

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR KATKILI SÜPERİLETKEN NANOFİBERLERİN ELEKTROSPİNLEME
YÖNTEMİ İLE ELDESİ**

Hatice DAŞTAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK
ALANLAR EĞİTİMİ ANABİLİM DALI
(KİMYA ÖĞRETMENLİĞİ PROGRAMI)**

Konya-2009

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOR KATKILI SÜPERİLETKEN NANOFİBERLERİN
ELEKTROSPİNLEME YÖNTEMİ İLE ELDESİ

Hatice DAŞTAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK
ALANLAR EĞİTİMİ ANABİLİM DALI
(KİMYA ÖĞRETMENLİĞİ PROGRAMI)

KONYA, 2009

Bu tez 14 /12 /2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Pro.Dr. İbrahim USLU
(Danışman)

Prof.Dr. Bedrettin MERCİMEK
(Üye)

Yrd.Dç.Dr. Ahmet Okudan
(Üye)

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BOR KATKILI SÜPERİLETKEN NANOFİBERLERİN
ELEKTROSPİNLEME YÖNTEMİ İLE ELDESİ

Hatice DAŞTAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Anabilim Dalı
(Kimya Öğretmenliği Programı)

Danışman: Prof. Dr. İbrahim USLU

2009, 91 sayfa

Jüri: Prof. Dr. İbrahim USLU
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN

Bu çalışmada kısaca YBCO olarak adlandırılan, molekül formülü $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, yitriyum, baryum ve bakır oksit olan süperiletken kompozit malzemeye bor katkılanarak elektrospinleme yöntemi ile nano boyutta üretilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

YBCO elde etmek için önce sol-jel yöntemiyle yitriyum, baryum ve bakır asetat sulu çözeltisini, taşıyıcı olarak kullandığımız %10'luk polivinil alkol (PVA) ile uygun sıcaklıklarda karıştırılmıştır. Hazırlanan kompozit polimerlerden bor katkısız ve bor katkılı olarak elektrospinleme yöntemi ile süperiletken nanofiber yapılar elde edilmiştir. Oluşan nanofiberler 500 ve 600 °C'da ısıtılma işleminden geçirilerek fiberlerin ısıtılma işlem öncesi ve sonrası morfolojik yapıları SEM görüntüleri ile incelenmiştir.

Hazırlanan çözeltilerde borun süperiletken malzemelerin iletkenliğine, akışkanlığına, yapısına, termal dayanıklılığına etkisi viskozimetre, kondaktometre, FTIR, SEM, DSC ve XRD cihazları ile incelenmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden bor katkılı nanofiberlerin çok düzgün şekilde elektrospinlendiği ve fiberlerin üzerinde diğerinde olduğu gibi herhangi bir topaklanma ya da boncuklanma olmadığı görülmüştür.

Çalışmada elde edilen nanofiberlerin iletkenlik değerleri dört nokta probu ile ölçülmüştür

Bor elementinin süperiletken malzemelerin akım yoğunluğunu arttırdığı literatürde bilinmektedir. Böylece ilk defa elektrospinleme yöntemi ile elde edilen süperiletken kompozit nanofiber yapılara bor katkılanması bu çalışma ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca literatürde ilk defa elektrospinleme yöntemi ile nanofiber yapıların ısı dayanıklılığını arttırmak için bor katkısı kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanofiber, Elektrospinleme, YBCO Süperiletkeni, Bor Katkılama

ABSTRACT

MSC Thesis

The Production of Boron Doped Superconducting Nanofibers with Elektrospinning Method

Hatice Daştan

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemistry Education

Advisor: Prof. Dr. İbrahim USLU

2009, 91 Page

Jury : Prof. Dr. İbrahim USLU

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Assoc. Prof. Dr. Ahmet OKUDAN

In this study that is aimed at characterisation and production in nano size with elektrospinning method which is briefly called YBCO molecular formula is $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ yttrium, barium and copper oxide that superconducting composite materials doped boron.

To provide that formation of YBCO, firstly aqueous solution of yttrium, barium and copper acetate were mixed with ten percent polyvinyl alcohol that used as carrier, on optimum temperature, used method of left-jel. Superconducting structure of nano fibers was obtained with elektrospinning method from set up composite polymer that as doped boron and additive free boron. The consisted nanofibers thermal processed at 500 ve 600 °C, before and after thermal process' morphological structures have been analyzed with scanning electron microscope (SEM) images.

In the prepared solution borons' effects on superconductive materials' conductance, fluidity, structure, thermal strength, was examined with viscometer, kondactometer, and devices of FTIR, SEM, DSC ve XRD.

From SEM images nanofibers with doped boron have not been seen any agglomeration and beading on fibers as in others and have been very properly electrospun.

The value of nanofibers conductance from study obtained were measured with four point probe.

In the literature that known boron element raises current density of superconductive materials. Thus, for the increased thermal endurance of nanofiber structure were used doped boron for the first time in the literature.

Keywords: Nanofibers, Electrospinning, YBCO Superconductives, Doped Boron

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim USLU yönetiminde yapılmış ve Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans çalışmamın her noktasında bana yardımcı olan, tezimin yürütücülüğünü üstlenen Sn. Prof. Dr. İbrahim USLU' ya, teşekkürlerimi sunarım.

Orta Doğu Teknik Üniversitesi nükleer kimya ve Gazi Üniversitesi kimya laboratuvarında gerekli kimyasal ve araç- gereç bulmamda yardımlarını ve ilgilerini esirgemeyen Prof. Dr. Güngör Gündüz, Yrd. Doç. Hüseyin Çelikkan ve bölümdeki tüm yüksek lisans, doktora öğrencisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Deneyisel analizlerimin yapılmasında yardım ve desteklerini esirgemeyen hocalarımıza, dört nokta probunda ölçüm yapmamıza yardımcı olan Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümünde Prof. Dr. Kadir Pekmez'e, FTIR ların çekiminde yardımcı olan ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünden Dr. Cevdet Öztin'e ve XRD çekimlerinde destek olan Ankara MTA ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Hatice Daştan

Konya-2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ	xii
SİMGELER.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Nanofiberler ve Üretim Yöntemleri	2
1.1.1 Çekme (Drawing).....	6
1.1.2 Kalıp ile sentezleme (Template sentez)	7
1.1.3 Faz ayrışması (Phase separation)	9
1.1.4 Kendi kendine toplanma (Self-Assembly)	11
1.2 Elektrospinleme (Elektrospinnig)	12
1.2.1 Elektrospinleme yönteminin tarihçesi	12
1.2.2 Elektrospinleme yöntemi ile nanolif üretimi.....	14
1.2.3 Elektrospinlemenin önemli özellikleri	20
1.2.4 Fiber Oluşumunda Yüzey Aktif Madde	20
1.3 Süperiletkenlik	22
1.3.1 Maddenin Elektriksel İletkenliği.....	22
1.3.2 Süperiletkenliğin tarihsel gelişimi.....	26
1.3.3 Süperiletkenliğin tanımı	32
1.3.4 Sıfır rezistans.....	34

1.3.5 Yüksek sıcaklık süperiletkenleri (HTS).....	34
1.3.6 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ süperiletkeni ve temel özellikler	35
1.3.7 Katkılama (Doped) ve katkılama sisteminin geliştirilmesi	37
1.4 Bor ve Önemi	37
1.4.1 Borun özellikleri	38
1.4.2 Elementel borun kristal yapısı.....	39
1.4.3 Elektriksel özellikleri	40
1.4.4 Kimyasal Özellikleri	41
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	42
2.1 Literatür Özeti	42
3. MATERYAL VE METOT	45
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	45
3.2 Çözeltilerin Hazırlanışı	46
3.2.1 PVA Çözeltisinin hazırlanışı (Stok PVA).....	46
3.2.2 YBCO çözeltisinin hazırlanışı	47
3.2.3 PVA-YBCO çözeltisinin hazırlanışı	47
3.2.4 PVA-YBCO çözeltisine borik asit (BA) katkılanması	48
3.2.5 Polimer çözeltilere yüzey aktif madde ilavesi	50
3.3 Kullanılan aletler	50
3.4 Elektrospınleme.....	51
3.5 Fiberlere ısıtıl işlem uygulanması	53
3.6 Polimer çözeltilere ve fiberlere yapılan diğer uygulamalar	55
4. ÇALIŞMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	56
4.1 Çözeltilerin pH Ölçümleri.....	56
4.2 Bor Katkılamının Çözelti İletkenliğine Etkisi	56

4.3 Bor Katkılamanın Çözelti Viskozitesine Etkisi	57
4.4 Bor Katkılamanın Çözelti Yüzey Gerilimine Etkisi	57
4.5 Elektrospindleme ile Üretilen Nanofiberlerin İletkenliği	58
4.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri	59
4.6.1 PVA-YBCO ve PVA-YBCO-BA fiberlerinin SEM görüntüleri	59
4.6.2 PVA-YBCO ve PVA-YBCO-BA fiberlerinin yanmış formlarının SEM görüntüleri.....	60
4.7 İnfrared Spektrometre (FTIR) Analizleri	61
4.7.1 Borik asitin FTIR analizi.....	61
4.7.2 Saf PVA ve PVA-BA FTIR analizleri	63
4.7.3 PVA-YBCO ve PVA-YBCO-BA fiberleri ile yanmış formlarının FTIR analizi	64
4.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	64
4.9 X-Işını Kırınımı Analizi.....	66
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR	68

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Nanofiber yapıların SEM görüntüleri.....	3
Şekil 1.2 Çekme ile nanofiber elde etme	6
Şekil 1.3 Materyalin çekilme hızının ve viskozitesinin bir fonksiyonu olarak nanofiber çekilmesinin uzunluğunun şematik gösterimi.....	7
Şekil 1.4 Kalıp ile nanofiber elde etme.....	8
Şekil 1.5 Faz ayrışımı ile nanofiber elde etme.....	10
Şekil 1.6 Nanofiberlerin elde edilmesi için kendiliğinden toplanmanın basit bir gösterimi.....	11
Şekil 1.7 Zeleny deney düzeneği	13
Şekil 1.8 Dozaj pompalı elektro-eğirme sistemi.....	14
Şekil 1.9 Kılcal boru ucundaki damlanın ilerleyerek artan voltaj etkisiyle Taylor Konisi ve jet oluşumu (a) 110° (b) 107° (c) 104° (d) 100°	16
Şekil 1.10 Elektro üretimde Whipping Kararsızlığı ve Taylor Konisi	17
Şekil 1.11 Elektrospinleme sürecinin şematik gösterimi	18
Şekil 1.12 Deneyisel çalışmalarımızın elektrospin cihazı	19
Şekil 1.13 Yüzey gerilim ve elektrostatik kuvvetler ve nanolif oluşumu.....	21
Şekil 1.14 Atom sayısı ile orbitallerin artışı	22
Şekil 1.15 İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerde band aralığı.....	23
Şekil 1.16 Periyodik tablo.....	24
Şekil 1.17 Bazı metal ve organik maddelerin iletkenlik seviyeleri	25
Şekil 1.18 Süperiletkenlik alanı	33
Şekil 1.19 Süperiletkenin kritik sıcaklığı T_c	34

