmak gereklidir. Bu ise 500 – 600 °C aralığı gibi daha düşük sıcaklıklarda, 5 - 24 saat arasında oksijen veya hava ortamında yapılan tavlama sonucu elde edilir. Hava ortamından yeteri kadar oksijen sağlamak mümkün olabilmektedir. Ancak oksidasyon işleminde kuru oksijen gaz akışının sağlanması durumunda oksitleme daha sağlıklıdır. Isıl

işle-min yapılış tarzı da ürün özelliklerinde belirleyici rol oynamaktadır.

Bakır Oksit Seramik Üstüniletken Kalın Filmler

Yaklaşık kalınlığı 1 μm ve üzerinden başlayıp 100 – 200 μm gibi kalınlıklara kadar ulaşan kalın filmler, buharlaştırma (evaporation), dc ve rf püskürtme (sputtering), elektron demeti ile buharlaştırma (e-beam evaporation), lazer demeti ile buharlaştırma (laser beam evaporation), ani buharlaştırma (flash evaporation), MBE (molekül demeti buharlaştırması) vb pahalı ve yüksek teknolojiyi kullanan ince film hazırlama sistemlerine göre daha ucuz ve kolay tekniklerle hazırlanırlar. Kalın film adlandırması film kalınlığından çok hazırlama yönteminden dolayı verilmektedir. Kalın film hazırlama yöntemleri arasında dip-coating, sol gel, spray pyrolysis, screen printing (ekran baskı), slip casting (slip döküm), doctor blade (neşter) metodları sayılabilir. Bu yöntemlerin hepsinde bileşenlerin bir karışımı alttaş üzerine değişik yöntemlerle aktarılır. Alttaş ve üzerine konulmuş olan karışıma uygun ısıl işlemler tatbik edilerek üstüniletken kalın filmler elde edilir. Kalın film üretim teknikleri ile ince filmlerdeki gibi üretim parametrelerini ve yapıyı kontrol imkanı çok olmasa bile pekçok uygulama amaçlı çalışmalar için hemen her laboratuarda üstüniletken fazın gözlenebildiği bileşiklerin sentezini yapmak mümkün olduğundan büyük yatırım imkanı olmayan araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir

Alttaş (Substrate) Malzemeleri ve Hazırlanması

Kaliteli bir film yapmak için alttaş seçimi önemli bir adımdır. Filmin kolayca büyümesini sağlamak için alttaş ile filmi büyütülen kristalin örgü parametrelerinin ve termal genişleme katsayılarının uyumunun önemi bilinmektedir. Kalın filmlerin yapıldığı alttaş sistemleri ve bunların fiziksel parametreleri Tablo 2’de verilmiştir. YBCO ve BSCCO sistemlerinde en çok kullanılan alttaş (100) düzleminden yarılmış MgO tek kristalleridir. Ayrıca yalıtkan bir malzeme olan ve hibrid devre yapımında kullanılan alumina tabakalar da ucuz ve kolay bulunabilen alttaşlar olarak sık kullanılmaktadır. Ancak alumina ve safir gibi alttaşlarda film ile alttaş maddesi arasında yüksek sıcaklıklardaki etkileşme bazı olumsuzluklara neden olmaktadır. Bu iki alttaşın yapısındaki Al_2O_3 ’den kaynaklanan Al iyonlarının film içine difüzyonu sonucu üstüniletken maddenin saf özelliklerine etki söz konusudur. Bu tür alttaşlarda film ile olan etkileşmeyi engelleyen bir tampon tabaka kullanılabilir. Pekçok çalışmada alttaş yüzeyine önceden 1000-1500 Å kalınlığında Ag buharlaştırarak film ile alttaş arasına tampon tabaka konulmuştur. Bazı örneklerimizde tampon tabaka kullanılırken bu tabakanın daha çok ince filmlerin özelliklerini etkilediği, kalınlığı 10 μm ’den büyük olan kalın filmlerde film özelliklerini etkilemediği gözlenmiştir.

Tablo 2: Bazı alttaş malzemelerinin fiziksel parametreleri. Termal genişleme katsayıları ve dielektrik sabitlerinin oda sıcaklığındaki değerleri verilmiştir.

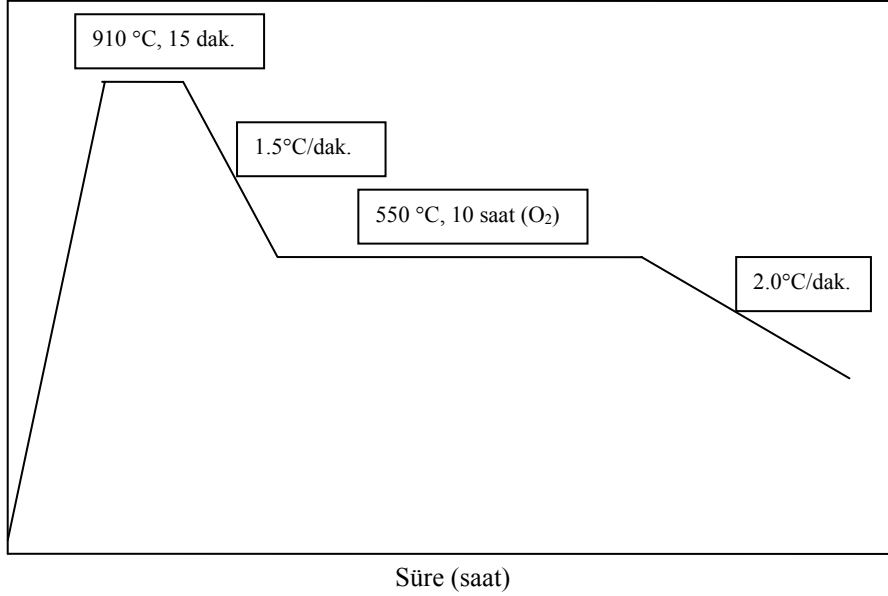
	Kristal Sistemi	Örgü Sabiti (Å)	Termal Genleşme Katsayısı (α)	Dielektrik Sabiti (ϵ)
SrTiO_3	Kübik	a=3.905	$10.8 \times 10^{-6}/\text{K}$	~300
YSZ	Kübik	a=5.160	$10 \times 10^{-6}/\text{K}$	27
MgO	Kübik	a=4.203	$13.8 \times 10^{-6}/\text{K}$	19

BaTiO ₃	Tetragonal	a=3.990, c=4.030	10.8x10 ⁻⁶ /K	>>
Si	Kübik	a=5.430	2.6x10 ⁻⁶ /K	12

İnce film elde edilmesi amacıyla kullanılan alttaş yüzeylerinin çok ince tozlarla parlatılması gerekirken, kalın filmler için yarılmış MgO (100) kristalleri doğrudan kullanılabilir. Ancak yüzeyin 1 µm veya biraz daha ince bir tozla parlatılması önerilir. Parlatma işlemini takiben alttaşlar, asetik asit, saf su, aseton ve izopropil alkol banyolarında ultrasonik temizle-yici ile temizlenir. Temizliğin son aşaması alttaşların 800 °C'da yarım saat süreyle tutularak üzerinde kalan safsızlıkların yüzeyden atılması işlemidir. Bu son ısıtma işlemi amaç, yaklaşık aynı sıcaklıklarda oluşan kimyasal reaksiyona istenilmeyen maddelerin katılmamasını sağlamaktır. MgO için yapılan temizlik işlemi diğer alttaş malzemelerine de uygulanabilir.