Şekil 1.20 II. Tip süperiletkenlerin mıknatıslanma eğrileri. (a) Dış alan H_0 'ın fonksiyonu olarak B manyetik indüksiyonunun değişimi, (b) Birim hacimdeki manyetik moment M'nin H_0 'a göre değişimi (Müler ve Ustinov, 1997).....	35
Şekil 1.21 Karışık halde örneğe akı nüfuz etmesi (Cyrot ve Pvuna 1992).	36
Şekil 1.22 Ortorombik yapıdaki $YBa_2Cu_3O_7$ 'nin birim hücresi (Rothman and Routbort, 1989).	36
Şekil 1.23 12 B atomundan oluşan ikozahedral birimi	39
Şekil 3.1.a) Borik asit $(B(OH)_3)$ yapısı b) Polivinilalkol (PVA) yapısı	
c) AOT $(C_{20}H_{37}NaO_7S)$ nin yapısı	45
Şekil 3.2 Dozaj pompası ve şırınga yerleşimi.....	51
Şekil 3.3 Elektrospinleme anı	51
Şekil. 3.4.a Dozaj pompalı elektrospinleme cihazı.....	53
b Kullandığımız dozaj pompalı elektrospin cihazı	53
Şekil 3.5 Fiberlere uygulanan ısı işlem grafiği	54
Şekil 3.6 Tüp fırını.....	54
Şekil 4.1 Viskozite ölçüm cihazı	57
Şekil 4.2 Yüzey gerilim cihazı.....	58
Şekil 4.3 Bor katkısız YBCO süperiletken nanofiberin SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.4 Bor katkılı YBCO süperiletken nanofiberin SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.5 Bor katkısız YBCO süperiletken nanofiberin 600 °C ısı işlem sonrası SEM görüntüleri	60
Şekil 4.6 Bor katkılı YBCO süperiletken nanofiberin 600 °C ısı işlem sonrası SEM görüntüleri	61
Şekil 4.7 S. Mondal'ın (Mondal 2005) makalesindeki Borik asit FTIR spektrumu..	61
Şekil 4.8 Çalışmamızda kullanılan borik asit FTIR spektrumu.....	62

Şekil 4.9 Saf PVA ve PVA-BA FTIR spektrumu.....	63
Şekil 4.10 Bor katkısız ve bor katkılı YBCO süperiletken nanofiberlerin ve yanmış formlarının FTIR spektrumları.....	64
Şekil 4.11 Bor katkısız ve bor katkılı polimer nanofiberlerin DSC analizi	65
Şekil 4.12 Bor katkılı ve bor katkısız YBCO süperiletken nanofiberlerin 600°C ısıtıl işlem sonrası XRD spektrumları	66

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1 Nanofiberlerin elde edilişinde kullanılan tekniklerin süreçlerinin karşılaştırılması	4
Çizelge 1.2 Üretim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları.....	4
Çizelge 1.3 Metod, madde ve çözücünün nanofiber boyutlarına etkisi.....	5
Çizelge 1.4 Süperiletkenliğin tarihsel süreci	31
Çizelge 4.1 Çözeltilerin pH değerleri	56
Çizelge 4.2 Çözeltilerin iletkenlik değerleri	56
Çizelge 4.3 Çözeltilerin viskozite değerleri.....	57
Çizelge 4.4 Çözeltilerin yüzey gerilim değerleri	58
Çizelge 4.5 Nanofiber yapıların iletkenlik değerleri.....	58

SİMGELER

PVA	:	Polivinilalkol
PLLA	:	Poli(L-Laktik) Asit
YBCO	:	Yitrium-Baryum-Bakır Asetat
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	:	İnfrared Spektrometresi
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
XRD	:	X Işını Kırınımı
AC	:	Alternatif akım
DC	:	Dogru akım
q	:	Damla üzerindeki yük
ϵ_0	:	Serbest uzayın iletkenlik sabiti
γ	:	Damlanın yüzey gerilimi
a	:	Damlanın çapı
σ	:	İletkenlik birimi (S/cm)
μ	:	Moleküldeki yüklerin kolay hareket etme katsayısı
n	:	İletkenliği sağlayan yük sayısı
S/cm	:	İletkenlik birimi
eV	:	Enerji ve potansiyel birimi
Δ	:	Delta (NMR da frekans birimi olup birimi ppm dir.)
p₀	:	Özdirenç
T_c	:	Kritik sıcaklık

1. GİRİŞ

Bir elektriksel iletken (yarı iletken, iletken), iletkenliği (σ) 10^{-6} S cm⁻¹ den büyük olan malzemedir. İletkenlik değerleri 10^{-18} ile 10^{-10} S cm⁻¹ aralığında olan bileşikler yalıtkan malzemelerdir. İletkenlik, $\sigma = n \mu e$ eşitliği ile ifade edilir ve birimi Siemens cm⁻¹ dir (S/cm). Bir maddenin iletkenliği (σ) maddenin yük taşıyıcılarının sayısı (n), yük taşıyıcıları (e) ve yüklerin kolay hareket yeteneğine (μ) bağlıdır. Bir maddeye uygun bir yöntem ile elektron kazandırılması veya uzaklaştırılmasına katkılama (doplama) denir. Katkılama ile yük taşıyıcıların sayısı artırılması sağlanır (Ertas 2006). Süperiletken malzemeler ve katkılama tekniğiyle iletkenliğin artırılması son yıllarda en fazla araştırılan konuların arasındadır.

Süperiletkenlikte temel amaç geçiş sıcaklığı T_c 'yi yukarıya çekmektir. (Pathak ve Mishra 2005) Önceleri hidrojen ya da helyum soğutucular kullanılarak 20 ve 4 K gibi ulaşılması güç sıcaklıklarında ulaşılabilen süperiletken malzemeler elde edilmişken, günümüzde daha ucuz soğutucu olan sıvı azotla 77 K ve hatta daha üstündeki sıcaklıklarda süperiletken özelliklere sahip kompozit yapıların üretimi gerçekleştirilmiştir (Serradilla, Calleja ve ark. 2002).

Süperiletken seramik malzemelere bor ya da B₂O₃ katkılamasının iletkenlik özelliğini artırdığına yönelik günümüzde çeşitli araştırmalar yayınlanmıştır. Kayed (2002) makalesinde Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ süperiletken seramik malzemelere %5 bor katkılamasının kritik akım yoğunluğunu 500 kez artırdığından söz etmektedir. Ancak bor katkı miktarı çok önemli olup katkılama yüzdesi artırıldığında tam tersine malzeme yalıtkan hale dönüşmektedir (Higashibata ve Suzuki 1990, Lee ve Pickett 2004).

Bu çalışmada kısaca YBCO olarak adlandırılan, molekül formülü YBa₂Cu₃O₇ olan, yitrium, baryum ve bakır oksit kompozit malzemenin nanofiber boyutta üretilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. YBCO, literatürde sıvı azotun kaynama sıcaklığında ilk keşfedilen süperiletken malzemedir. Bu süperiletken seramik malzeme hazırlanırken, söz konusu metal oksitler agat havanda öğütülmüş daha sonra tozların iyice karıştırılması sağlanmıştır. Literatürde sıkça rastlanan bu

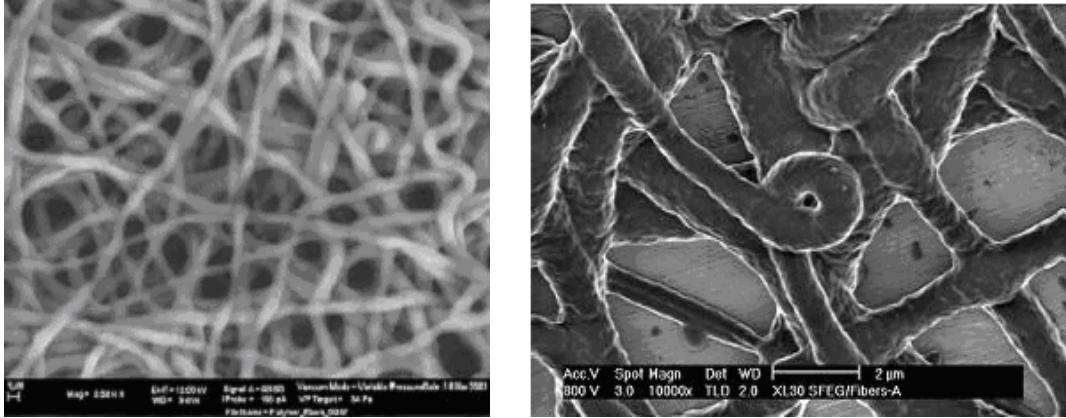
kuru üretim yönteminde yitrium, baryum ve bakır oksit tozları moleküler düzeyde karışmamaktadır. Daha homojen karışımı sağlamak için, Cui ve arkadaşları (Cui, Lyoo ve ark. 2006) sol gel tekniğiyle yani yaş üretim yöntemi ile yitrium, baryum ve bakır asetat sulu çözeltisini, polivinyl alkol (PVA) ile uygun sıcaklıklarda karıştırmışlar, hazırladıkları jel polimeri elektrospinleyerek nanofiber yapılar elde etmişler, etüvde kuruttukları nanofiberleri ısıtıl işleminden geçirerek süperiletken malzemeler elde etmişlerdir.

Çalışmamızda benzer şekilde yitrium, baryum ve bakır asetat bileşiklerine ilaveten yapıya bor katkılanması yapılmıştır. Böylece moleküler düzeyde karışımı sağlanmış, aynı şekilde elektrospinlenerek elde edilen bor katkılı daha sonra uygun sıcaklıklarda atmosferik koşullarda ısıtıl işlemlerden geçirilerek bor katkılı $YBa_2Cu_3O_7$ malzemesi elde edilmiştir. Bor, PVA polimerini çapraz bağlayarak hem fiber yapıların dayanıklılığını artırmakta, hem de ısıya karşı daha dirençli yapılar oluşturmakta ve aynı zamanda nanofiberlerin iletkenliğini artırmaktadır. (Ohta 2003, Patil ve Kadam 2002, Suga 1993).

Literatürde ilk defa elektrospinleme yöntemi ile elde edilen süperiletken kompozit nanofiber yapılara bor katkılanması bu çalışma ile gerçekleştirilmiştir

1.1 Nanofiberler ve Üretim Yöntemleri

Nano boyutta olup ipliksi görünüme sahip olan ve nanoteknoloji çalışmalarında elde edilen yapılardan biridir. Nano tel, nano kürecik (nano parçacık) da diğer yapılardır. Genellikle nanoliflerin çapı bir mikrondan daha incedir ve mikroskop olmaksızın çıplak gözle görülemezler. Nanolifler çapı ‘bir mikron ve altındaki lifler’ olarak da tanımlanabilir.



Şekil 1.1 Nanofiber yapıların SEM görüntüleri.

Nanoliflerin sağladığı avantajlar:

- Birim kütleden elde edilebilecek yüzey alanında artış
- Filtrelemede yüksek performans
- Su geçirmezlik, leke tutmazlık, kırışmazlık gibi kumaş performans özelliklerinde yüksek derecede artış.

Polimerik Nanofiberler Üretim Yöntemleri;

- Çekme (Drawing)
- Kalıp ile Sentezleme (Template Sentezi)
- Faz Ayrışması (Phase Separation)
- Kendi Kendine Toplanma (Self-Assembly)
- Elektrospinleme (Elektrospinnig)

gibi bir dizi teknikle üretilir. Bu metodların süreçleri ile ilişkili çeşitli konuların bir karşılaştırması ve nanofibere dönüştürülebilen polimerlerin bazıları sırası ile Çizelge 1.1, Çizelge 1.2 ve Çizelge 1.3 de bulunmaktadır.

Çizelge 1.1 Nanofiberlerin elde edilışinde kullanılan tekniklerin süreçlerinin karşılaştırılması

Süreçler	Teknolojik Avantajları	Süreç ölçülebilir mi?	Tekrarlanabilir özellikte mi?	Süreçler geleneksel mi?	Fiber boyutlar üzerinde kontrol
Çekme	Laboratuvar	X	√	√	X
Template synthesis	Laboratuvar	X	√	√	√
Faz ayrışması	Laboratuvar	X	√	√	X
Kendiliğinden toplanma	Laboratuvar	X	√	X	X
Elektrospinn	Laboratuvar (endüstriyel süreçler için potansiyel)	√	√	√	√

Çizelge 1.2 Üretim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları

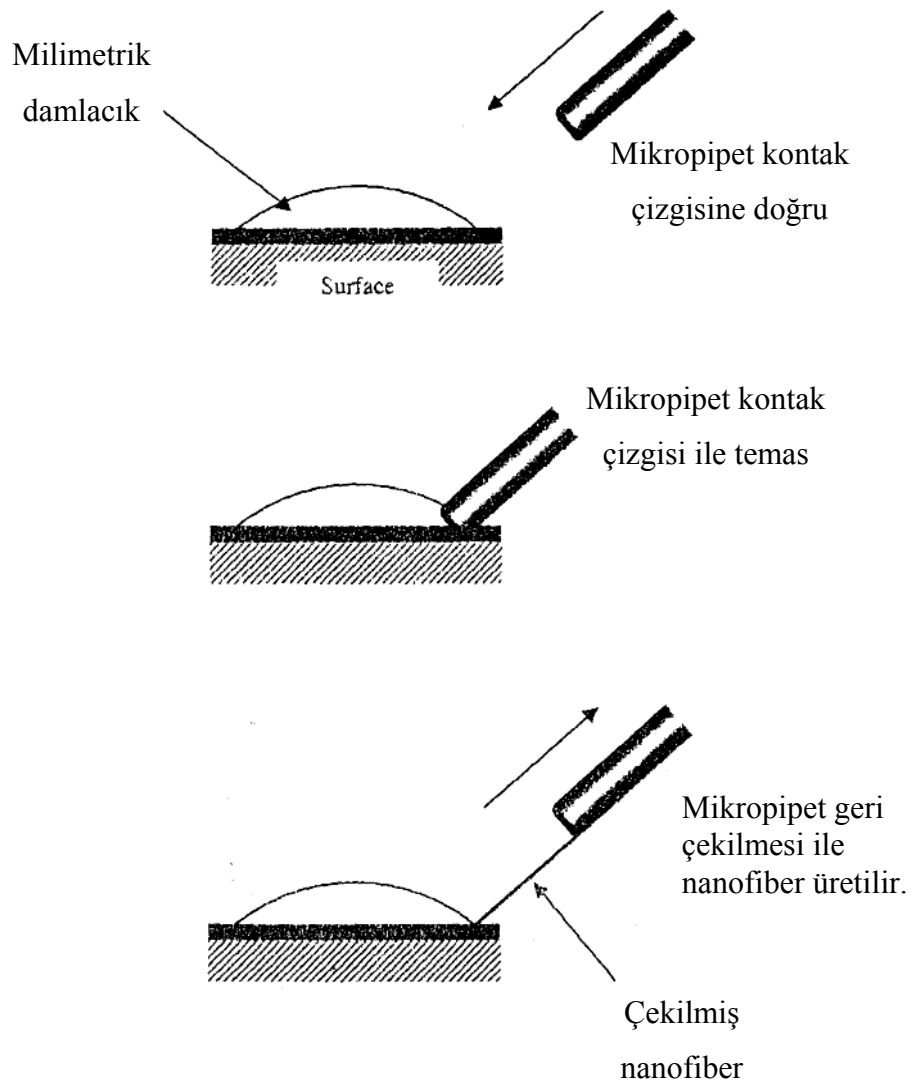
Süreçler	Avantaj	Dezavantaj
Drawing(çekme)	Çok az alet gerektirir	Süreksiz süreçlerdir.
Template Sentezi	Farklı boyutlardaki fiberler farklı templateler kullanılarak kolaylıkla elde edilebilir.	
Phase Separation (faz ayrışması)	Minimum alet gerektirir. Süreçte nanofiber bir elaman doğrudan yapılabilir. Grup grup toparlandıklarından kolaylıkla elde edilebilir. Elamanların mekanik özellikleri polimer konsantrasyonun ayarlanması ile özel amaçlar için tasarlanabilir.	Belirli polimerlerle sınırlıdır.
Self-Assembly (Kendi Kendine toplanma)	Daha küçük, kısa nanofiberlerin elde edilmesi için iyi bir yöntemdir.	Karmaşık süreçlerdir.
Elektrospinnig	Pahalı bir yöntemdir. Uzun süreli nanofiber üretilebilir.	Setler kararsız ve düzensiz olarak yüzeyde toplanır.

Çizelge 1.3 Metod, madde ve çözücünün nanofiber boyutlarına etkisi

Süreçler	Materyal	Solvent	Fiber Boyutu	Fiber Uzunluğu
Drawing	Sodyum Sitrat	Klorik asit	2-100 nm	10 mikron
Template Sentezi	Poliakrilonitril(PAN)	Dimetilformamid(DMF)	100 nm	10 mikron
Phase Separation	PLLA PLLA-PCL karışımı	Tetrahidrofuran(THF)	50 – 500 nm	?
Self-Assembly	PCEMA çekirdek- PS kabuk	Tetrahidrofuran	100 nm	20 mikron
	PAA/ γ - Fe ₂ O ₃ çekirdek- PCEMA orta katman- PS dış yüzey	Tetrahidrofuran	100 nm	20 mikron
	PC çekirdek- P4VP dış yüzey	Kloroform	25 – 28 nm	1 mikron üzeri
	Peptid- amfifil	Kloroform	7 – 8 nm	?
Elektrospinning	Polimid, Polieterimid Poliamik asit	Fenol, m-kresol Metilen klorid	3 -1000 nm	?
	Poliaramid Poli-gama-benzil- glutamid	Sülfirik asit Dimetilforamid		
	Poli(p- fenilenterftalamid) Naylon 6-polimid	Sülfirik asit Formik asit		
	Poliakrilonitril Polieten terftalat Naylon	Dimetilformamid Triflorasetik asit Diklormetan		
	Polianilin	Sülfirik asit		
	DNA Polihidrosibütirat valerat PLLA	Su , Kloroform Metilenklorid Dimetilformamid		
	Poli (D,L-laktik asit)	Dimetilformamid		
	PEO	Su		
	PMMA	Toluen		
	PU	Dimetilformamid		

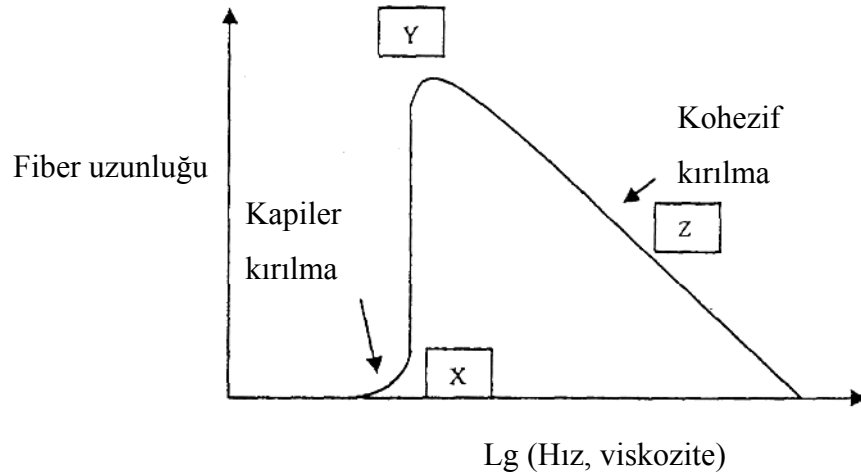
1.1.1 Çekme (Drawing)

Nanofiber çekme süreci boyunca sitrat molekülleri ile elde edilir. (Ondarcu ve Joachim 1998) Birkaç mikrometre büyüklüğünde bir mikro pipet mikro ayarlayıcı kullanılarak kontak çizgisi yakınındaki damlacığa daldırılır (Şekil 1.2). Daha sonra mikro pipet sıvıdan geri çekilir ve yaklaşık $1 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ lik bir hızla hareket eder. Sonuçta çekilmiş (uzatılmış) bir nanofiber elde edilir. Nanofiberlerin çekilmesi her bir damlacık üzerinde birkaç kez tekrarlanır.



Şekil 1.2 Çekme ile nanofiber elde etme

Damlacığın yüzeyindeki maddenin viskozitesi buharlaşma ile artar. Buharlaşmanın başlangıcı da Şekil 1.3 deki çizginin **x** parçasına uyar bu durumda Rayleig kararsızlığı yüzünden çekilen fiber kırılır. Buharlaşmanın 2. bölümü boyunca çizginin **y** bölümüne uyar. Nanofiberler başarılı bir şekilde çekilir. Damlacığın buharlaşmasının son bölümü **z** çizgisine uyar, çözelti damlacığın kenarında konsantre olmuştur ve kohezif bir davranışla kırılır. Bu yüzden bir fiberin çekilmesinde viskoz materyal gerekir. Öyle ki çekilme sürecinde gelişen gerilmelerin kohezif olarak yeterince desteklenmesi nedeni ile güçlü deformasyonlar olur. Bu nedenle fiberin çekilmesinde de viskoz materyaller gerekmektedir. Çekme sürecinde bir moleküler seviyelerin spinleri göz önüne alınmalıdır.



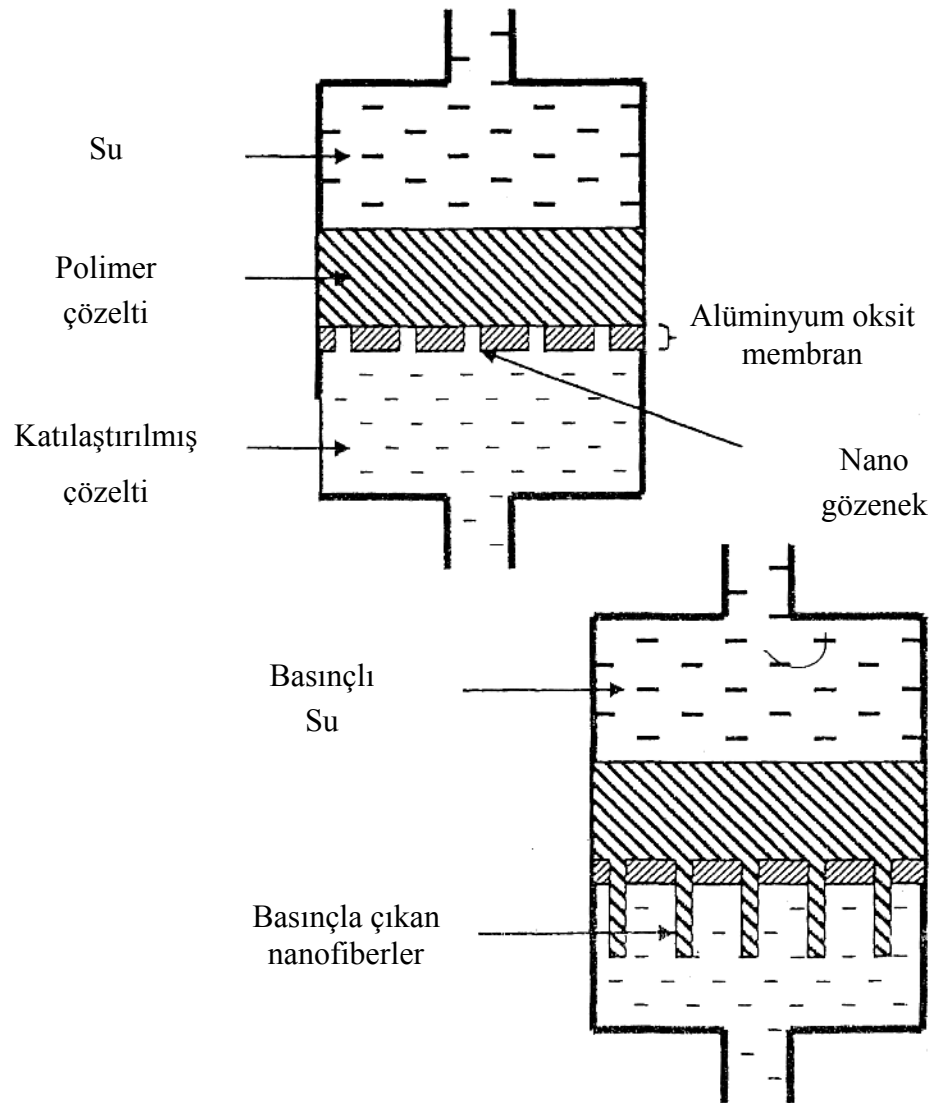
Şekil 1.3 Materyalin çekilme hızının ve viskozitesinin bir fonksiyonu olarak nanofiber çekilmesinin uzunluğunun şematik gösterimi

1.1.2 Kalıp ile sentezleme (Template sentez)

Bu yöntem istenen materyal veya yapının elde edilmesinde bir template veya mold kullanılmasını gerektirir (Şekil 1.4). Bu yüzden şekillendirme metodu ve DNA kopyalaması template temelli sentez olarak göz önüne alınabilir. Ferg ve arkadaşları (2002) tarafından oluşturulan nanofiberlerin durumu için template nano-scale

boyutlarında gözeneklerin kalınlıkları boyunca metal oksit bir membran kullanılmıştır.