Ekran Baskı Yöntemi (Screen Printing Method) ve Isıl İşlem

Bu yöntemde uygun oranlarda tartılan bileşen tozları agat havanın içinde öğütülerek karıştırılır. Uzunca süren karıştırma işleminde malzemeyi jel haline getirmek için triethanolamin (C₆H₁₅NO₃) ilave edilir. Jel haline getirilen karışım 240 gözenek/cm² 'lik çelik bir ekranın gözeneklerinden geçirilerek alttaşlar üzerine sürülür. Filmler hazırlandıktan sonra istenilen yapının oluşması için uygun ısıtma ihtiyacı vardır. Film yapısında istenilmeyen ve sadece jel oluşumunda aracı bir materyal olan trietanolaminin yapıdan uzaklaştırılması için genellikle 300 °C 'da yarım saat süreyle ön tavlama işlemi yapılmıştır. Bunu takip eden kalsinasyon ve oksidasyon işlemi için 1100 °C'a kadar çıkabilen ve sıcaklığı ±0.5 °C içinde kontrol edilebilen bir fırın kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı kromel – alümel termoçift ile ölçülmüş ve bir sıcaklık kontrol cihazı ile kontrol edilmiştir. Silindirik yapıdaki fırının içine 1200 °C'a kadar dayanabilen 2.5 cm çapındaki kuvarz boru yerleştirilmiş ve örnekler bunun orta bölgesine yerleştirilmiştir. Tavlama süresi ve sıcaklığının yanısıra bir sıcaklık değerine ulaşma süresi de önemlidir. Şekil 4'de tipik bir sıcaklık çevrimi verilmiştir. Birinci yüksek sıcaklık bölgesindeki platoda kalsinasyon işlemi ve kimyasal reaksiyon.



Şekil 4. Kalsinasyon ve oksidasyon işlemlerindeki tipik bir ısıl çevrim. Grafik ölçekli çizilmemiştir.

Tablo 3: Kalsinasyon ve oksidasyon sıcaklık çevriminde kullanılan bazı örnek değerler. Bu tablodaki YMT örneği MgO (100) kristali üzerinde doğrudan, diğer iki örnekte ise alttaş yüzeylerine 1500 Å kalınlığında Ag tampon tabakası kaplandıktan sonra büyütülmüştür.

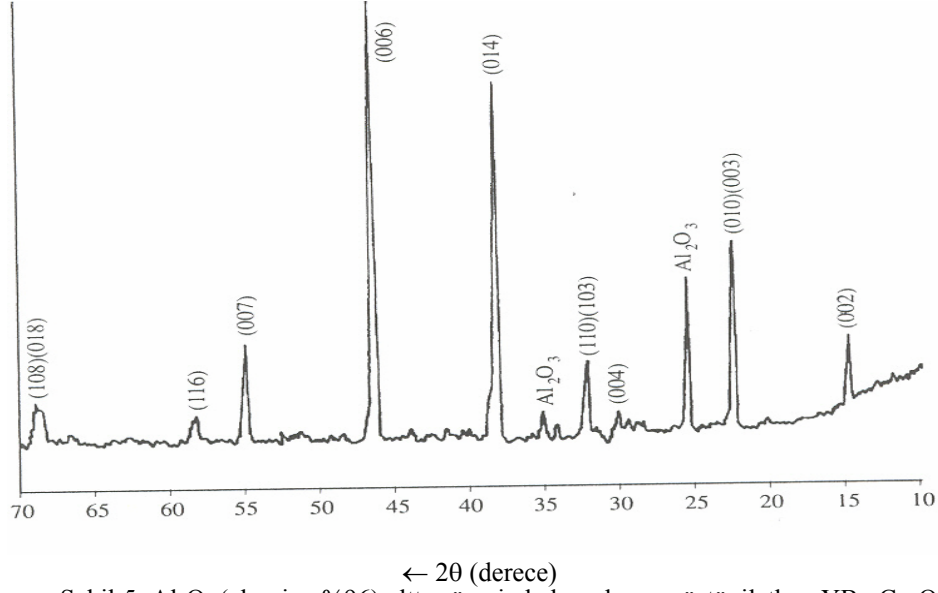
Örnek No	Alttaş	Tavlama		$\rho(300\text{ K})$ (m Ω cm)	T _{con} (K)	T _{c(R=0)} (K)
		T(°C)	Süre (dak)			
YMT	MgO(100)	870	15	10	92	81
YAG	Ag/Alumina	890	15	25	92	79
YSAG	Ag/Safir	890	15	27	92	80

Örneklerin Karakterizasyonu

Hazırlanan örneklerin üstüniletken yapıda olup olmadığının ilk testi gözle yapılabilir. Üstüniletken malzeme koyu siyah renkli ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Yeşil veya kahverengi görünümüne sahip olan malzemelerde üstüniletkenliği oluşturacak koşullar yeterince sağlanmamış demektir. Koyu siyah renge sahip olan örnekler bir optik mikroskop altında 100-300 kat kadar büyütülerek incelenirse kristalcikleri ve gözenekli yapıyı görmek mümkündür.