Yüzey üzerine uygulanan basınçlı su polimerlerin membran gözeneklerinden geçmesini sağlar. Geçen fiberler katılaştırıcı çözeltiye temasa geçerler. Gözenek boyutlarında nanofiberler elde edilir.



Şekil 1.4 Kalıp ile nanofiber elde etme

1.1.3 Faz ayrışması (Phase separation)

Faz ayrışmasında bir polimer ilk olarak jelleşme olmadan önce bir çözücü ile karıştırılır. Bu sürecin ana mekanizması (bir isim önerisi olarak) fiziksel olarak birlikte olmamaları nedeni ile fazların ayrışmasıdır. Fazların biri (yani çözücü) daha sonra jel kıvamındaki fazdan uzaklaştırılır.

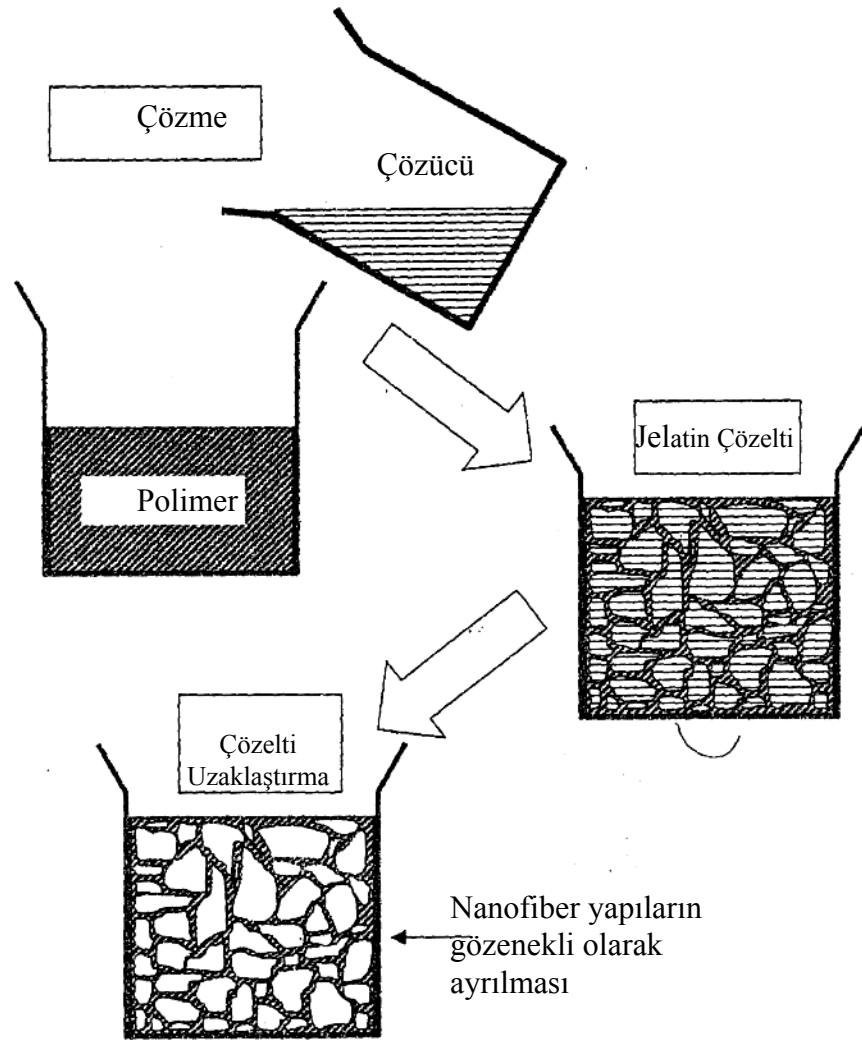
Poli (L-laktic) asit (PLLA) maddeleri ile nanofiberlerin üretilmesi için detaylar Ma ve Zheng (1999) tarafından tanımlanmıştır.

Bu yöntem 5 önemli adım içerir:

- a) Polimerlerin çözünmesi
- b) Jelleşme
- c) Çözücünün çıkarılması
- d) Dondurma
- e) Dondurma-Kurutma süreçleri aşağıda açıklanmıştır.

- a) Tetrahidrofuran (THF) gerekli konsantrasyon (%1 w/v - %15w/v) ile bir solüsyon yapmak için PLLA eklenir. Homojen solüsyon üretmek için 2 saat 60 °C de karıştırılır.
- b) 50 °C de çözeltinin 2 ml'si teflon şişeye dökülür daha sonra seçilen PLLA konsantrasyonu bazında (-18 °C ile -45 °C arasında) jelleşme sıcaklığı oluşturan bir buzdolabına konulur.
- c) Jel içeren şişe çözücünün değişmesine izin veren distile bir su içerisine daldırılır ve su iki gün boyunca günde 3 kez değiştirilir.
- d) Jel sudan uzaklaştırılır. Süzgeç kâğıdı ile kurulanır daha sonra -18 °C de dondurucuya konur 2 saat tutulur.

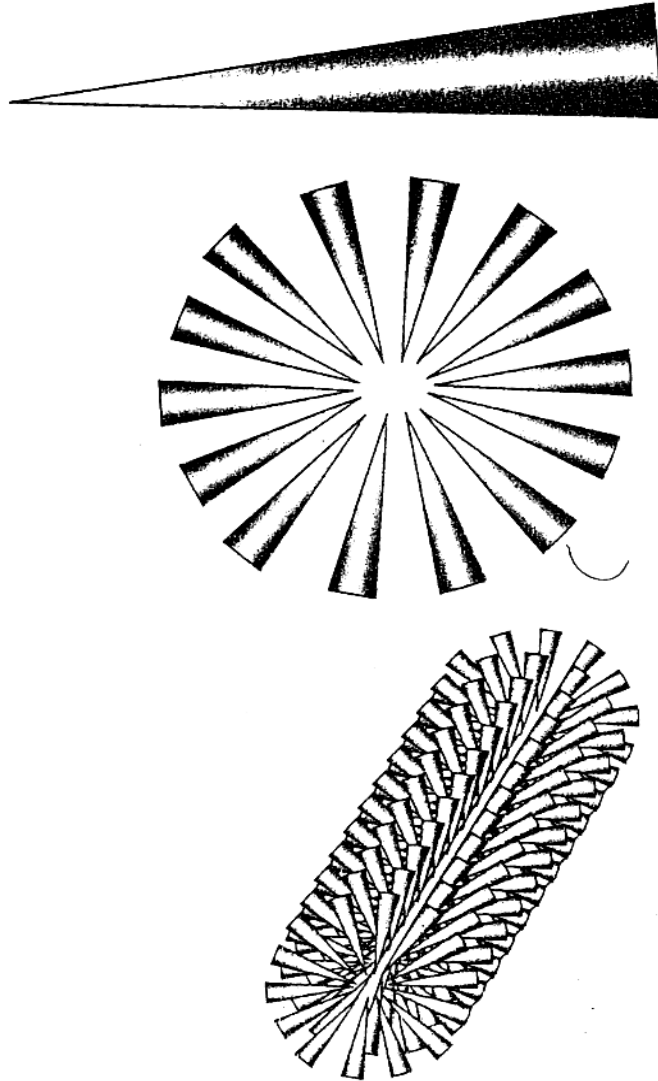
- e) Sonuç olarak donmuş jel dondurma kurutma aletine alınır ve 1 hafta boyunca 0,5 mm Hg vakum altında -55 °C dondurulup kurutulur.



Şekil 1.5 Faz ayrışımı ile nanofiber elde etme

1.1.4 Kendi kendine toplanma (Self-Assembly)

Genellikle nanofiberlerin kendiliğinden toplanması basit bloklar halinde küçük moleküllerin kullanılması ile nano-scale fiberlerin elde edilmesini ifade eder. Çeşitli teknikler Liu (1996,1999), Yan (2001), Moel (2002) ve Hartgerink (2001) tarafından rapor edilmiştir.



Şekil 1.6 Nanofiberlerin elde edilmesi için kendiliğinden toplanmanın basit bir gösterimi

Küçük bir molekülün (Şekil 1.6'nın üstü) aynı merkezli bir davranış göstererek düzenlenmesidir. Bağlar bu küçük moleküllerin aynı merkezli olarak düzenlenmesi ile oluşabilir (Şekil 1.6'nın ortası). Bunlar normal yüzeyinde yayılması üzerine bir nanofiberin boylamsal eksenini verir (Şekil 1.6'nın altı).

Genel bir kendi kendine toplanma için ana mekanizma, küçük birimleri birleştiren ve makro moleküler nanofiberlerin şekillenmeleri ile belirlenen moleküllerin küçük birimlerinin şekillenmelerini oluşturan iç moleküler kuvvetlerdir.

1.2 Elektrospınleme (Elektrospinnig)

1.2.1 Elektrospınleme yönteminin tarihçesi

Elektro üretim işlemi yeni bir teknoloji değildir. Bu işlem 1600'lü yıllarda, William Gilbert'in manyetizma üzerine çalışmalarını sürdürürken tesadüfî bir şekilde electro-manyetizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır. Çalışmasında bir su damlasını elektriksel olarak kuru bir yüzeyden belli bir mesafede, bir koni biçiminde çekildiğine işaret etmiştir. İşte bu elektro spray ve elektro üretim işleminin tarihinin başladığı noktadır.

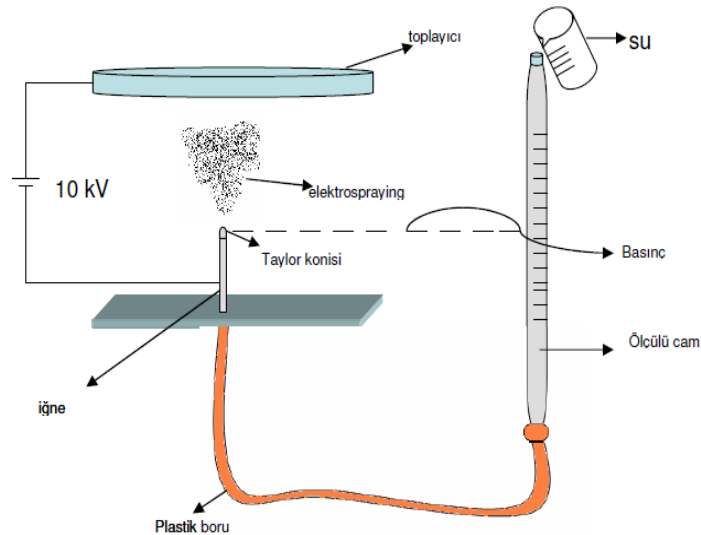
1882'de Lord Rayleigh, elektrik yüküne sahip damlaların elektro-üretim sırasında gösterdiği düzensiz hareketler üzerinde çalışmıştır. Rayleigh yalıtılmış bir yüklü damlacığın kararlılığı üzerine teorik bir çalışma yaptı ve yükün kararlılığını sağlayan yüzey geriliminin üstünde bir değer aldığı anda damlacığın kararsız bir hale geldiğini ve parçalanmanın gerçekleştiğini tahmin etmiştir. Elde ettiği sonuçlara göre; damla üzerine etkiyen iki kuvvetten biri elektrik kuvveti, diğeri ise elektrik kuvvetine tam zıt yönde damlayı etkileyen yüzey gerilimi kuvvetidir. Elektrik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti yendiği anda ise damla ince jetlere ayrılarak akmaya başlar. Aynı zamanda damlanın düze ucundan çıkması için gerekli maksimum yükü de hesaplamıştır. Bu olay için kritik nokta denklemini ise

$$q^2 = 64\pi^2\epsilon_0 \gamma a^3 \text{ olarak vermiştir.}$$

Burada; q : damla üzerindeki yük, ϵ^0 : serbest uzayın iletkenlik sabiti, γ : damlanın yüzey gerilimi, a : damlanın çapıdır.

1914 yılında Zeleny, damla ucundaki (meniscus) elektrik yükü yoğunluğunu basınçlı sıvı kolonunun yüksekliğine bakarak tespit etmiştir. Burada, elektrik yüklü damla ucunun elektrik alan sayesinde mekanik bir kuvvet uygulayarak sıvı kolonunu yükselteceği varsayılmıştır. Ayrıca, Zeleny damla ucunda meydana gelen deformasyonları da incelemiş ve 1915 yılında da damladan jete geçiş durumunu incelemiş ve Lord Rayleigh ile aynı sonuçları elde etmiştir. Düşük moleküler ağırlığa sahip bir sıvı kullanarak püskürme olayını (spray olgusu) fotoğraflarla desteklemiştir. Bu fotoğraflardan anlaşılan ise alkole göre daha yüksek bir yüzey gerilimine sahip olan suyun damladan jete geçiş konumuna gelebilmesi için alkole nazaran daha yüksek bir gerilime ihtiyaç duyduğudur. 1917 yılında ise Zeleny, ilk defa elektriklenmiş sıvı yüzeylerinin hızlı elektro-hidrodinamik çarpmasını gözlemlemiştir. Gözleminin sonucunda oluşan spreyn çözücünün yapısının, yüksek voltajın ve borunun ucundaki sıvı basıncının bir fonksiyonu olduğunu belirlemiştir.

Zeleny'nin çalışmış olduğu deney düzeneğinin bir benzeri Şekil 1.7 de gösterilmiştir.



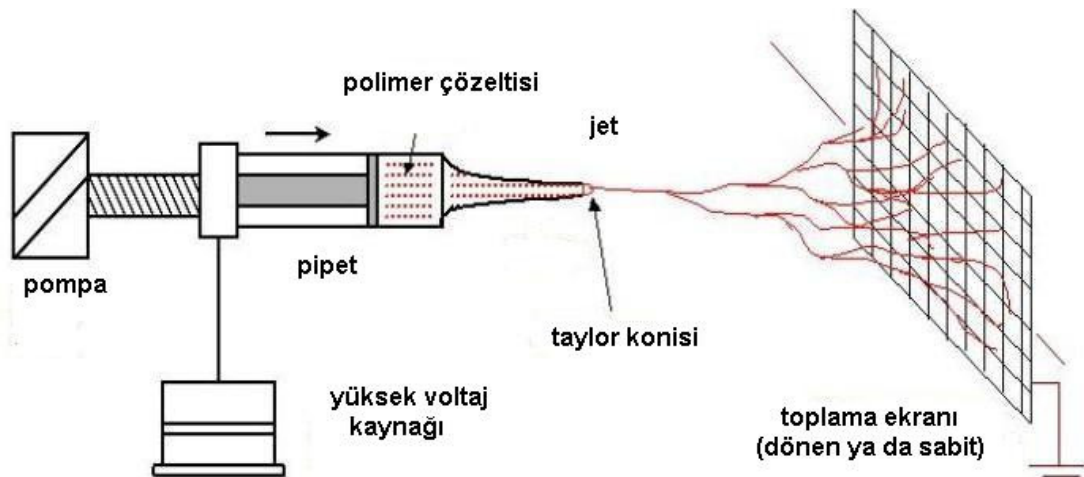
Şekil 1.7 Zeleny deney düzeneği

1.2.2 Elektrospindleme yöntemi ile nanolif üretimi

Nanoliflerin üretimi için birkaç farklı yöntem bulunmaktadır. Faz ayrışması, elektrospindleme ve çekme başlıcalarıdır. Bu yöntemler arasında elektrospindleme tekniği, son zamanlarda nano boyutta lif üretimi için en sık kullanılan yöntemdir. Elektrospindleme yöntemi ile üretilen nano boyuttaki liflerin çok iyi mekanik özelliklerinin yanı sıra, hacme göre alanları oldukça yüksek olmakta bu nedenle doku mühendisliği, sensörler, yüksek özellikte (yanmayan vb) tekstil kumaşlar, çok amaçlı filtreler, nanokompozit maddeler, kontrollü salınımlı ilaç üretimi gibi değişik alanlarda kullanılmaktadır.

Şekil 1.8 de görüldüğü gibi elektrospindleme sisteminin temelde 3 bileşeni vardır:

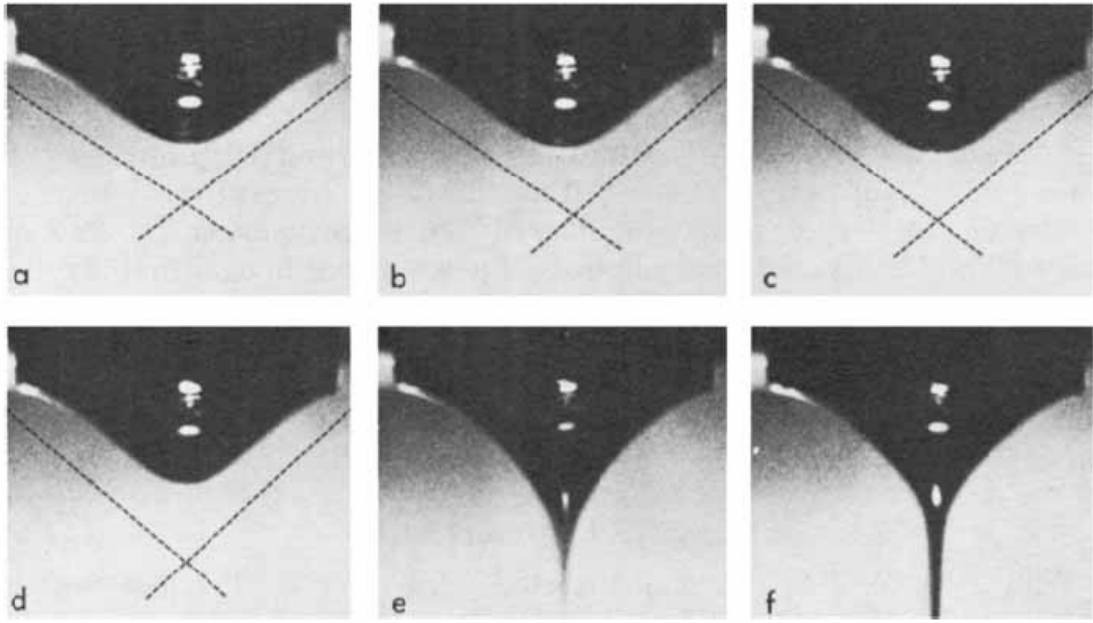
- (i) yüksek voltaj güç kaynağı,
- (ii) şırınga ve
- (iii) metal malzemeden yapılmış bir toplaç.



Şekil 1.8 Dozaj pompalı elektro-eğirme sistemi.

Şırınga içinde spinlenecek polimer çözeltisi vardır ve bu çözelti güç kaynağından gelen metal elektrot ile temas etmektedir. Metal toplaç ile şırınga arasına uygulanan yüksek voltaj kritik değere ulaştığında, tüpün ucunda asılı bir damlacık olarak duran çözelti, jet biçiminde ve elektriksel olarak yüklenmiş olarak toplaca doğru hareket etmeye başlar. Şekil 1.8 de tüpün ucunda elektriksel olarak yüklenmiş ve damlacığı dağıtmaya çalışan elektrostatik kuvvetlerle damlacığı bir arada tutmaya çalışan yüzey gerilim kuvvetlerinin denge hali görülmektedir. Bir süre sonra yüzey gerilim kuvvetleri yenebilecek voltaj gerilimi damlacık üzerine uygulandığında damlacık nanolifler şeklinde tüpün ucundan jet halinde şekilde görüldüğü gibi parçalanacaktır. Tüp ucundan çıkan jette elektrostatik itme kuvvetlerinden dolayı kıvrılma hareketi gözlenir. Bu jet, kıvrılma hareketinin ve jet içindeki çözücünün buharlaşmasıyla iyice incelik ve toplaçta nano boyutta rasgele olarak lifler halinde birikir.

Bu teknikte, polimer uygun bir çözücünde çözülür veya ısı ile eritilir, ucunda küçük bir delik bulunan cam bir pipetin veya şırınganın içine yerleştirilir. Daha sonra polimer çözeltisi/eriyiği ile pipetin açık ucunun karşısındaki bir toplayıcı levha arasına 50 kV'a kadar gerilim uygulanır. Besleyici üniteye bağlı iğnenin ucunda asılı durumda duran polimer damlası kritik bir voltaj değerine kadar, yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı, küresel bir biçimde bulunur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlası şekil değiştirerek koni biçimini alır. Bu koniye *Taylor konisi* denir. Şekil 1.9 da polimer damlasının artan voltaj etkisiyle yarı küresel damladan (a), Taylor konisine geçişi (b,c), Taylor konisindeki şekli (d) ve Taylor konisinden bir jet halinde çıkışı verilmiştir. Taylor'ın koni üzerine yaptığı çalışmada bulduğu kritik voltaj değerindeki yarı koni açısı 49.3° dir.



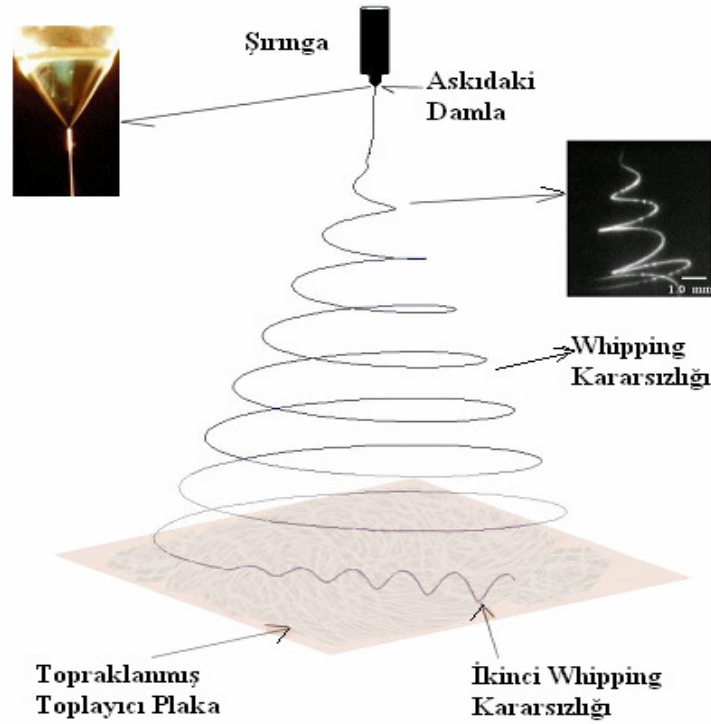
Şekil 1.9 Kılcal boru ucundaki damlanın ilerleyerek artan voltaj etkisiyle Taylor Konisi ve jet oluşumu (a) 110° (b) 107° (c) 104° (d) 100°

Polimer damlası Taylor konisi halini aldıktan sonra voltajdaki çok küçük bir artışla birlikte koni ucundan bir jet fışkırır. Jet toplayıcı levha ile metal iğne ucu arasında ilerlerken farklı yollar izler. Yüklenen jet Taylor konisinden çıktıktan sonra belli bir mesafede kararlı bir şekilde hareket eder. Daha sonra jette kararsızlık hali belirir. Kullanılan polimerin çözeltisi veya eriyiğinin özelliğine ve sistem değişkenlerine bağlı olarak değişebilen üç kararsızlık hali mevcuttur. Jet bu kararsızlık hallerinden sadece birini gösterebileceği gibi üç kararsızlık halini de gösterebilir. Bu kararsızlık halleri;

- (i) klasik Rayleigh kararsızlığı,
- (ii) Eksenel simetrik elektrik alan akımlanması,
- (iii) Whipping kararsızlığı olarak Shin ve arkadaşları tarafından açıklanmış ve matematiksel olarak modellenmiştir.

Elektro üretim işleminde en çok görünen kararsızlık hali whippingdir. Whipping oluşumunun nedeni, jet yüzeyindeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesi ile meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı jette merkezden radyal bir şekilde tork oluşmasıdır. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığında ise ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir. Bu küçük jetlerin oluşmasının nedeni

ise radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılması olarak izah edilmiştir. Jet yeterince inceldiğinde ve viskoelastik kuvvetler yeterince sönümlendiğinde yeni whipping kararsızlıkları oluşur. Bu kararsızlık haline ikinci whipping kararsızlığı denir. Bu olay Şekil 1.10 da gösterilmiştir.