Hızlı test yöntemlerinden bir diğeri direnç ölçümü yapmaktır. Üstüniletkenlerin oda sıcaklığındaki dirençleri de çok küçüktür. Eğer bir ohmmetre ile ölçülen direnç ohm veya miliohm mertebesinde ise büyük bir olasılıkla örnek üstüniletken özelliklere sahiptir. Eğer ölçülen oda sıcaklığı direnci kiloohmlar mertebesindeyse örnek ya yarıiletken veya yalıtkan olmuştur. Ancak kesin bir sonuç vermemekle birlikte

bu yöntem hangi örnek üzerinde çalışılması konusunda yol gösterir. Deneyimlerimize göre oda sıcaklığı direnci yüksek olan örneklerde üstüniletkenliği sıvı azot sıcaklığına kadar gözlemek mümkün olamamaktadır. Bu tür örneklerle zaman kaybetmeme açısından iyi bir değerlendirme yöntemidir.



Şekil 5. Al_2O_3 (alumina %96) alttaş üzerinde hazırlanmış üstüniletken $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ örneğinin XRD deseni.

Örneklerin kristal yapısı x-ışınları toz kırınım yöntemiyle test edilir. CuK_α ($\lambda=1.5418$ Å) ışınımı kullanılarak alınan kırınım desenlerinin değerlendirilmesi ile üstüniletken maddeye, alttaşa ve safsızlıklara ait yansımalar belirlenebilmektedir. Tipik kırınım desenlerinden YBCO bileşiklerine ait bir örnek için Şekil 5’de verilmiştir. Genellikle (001) düzlemine paralel olarak kristalleşen malzemenin kafes parametrelerini hesaplamak mümkündür. Daha önceden yapılan çalışmalarda değişik türdeki alttaşlar üzerinde hazırlanan kalın filmlerin XRD desenleri ve hesaplanan örgü parametreleri hakkında bilgiler verilmiştir [7].

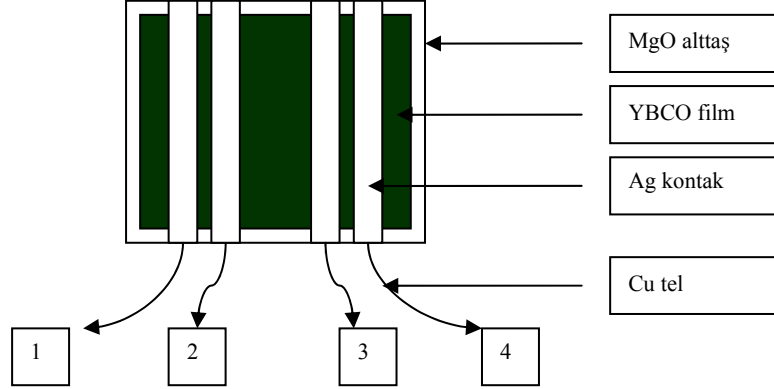
Taramalı elektron mikroskop (Scanning Electron Microscope – SEM) çalışmaları da üstüniletken karakterizasyonunda çok kullanılan yöntemlerdendir. 5000 – 20000 kez büyütülerek alınan yüzey fotoğraflarından tane (grain) boyutunu bulmak, kristalleşmenin nasıl olduğunu görmek mümkündür. Ayrıca uygun şekilde kırılarak yan cepheden alınan fotoğ-raflardan örnek kalınlığı ve alttaş örnek arayüzü hakkında fikir sahibi olmak mümkündür [8].