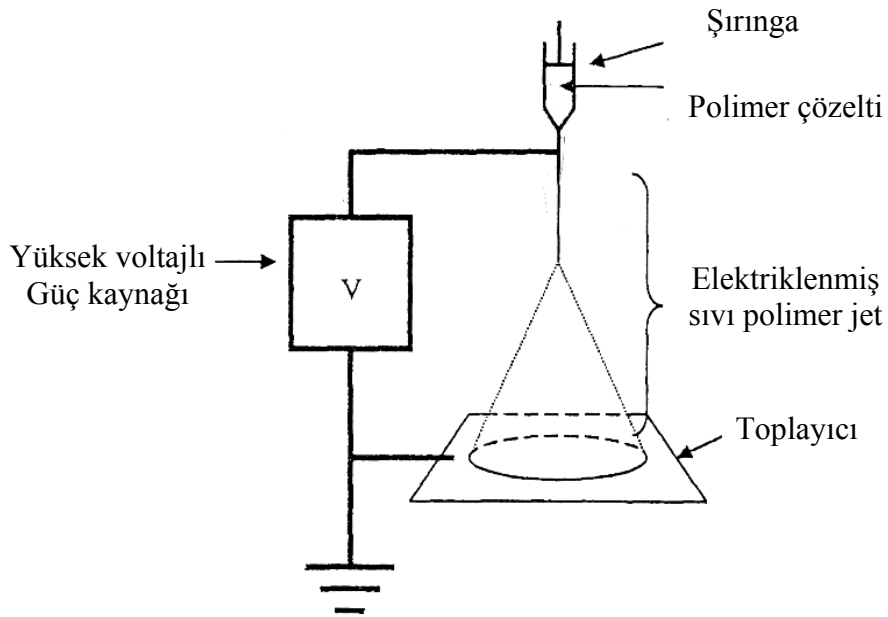
Şekil 1.10 Elektro üretimde Whipping Kararsızlığı ve Taylor Konisi

Elektrik alan içinde yüklenmiş polimer sıvı jetinin modellenmesi aşağıdaki bölümlerde detaylı bir şekilde anlatılmaktadır. Elektro üretim işlemini ilgilendiren iki kuvvet dengesi mevcuttur. İlki prosesin sürdürülmesi için gerekli olan kuvvet sistemi, ikincisi ise işlemin önünde engel teşkil eden kuvvet sistemidir. İlk kuvvet sistemi, damlanın kararlılığını bozarak damlanın deformasyona uğrayıp, damladan ince bir jet oluşmasına yardım eder. İkinci kuvvet sistemi ise sıvının uzayıp akmasına engel olarak damlayı sabitleme eğilimine sürükler.

Formhals (1934) tarafından patenti alınan bir süreçte deneysel kurulumunu da içeren elektrostatik güçler kullanılarak polimer tellerin üretilmesi için çerçeve verir. Bu yöntemle spin fiberler kullanıldığı zaman, süreç elektrospinleme olarak ifade edilir. Diğer bir deyişle, elektrospinleme polimer çözelti veya polimer erylğinin

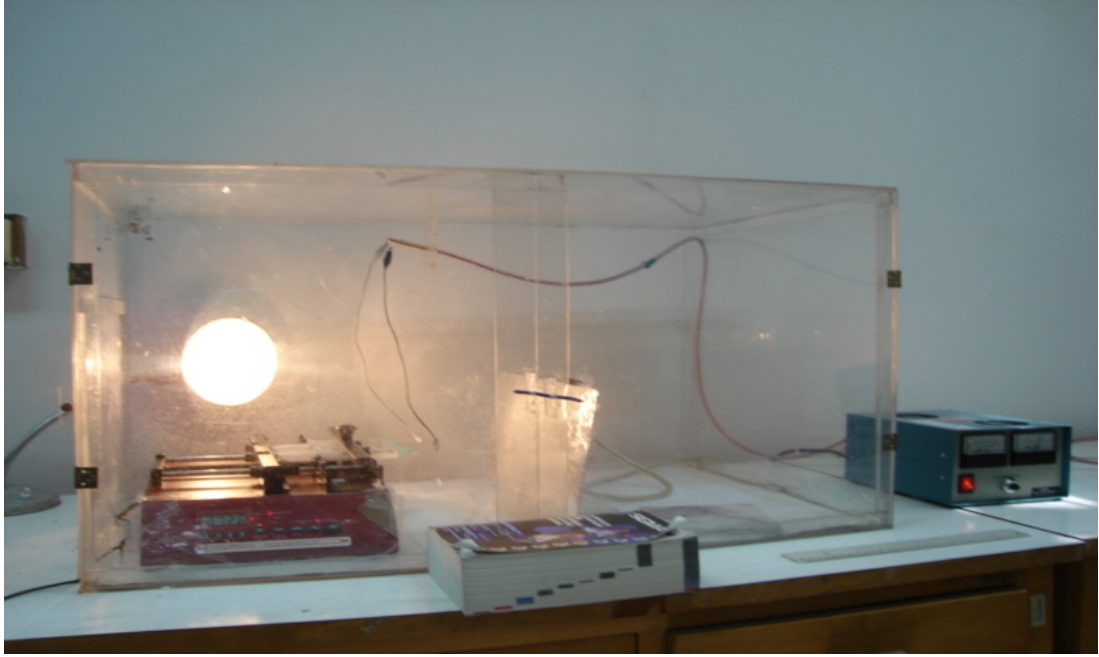
elektriksel olarak yüklenmiş bir jet boyunca nanofiber oluşturan bir süreçtir. Bu süreçleri araştıran birkaç araştırmacı şunlardır; Baumgarten (1971), Larrondo ve Manley (1981), Reneker ve Chun (1996), Fong ve Reneker (1999), Reneker (2000), Chen (2001), Huang (2003), Lim (2004), Yang (2005).

Basit bir formda elektrospinleme süreci polimer çözelti tutucu bir pipet (veya şırınga) 2 elektrot ve kilowatt mertebesinde bir DC voltaj sağlayıcısından oluşur. Basit bir gösterimi Şekil 1.11 de vardır.



Şekil 1.11 Elektrospinleme sürecinin şematik gösterimi

Pipetin ucunda oluşan polimer damlasından yüksek voltaj ile bir fiber çekilir. Çekilen fiber jet olarak anılır. Jet elektriksel olarak yüklüdür ve bu yük polimerden çıkan jet fiberlerin her zaman kıvrılmasına neden olur. Polimer fiber ilmekleri her zaman boyutları azalarak oluşur. Fiber hedef zemin üzerine (toplaca) kıvrılarak ağ şeklinde toplanır.



Şekil 1.12 Deneysel çalışmalarımızın elektrospin cihazı

Elektrospin tekniğine etki eden değişkenler

- Çözelti değişkenleri
 - Polimerin yapısı
 - Polimerin saf eriyik halde kullanılması
 - Polimerin molekül ağırlığı
 - Çözeltinin viskozitesi, iletkenliği, yüzey gerilimi, elastikliği, pH ı, konsantrasyonu
- İşlem değişkenleri:
 - Uygulanan voltaj
 - Akış hızı
 - Toplayıcı ile düze arasındaki mesafe

1.2.3 Elektrospınlemenin önemli özellikleri

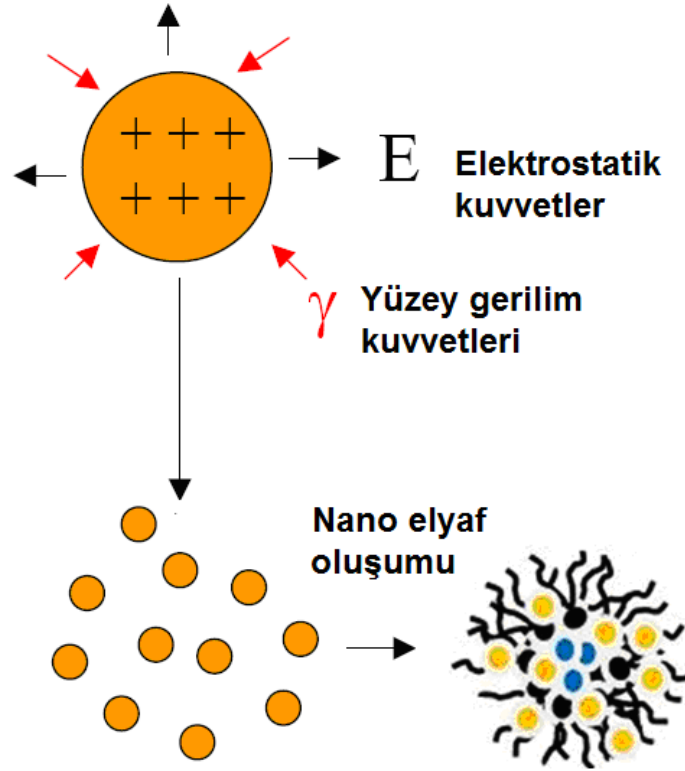
- Polimerin çözünmesi için uygun bir çözücü kullanılmalıdır. Çözücünün buhar basıncı fiberin hedefe ulaşma zamanının bütünlüğünü sağlayacak kadar hızda bir buharlaşmaya uygun olmalıdır. Yeterli hızda olmazsa fiber nano metre aralığına ulaşmadan hızlıca katılaşır.
- Çözücünün viskozitesi ve yüzey gerilimi jetin oluşmasına uygun olmalıdır. Viskozite ne çok düşük ne de çok yüksek olmalıdır. Pipetten ayrılacak polimer çözeltisine izin vermelidir.
- Yüksek voltaj güç kaynağı pipetten beslenen jetin polimer çözeltisinin şeklini viskozitesini ve yüzey gerilimini yenecek büyüklükte olmalı.
- Pipet ve tabla (toplayıcı) yüzeyi arasındaki boşluk elektrotlar arasında kıvılcım oluşturacak kadar küçük olmamalıdır. Fakat fiberlerin şekillenmesinde çözücünün buharlaşmasına yetecek kadar uzunlukta olması gerekmektedir.

Nanoteknoloji ile ilgili yayınlanan makaleler, ülkelerin ayırdıkları bütçeler, açılan araştırma merkezleri yakın gelecekte nanoteknolojiyi hayatın önemli safhalarına geçirecektir.

Nanoteknoloji ülkemizde yeni bir bilim dalı olmasına rağmen yakın zamanda açılan merkezler ile hızla gelişmektedir.

1.2.4 Fiber oluşumunda yüzey aktif madde

Yüzey aktif maddenin (AOT) V şeklinde yapısı sayesinde polimer çözeltisinin yüzey gerilimi oldukça azalmakta ve böylece çözelti daha akışkan ve kolaylıkla spinlenebilir hale dönüşmektedir. AOT bu özellikleri sayesinde Şekil 1.13 de görüldüğü gibi ters misel oluşumunu sağlar.



Şekil 1.13 Yüzey gerilim ve elektrostatik kuvvetler ve nanolif oluşumu

Şekil 1.13 de görüldüğü gibi eğer elektrostatik kuvvetler yüzey gerilim kuvvetlerinden fazla ise şırınga ucundaki damlacık nano boyutlarda binlerce damlacığa bölünürken oluşan lifler toplaçta toplanır ve örümcek ağı biçiminde bir örgü oluştururlar.

Voltajın kritik değere ulaşmasından hemen önce, yani elektriksel itme kuvvetleri yüzey gerilimini yenmeden az önce, damlacık ucunda koniye benzer bir şekil oluşur. Bu şekle “Taylor konisi” adı verilmektedir. Elektrospindle yöntemi ile 100 nm - 5 µm yarıçaplı lifler üretilmektedir. Bu yöntemle üretilen lifler klasik yöntemle üretilenlerden yüz kez daha küçük yarıçaplı olabilmektedir.

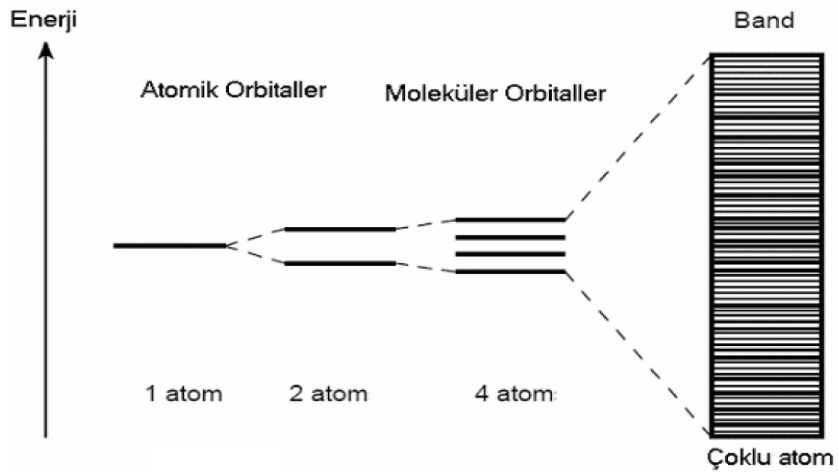
Önceleri bu çalışmada da kullanılan Şekil 1.12 de verilen düzenekte yüksek viskoziteli, yüzey gerilimli çok fazla olan polimerler elektrospindlelenememektedir. Çünkü çok yüksek gerilimlere (40 kV) çıkılsa bile bu voltaj seviyesi kapiler uçta duran damlacıklarda yüzey gerilimini yenememekte, yine polimerlerde uçucu olmayan çözücüler nedeniyle lif oluşmasına rağmen katılaşmamakta veya lifler üzerinde boncuk olarak tabir edilen damlacıklar oluşmaktadır. Bu güçlüğü

yenebilmek için literatürde damlaların rahatlıkla oluşması ve akışının sağlanması için vibrasyon teknolojisi kullanılmıştır. Elektrospinnlemede vibrasyon teknolojisinin yanı sıra özellikle uçuculuğu az olan polimerik çözeltiler için elektrospinnlenmiş lifler üzerine sıcak hava gönderen çok yeni bir sistemde kullanılmaya başlanmıştır. Bu son tasarımlarla polimerlerin daha kontrollü ortamda, daha düşük voltaj değerlerinde boncuklanma hataları olmadan lifleştirme (fiber) mümkün olmaktadır.

1.3 Süperiletkenlik

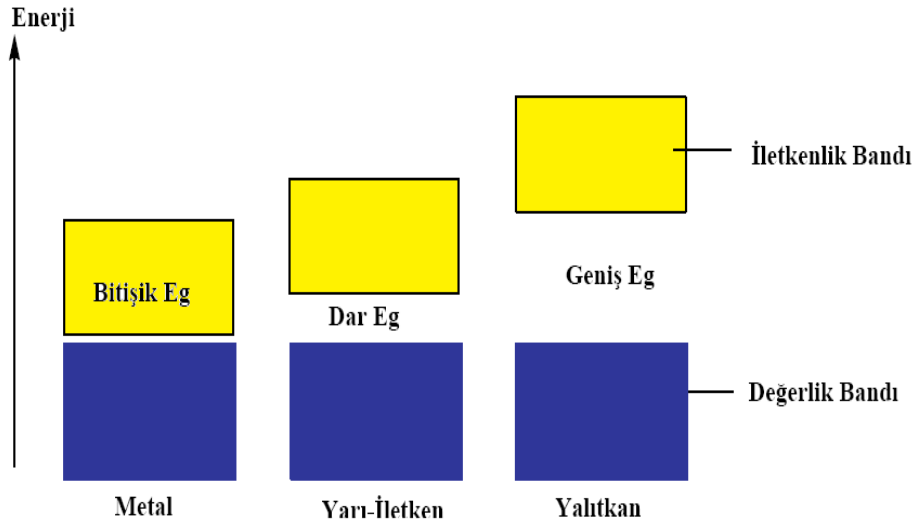
1.3.1 Maddenin elektriksel iletkenliği

Bir maddenin elektrik iletme kabiliyeti o maddenin elektronik yapısı ile ilgilidir. Elektronlar, bir molekülün veya atomun değerlik orbitalinde bir veya daha fazla boşluk var ise maddenin içinden hareket edebilirler. Bir metalde, molekülün veya komşu atomların atomik orbitalleri üst üste çakışmaktadır. Bu atomik orbitallerin çakışması ile moleküler orbital oluşmaktadır. Birçok moleküler orbitale sahip olan metaller geniş bir enerji dağılımına sahiptirler ve sürekli görünümde enerji bandı oluşturmaktadırlar.



Şekil 1.14 Atom sayısı ile orbitallerin artışı

Şekil 1.14 de gösterildiği gibi bir molekülde atom sayısı arttıkça orbitallerin sayısı da artar ve buna bağlı olarak band aralığı azalır. Bu artış sürekli görünümünde bir enerji bandı oluşturmaktadır. Atomik orbitallerin bileşimi ile oluşan moleküler orbitaller bağlayıcı ve anti bağlayıcılardır. Elektronlar anti bağlayıcı moleküler orbitallere nazaran bağlayıcı moleküler orbitallerin bölgelerinde kalma olasılığı daha yüksektir. Bu nedenle bağlayıcı moleküler orbitallerdeki elektronlar düşük enerjilidir ve bu elektronların anti bağlayıcı orbitallere geçmesi için enerji gereklidir. En yüksek dolu moleküler orbital (EYMO) (Highest occupied molecular orbitals) değerlik bandıdır ve en düşük boş moleküler orbital (EDMO) ise (yörünge) (lowest unoccupied molecular orbitals) iletkenlik bandıdır. EYMO ve EDMO enerji seviyeleri arasındaki mesafeye band aralığı, Eg (band gap) denir. Bir materyaldeki iletkenlik, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında elektronların serbest olarak geçmesi ile meydana gelir. Sonuç olarak bir materyaldeki iletkenlik, band seviyesine bağlı bir parametredir



Şekil 1.15 İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerde band aralığı

İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerde band aralığı Şekil 1.15’de verilmektedir. Metallerin iyi birer elektrik iletkeni olmalarına karşılık yarı iletkenlerin düşük iletkenlik göstermeleri ve yalıtkanların ise iletkenlik göstermemeleri band kuramına dayanarak açıklanabilir. Metallerin değerlik bandı ve

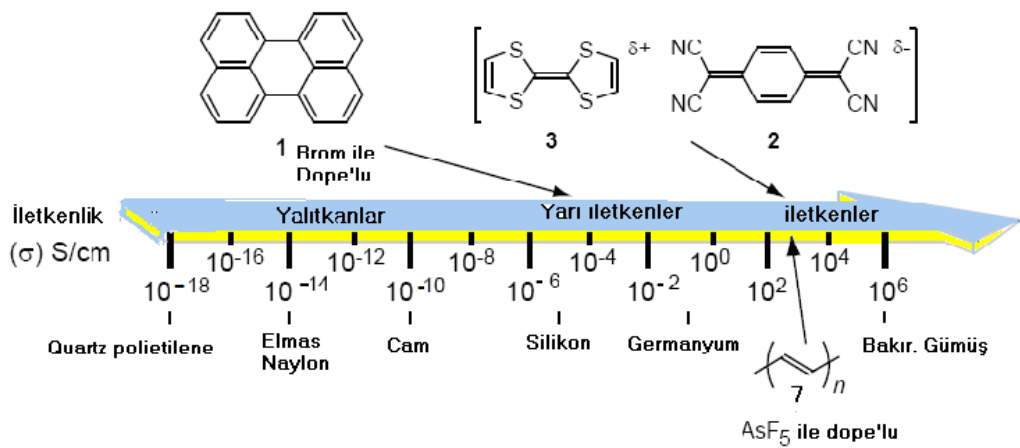
Siemens/cm dır (S/cm). Bir maddenin iletkenliği (σ) maddenin yük taşıyıcılarının sayısı (n), yük taşıyıcıları (e) ve yüklerin kolay hareket yeteneğine (μ) bağlıdır.

İletkenlik aynı zamanda sıcaklığa da bağlıdır. Metalik materyallerde sıcaklığın düşürülmesi ile iletkenlik artar, sıcaklığın arttırılması ile iletkenlik azalır. İletkenliğin azalmasının en önemli nedeni artan sıcaklık kristalik örgü yapının bozulmasına neden olduğundan elektronların hareketi engellenmektedir. Diğer önemli bir neden ise rastgele hareket eden elektronlar enerjilerinin arttırılması ile belirli bir doğrultuda yönlendirilmeleri zorlaşmaktadır. Diğer bir ifade ile elektronun metal içinde bir uçtan diğer bir uca iletilememesidir.

İletkenlik değerleri 10^{-18} ile 10^{-10} S/cm aralığında olan bileşikler yalıtkan materyallerdir. Plastik, selüloz benzeri organik bileşikler bu sınıfa girmektedir. Yarı iletken materyallerin iletkenlikleri ise 10^{-3} ile 10^0 S/cm aralığındadır. Silikon ve germanyum gibi materyallerde bu sınıfa örnektir.

Periyodik çizelgenin (Şekil 1.16) IIIA- IVA geçiş grubu elementleri ve bunlardan oluşan inorganik bileşikler, elektronik alanlarda iletken materyal olarak kullanılmaktadır. Metalik iletken aralığı 10^2 ile 10^6 S/cm aralığında değişmektedir. Bu sınıfa giren bakır ve gümüş gibi metalik iletkenler oda sıcaklığında 10^6 S/cm değerine yakın bir iletkenlik değerine sahiptir.

Bazı materyallerin iletkenlik seviyeleri Şekil 1.15 de gösterilmiştir.



Şekil 1.17 Bazı metal ve organik maddelerin iletkenlik seviyeleri

1.3.2 Süperiletkenliğin tarihsel gelişimi

H. Kammerlingh Onnes 1908 yılında helyum gazını sıvılaştırarak düşük sıcaklıklarda çalışma imkânı bulmuştur. 1911 yılında Onnes cıvanın elektriksel öz direncinin sıcaklığa bağımlılığını incelerken 4,19 K’de örneğin direncinin aniden sıfıra düştüğünü ve bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda bu şekilde kaldığını buldu. En önemlisi, sıcaklık azaldığında direncin dereceli olarak değil de aniden yok olmasıdır. Açıkça bellidir ki, örnek henüz bilinmeyen bir değişime uğramıştır ve sadece elektriksel direnci sıfır olarak karakterize edilmektedir. Bu olay “süperiletkenlik” olarak adlandırılmaktadır. Bu normal durumdan süperiletken duruma geçiş sıcaklığına da kritik sıcaklık denir ve T_c olarak gösterilir.

Cıvada süperiletkenliğin keşfinden hemen sonra kurşun ve kalay metallerinin de benzer özelliklere sahip olduğu bulundu. Elementler arasında en yüksek geçiş sıcaklığına Nb (9,3 K) sahiptir. Diğer birçok manyetik olmayan metal ve alaşımlar da süperiletken özellik göstermektedir. 1986 yılında yüksek sıcaklık süperiletkenleri keşfedilmeden önce en yüksek geçiş sıcaklığı 23,2 K ile Nb_3Ge bileşiğine aittir.

Sıvı azot sıcaklığının (77 K) üzerinde ve oda sıcaklığına yakın kritik sıcaklığa sahip süperiletken hazırlama çalışmaları metallerde ve metal alaşımlarında bir sonuca ulaşmamıştır. Ancak metaller haricindeki malzemelerde başlangıçta çok düşük olan kritik sıcaklık, 1986’da, IBM Laboratuvarında, G. Bednorz ve A. Muller tarafından hazırlanan $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ seramiğinde 30 K’de süperiletkenliğin gözlenmesi yeni bir çığır açmıştır. Bu çalışmanın ardından “bakır oksit seramikler” veya “yüksek kritik sıcaklık süperiletkenler” adı verilen bu grupta önce Ba yerine Sr ve Ca katkılıyarak $La_{2-x}Sr_xCaCuO_4$ ile 60 K’e ulaşıldı. Daha sonraki çalışmalarda $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) ile 92 K, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (BSCCO) ile 110 K, $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (TBCCO) ile 125 K, $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ ile 132 K kritik sıcaklıklarına ulaşıldı.