Elektriksel Direnç Ölçümleri

10mmx10mm boyutlarında hazırlanan örnekler üzerinde elektrik ölçümler dört nokta yöntemi ile yapılmaktadır. Bunun için örnek yüzeyine gümüş akım gerilim kontakları buharlaştırılır. 10^{-6} torr veya daha yüksek vakum altında bir potadan Ag

Yüksek Kritik Sıcaklıklı Seramik Üstüniletken Kalın Film Hazırlama Teknikleri

buharlaştırılır. Uygun bir maske yardımıyla şerit halinde 1mm genişliğinde dört adet kontak elde edilir. Kontak noktalarına çok ince bakır teller gümüş boya ile yapıştırılarak kurutulur. Şekil 6'da gösterilen örnekler elektriksel ölçüm için hazırdır.



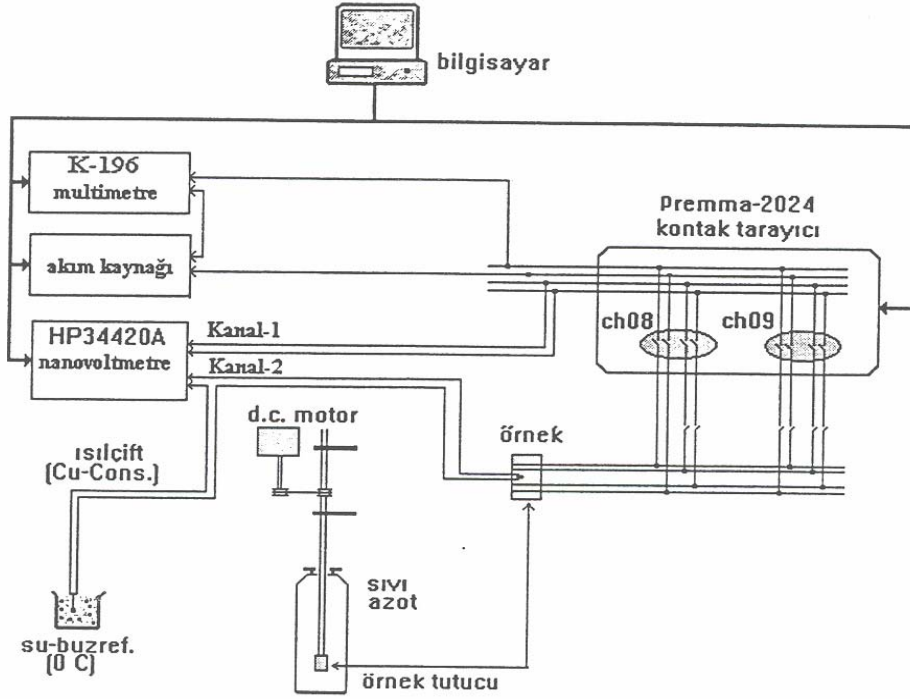
Şekil 6. Dört nokta yöntemi ile direnç ölçümü için hazırlanan üstüniletken örneklerin şematik görünümü. 1 ve 4 nolu kontaklar arasından akım sürülürken içteki 2 ve 3 nolu kontaklar arasındaki gerilim farkı ölçülmektedir.

77- 300 K sıcaklık aralığında sıcaklığın değiştirilebildiği dc direnç ölçüm düzeneğinde direnç – sıcaklık (R-T) değişimi oda sıcaklığından başlayarak ölçülür. Şekil 7'de şematik olarak verilen düzenekte 1-100 μ A aralığında ayarlanabilen sabit akım kaynağı, Keithley 196 nanovoltmetre, Lake Shore 330 sıcaklık kontrol cihazı ve Premma 2024 kontak tarayıcı gibi aygıtlar yer almaktadır. Bir ölçüm noktasında sıcaklık sabit tutulurken örneğin üzerindeki dış kontaklardan akım sürülüp iç kontaklar arasındaki gerilim düşmesi ölçüldükten sonra akım yönü değiştirilerek tekrar gerilim ölçümü yapılmakta ve bu iki ölçümün ortalaması dc direnç olarak alınmaktadır. Bu işlemin amacı örnek üzerinde termal gradientler dolayısıyla oluşan gerilim farklarını yok etmektir. Üstüniletken maddelerin direnç ölçümlerinde standart bir yöntem olarak kullanılan bu yöntemi

$$R = (V_{23} + V_{32}) / (2 \cdot I_{14}) \Rightarrow \frac{V_{23} + V_{32}}{2} \times I_{14}$$

formülü ile özetlemek mümkündür. Yukarıda belirtilen işlemi yapabilmek için bir kontak tarayıcısına gereksinim vardır. Kontak tarama işlemi elle yapılabilir Ancak bu çok zahmetli bir iştir. Pekçok ticari kontak tarayıcısı bilgisayar kontrollü olarak çalışmaktadır. Bu tür bir düzenekte diğer bütün aygıtların da bilgisayar kontrollü olması deneyin daha kolay ve kısa sürede yapılması, verilerin bilgisayar ortamında saklanması, grafiklerin çizilmesi gibi avantajları da sağlamaktadır. Bunun için genellikle IEEE-488 arayüzü olan bir kişisel bilgisayar ve aynı arayüz yardımıyla bilgisayardan komut alan, ölçüm değerlerini bilgisayara gönderebilen aygıtlardan oluşan deney düzeneğini kurmak önemlidir. Bütün deneyin kontrolü ve ölçümlerin alınıp grafiklerin çizilmesine kadar olan işlem kullanıcı tarafından yüksek seviyeli lisanlardan birinde yazılan bir bilgisayar programı vasıtası ile yapılabilir. Ayrıca ticari programlar satın almakta mümkündür. Çalışmalarımızda Quick Basic lisanında tarafımızdan yazılmış olan bir program kullanılmıştır. Ancak Pascal ve c

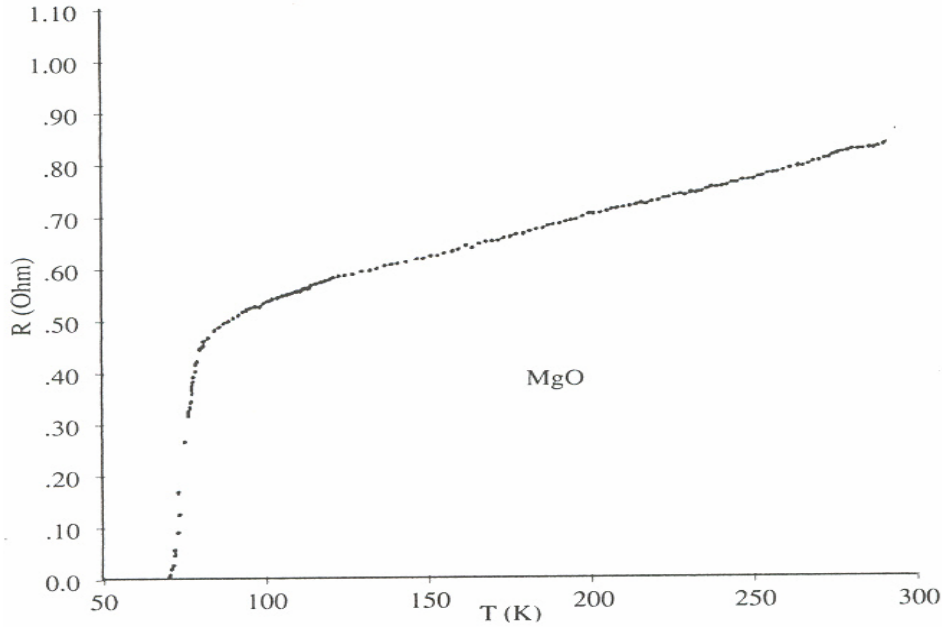
gibi lisanlarla görsel lisanların hemen tümünde bir otomasyon programı yazmak mümkündür.



Şekil 7. Sıcaklığın fonksiyonu olarak direncin değişiminin ölçüldüğü otomatik veri toplama düzeneği.

Tipik bir R-T ölçümünde oda sıcaklığında ilk ölçüm başladıktan sonra her 5 K aralıkla yeni ölçüm alınmıştır. Kritik sıcaklığa yaklaşan bölgelerde ise ardarda olan ölçümlerdeki sıcaklık aralığı 0.2 K kadar yakın tutulmuştur. Bir deney sırasında yaklaşık 120 civarında farklı sıcaklıkta ölçüm alınarak hemen hemen sürekliye yakın bir değişim izlenmesi sağlanmıştır.

YBCO üstüniletken kalın filmlerinde iyi sonuçlar elde ettiğimiz örneklere ait tipik R-T davranışları Şekil 8'de verilmiştir. Bu örneklerin hazırlama koşulları ve kritik sıcaklıkları ile ilgili bilgiler Tablo 3'dedir.



Şekil 8. MgO (100) alttaşı üzerindeki YBCO kalın filminin direnç – sıcaklık değişimi

Tartışma ve Sonuç

Üstüniletken kalın filmleri ekran baskı yöntemi ile değişik kristal ve polikristal alttaşlar üzerinde hazırlanabilmektedir. Kalın filmlerin karakterizasyonu için XRD desenleri kullanıldığında hem kristalleşmenin varlığı saptanabilmekte hem de kafes parametreleri hesaplanabilmektedir. Hazırlanan kalın filmlerde oda sıcaklığından itibaren metalik davranış göstererek geçiş sıcaklığına kadar azalan elektriksel direncin YBCO için 92 K başlayan üstüniletkenliğe geçiş süreci genellikle 2-10 K sıcaklık aralığında tamamlanmış ve sıfır direnç gözlenmiştir. Geçişin başladığı sıcaklık T_{con} ile sıfır direncin gözleendiği sıcaklık $T_c(R=0)$ arasında tanımlanabilen ΔT aralığının darlığı ve keskin bir geçiş, iyi kristalleşerek yeterince oksitlenmiş üstüniletkenin elde edildiğini göstermektedir. Geniş ΔT değeri ise yeterince iyi oksitlenmenin sağlanamadığının bir göstergesi olarak kabul edilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan ekran baskı yöntemi ile üstüniletken özelliklere sahip YBCO kalın filmlerinin çeşitli değişik türden alttaşlar üzerinde ve değişik ısıl işlemler sonucunda elde edilebildiği gösterilmiştir. XRD ile yapılan karakterizasyon ve direncin sıcaklıkla değişimindeki davranıştan en uygun hazırlama koşullarının 870-910 °C sıcaklık aralığında 15 dakika ile 1 saat arasında kalsinasyonu takiben 550 °C sıcaklığında 5 saatten daha uzun süreli oksitleme yapılması olduğu gözlenmiştir. Oksitlemenin kuru oksijen atmosferinde yapılmasının perovskit yapıdaki eksik oksijeni tamamlamada daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Üstüniletken kalın filmlerin uygulama amaçlı kullanılabilmesi için seri üretime çok uygun bir yöntem olan ekran baskı tekniği ile YBCO ve diğer seramik üstüniletkenleri hazırlanabilmektedir. Pek çok araştırmacı tarafından bu yöntemle elde edilen üstüniletken örneklerin fiziksel özelliklerinin ölçümü güncelliğini korumaktadır.

KAYNAKLAR

1. J. G. BEDNORZ and K.A. MULLER, **Z. Phys. B**, 64 (1986) 189
2. M.K. WU, R.J. ASHBURN, C.J. TORNG, P.H. HOR, R.L. MENG, L. GAO, Z.L. HUANG, Y. WANG, C.W. CHU, **Phys. Rev. Lett.**, 58 (1987) 908
3. H. MAEDA, Y. TANAKA, M. FUKUTAMI, T. ASANO, **Jpn. J Appl. Phys. Lett.**, 27 (1988) L209
4. Z. Z. SHENG and A. M. HERMANN, **Nature**, 332 (1988) 55
5. A. SCHILLING, M. CANTONI, **Nature**, 363 (1993) 56-58
6. M. MAREZIO and C. CHAILLOUT, “**Materials and Crystallographic Aspects of HT_c-Superconductivity**”, editor: E. Kaldis, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences- Vol.263, Hollanda, 1994, Kluwer Academic Publishers, 3-16
7. A. KILIÇ, N. BAŞTÜRK, E. KENDİ, **Doğa-Tr. J.of Physics**, 16 (1992), 458-468
8. L. ÖZYÜZER, N. BAŞTÜRK, **Tr. J. of Physics**, 20 (1996) 445-453