Süperiletkenlik ilk olarak 1911 yılında Hollandalı fizikçi Heike Kamerlingh Onnes tarafından civayı mutlak sıfır (0 K) civarında tutulduğu zaman elektrik akımına direnç göstermediğini gözlemesiyle keşfedilmiştir. Onnes 0 K sıcaklığına ulaşmak için, cıva çubuğunu sıvılaştırmış helyum içine sokmuş ve 4.2 K (-268,8 °C)’de cıvanın süperiletken duruma geçtiğini gözlemiştir.

Helyum mutlak sıfır civarında sıvılaştığından bu araştırmalar için çok uygundu. Sakıncaları ise çok pahalı olması ve iyi yalıtılmış bir kapta sıkıca kapatılmadığı takdirde hızlı ısınması ve buharlaşmasıdır. Ayrıca helyumun sıvılaştırılması pahalı ve büyük miktarda enerji gerektiren bir işlemdir. Bütün bu sakıncalar süperiletkenlik konusundaki çalışmaları sınırlamıştır, çünkü başlangıçta süperiletkenliğe ulaşmak için tek yol önce belirli metalleri ve daha sonra belirli bazı metal alaşımlarını sıvı helyum banyosuna sokmak idi. Bunun sonucu olarak süpekiletkenliğin pratikte kullanımı, uzun yıllar boyunca, bilinen süperiletkenler ile yapılan elektromıknatıslar ve bunların yarattığı şiddetli magnetik alanlarla çalışan birkaç cihaz ile sınırlı kalmıştır.

Süperiletkenlik olayı pratikte defalarca gözlenmesine rağmen teorisinin geliştirilmesi hep geri kalmıştır ilk olarak 1935’de London kardeşler, 1950 WL.Ginsburg ve LD. Landan tarafından süperiletkenlik için başarılı modellemeler yapılmış olmasına rağmen ilk esaslı teori 1957 yılında John Bardeen, Leon Cooper ve J.Robert Schrieffer tarafından önerilmiştir ve kurucularının soyadlarının baş harflerinin bir araya getirilmesiyle BCS kuramı olarak anılmaktadır. Bu kuramları ile 1972 Nobel Fizik Ödülünü almışlardır.

BCS kuramının esası, süperiletkenlerde yük taşıyıcılarının Cooper Çiftleri olarak bilinen zıt momentumlu elektron çiftleri oluşturmaya dayanmaktadır.

Normal iletkenlerin atomik yapıları incelendiğinde bunların dış kabuklarında belli sayıda delik ve elektronların bulunduğu görülür, öyle ki dış kabuktaki elektronların kabuğa bağlılığı iç kabuktakiler kadar sıkı değildir. Bu nedenle, iletken bir gerilim uygulandığında, dış kabuktaki elektronlar, diğer atomlardaki boş deliklere doğru hareket eder. İşte bu hareket esnasında, bazı elektronlar diğer elektronlarla çarpışarak enerjilerini ısıya dönüştürürler. Bilindiği gibi bu olay “elektiriksel direnç” olarak adlandırılır. Süperiletkenler göz önüne alındığında bunlarda hareketli elektronlar tek hareket etmezler, 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 fizikçilerin “foton” diye

adlandırdıkları kafes titreşimleri bilgiyi bir elektrondan diğerine iletmektedir. Oluşan Cooper çiftinin elektronları arasındaki bağlantı, birbirinden uzakta olsalar bile, o kadar sağlamdır ki, tek başlarına kafes atomlarına çarpmaya yeterli bir enerjileri kalmaz ve elektron çiftleri çarpmadan kafesten sızarlar. Ayrıca herhangi bir elektron çifti bozulsaydı, bunlar hemen birleşerek eski konumlarına dönebilmektedirler. Bir süperiletkenin akıma karşı direnç gösterememesinin sebebi budur.

Ancak sıcaklık oda sıcaklığına yükseldiğinde elektronlar arası çekim kuvvetinin çok küçük değerlere düşmesi sebebiyle normal iletkenlerde elektron çiftleri oluşmamaktadır. Bu kuram mutlak sıfır civarındaki süperiletkenliği açıklamada oldukça başarılı olmuştur ki Bordeen'e göre yaklaşık 40 K'e kadar olan sıcaklıktaki süperiletkenlik durumlarını da açıklayabilmektedir.

Süperiletkenlik konusundaki çalışmalar hızla devam ederken ortaya çıkan bir özellik çalışmaların bir süre aksamasına yol açmıştır. Bu özellik, ilk metal üstün iletkenlerinden olan kurşun, kalay, civa gibi metallerin, büyük magnetik alanlar üretmek amacıyla içlerinden gerekli akımlar geçirildiğinde süperiletkenliklerini kaybetmeleri ve normal iletken durumuna geçmeleridir. Bu engeli aşmak için bilim adamları alaşımlara yönelmiştir ve bu çalışmaların sonucu olarak 1950'lerde yüksek magnetik alanlarda süperiletkenlik özelliğini yitirmeyen Niobyum-kalay (Nb_3Sn) ve Niobyum-titanyum ($NbTi$) gibi alaşımlar bulunmuştur. Özellikle J. Künzler 1960'larda (Nb_3Sn) alaşımının tel haline getirilebileceğini bularak, elektrik makinalarında süperiletkenliğin kullanılmasına öncülük etmiştir. Bu alaşım $20 \cdot 10^5$ Gauss'luk magnetik alanlarda süperiletkenliğini sürdürebilmektedir. Alaşımlar içinde kritik sıcaklığın en yüksek olanı 1973'te bulunan Nb_3Ge (Niobyum-Germanyum) alaşımıdır ve bu alaşım $T_c=23$ K de süperiletken hale geçebilmektedir.

Düşük maliyetli süperiletkenlik umudu 1980'lerde iki önemli buluşla başlamıştır. 1983'te IBM'in Zürih Araştırma Laboratuvarı fizikçilerinden Karl Alex Müller metal alaşımlarını bir yana bırakıp, seramikler olarak bilinen metal oksitleri incelemeye başlamıştır. K.A. Müller ve Johannes George Bednorz, üç yıl boyunca içindeki elementlerin çeşitlerini ve miktarlarını değiştirerek birçok metalin oksitlerini inceledi, ancak kritik sıcaklığa yükseltemediler. Sonunda 1985'te Baryum-Lantan-

Bakır-Oksijen (Ba-La-Cu-O) bileşiğinde 35 K de süperiletkenlik gözlediler. Daha sonra Bell laboratuvarlarından Bertam Botlogg ve Robert Cava 38 K de süperiletken olan benzer bir bileşik elde ettiler. Bu arada Houston Laboratuvarı araştırma grubu başkanı olan Paul C.W. Chuve grubu malzemeleri yüksek basınç altında denemeyi düşünmüşlerdi. Bu yolla atmosfer basıncını 10.000 katından 12.000 katına çıkıldığında 52 K'e kadar süperiletken olan benzer bir bileşik buldular. Daha sonra Chu ve grubu IBM bileşiğinin nadir toprak elementi olarak lantanı incelediler. Chu'nun eski öğrencisi olan Maw-Kuen lantanı, diğer bir nadir toprak elementi olan yitriyum ile değiştirdi. Bunun sonucunda da Wu ve arkadaşları (Y-Ba-Cu-O) bileşiğinin 93 K de süperiletken olduğunu gözlediler. Kısa bir süre sonra tekrarlanan deneyde 98 K de süperiletken hale geldiğini gözlemlediler.

Elde edilen bu sıcaklıkların oda sıcaklığına henüz çok uzak olmasına rağmen, bu sıcaklıklara ulaşmanın sağladığı en önemli üstünlük, bu düşük sıcaklıkları elde etmek için sıvı helyum yerine sıvı azot kullanılmasıdır. Sıvı azotun üstünlüğü 77 K de elde edilmesi ve hem çok ucuz, hem de adi termos şişesinde saklayabilecek kadar uzun ömürlü olmasıdır.

Sıcaklık 100 K in üzerinde birer ikişer arttırılırken ABD'de iki ayrı grup 200 K in üzerinde süperiletken geliştirdiklerini açıkladılar. Wayne State Üniversitesinde Chen, Wenger ve Logothetis 240 K de süperiletken özelliklerini bildirmişlerdir. Bileşiklerine tam olarak açıklamayan Wayne State grubu, süperiletkenin Y-Ba-Cu-O ailesinden, daha önce 90 K kritik sıcaklığının gözlemlendiği bir oksit Seramik olduğunu belirtmekle yetindiler.

Öte yandan, Houston'da 93 K ile ilk yüksek-sıcaklık bileşiğini bulan Chu ve ekibi 225 K de süperiletkenliğe geçen yeni bir bileşik geliştirdiklerini açıkladılar. 225 K (-49 °C) henüz oda sıcaklığına çok uzaktı, ancak dünya üzerinde kaydedilen en düşük sıcaklıktan da oldukça yüksekti. Tokyo Üniversitesindeki grubun lideri Tonako yitriyum yerine erbiyum ya da holmiyum gibi toprak elementlerinin kullanılmasıyla daha yüksek kritik akımlara sahip seramiklerin elde edileceği görüşünde idi.

Buraya kadar yapılan incelemelerde metal oksitlerin (seramiklerin) süperiletken olabildiklerinin anlaşılmasıyla araştırmaların çok hızlandığı görülmektedir. Çünkü böylelikle sıvı azotun kullanılma olasılığı sağlanmış ve bu da büyük kolaylık sağlamıştır. Seramiklerin diğer bir üstünlüğü, şiddetli magnetik alanlara dayanabilmeleridir.

Seramiklerin bu üstünlüklerinin yanısıra iki önemli sakıncası:

- 1) Akım taşıma kapasitelerinin çok düşük olması
- 2) Kırılgan olmaları

Bilim adamları bu sakıncaları gidermek için çeşitli yöntemler geliştirmektedirler. Iowa'da, Ames Laboratuvarındaki araştırmacılar, yeni süperiletken bileşiklerinden birine bakır ve diğer iletken malzemelerle karıştırdılar ve tel şekline soktular. Toshiba firması bu arada ilk kabloyu ürettiğini duyurdu. Y-Ba-Cu-O bileşiğinden geliştirilen karbon 94 K de sıfır dirence ulaşıyordu. 0,6 mm çaplı çubuklar şeklinde üretilenlerin kritik sıcaklığı 87 K di. ABD'de Argonne Ulusal Laboratuvarında 0,2 mm çaplı teller üretmiştir. Bu tellerin yüksek alan mıknatısları için uygulama olanağı vardı ancak süperiletkenliğin kaybolduğu düşük akımlarda oldukça kullanışsızdı. Akım yoğunluğu sınırı, Toshiba firması için $6 A/cm^2$, Argonne'da üretilen için ise $5 A/cm^2$ idi, bu yoğunluk pratik kullanım için yeterli değildi. Bu arada Yorktown'daki IBM laboratuvarı, Y-Ba-Cu-O bileşiği kullanarak 400 nanometre kalınlığında kullanıldığında süperiletken film ürettiğini duyurdu. Bu yüksek akım taşıma kapasiteli tek kristalli ince filmlerin akımın kristal içinde belli bir yönde diğer yöndekilerden daha iyi taşınması özelliğine sahip olduğunun anlaşılması ile bilim adamları bu filmlerin sıvı azot sıcaklığına kadar soğutarak $100.000 A/cm^2$ lik akım yoğunluğuna ulaştılar. Bu süperiletken filmler, sıvı helyum sıcaklığına kadar soğutulduğu zaman 5 milyon A/cm^2 akımını ilettiler. Japon elektronik Teknolojisi Genel Araştırma Enstitüsü, 300 K de süperiletkenliğe ulaştığını bildiriyor, ayrıca Sumitomo Elektrik, Hoston Üniversitesi ve Yeni Delhi Ulusal Fizik Laboratuvarlarının üçü de $0 ^\circ C$ 'nin üzerinde süperiletkenliğe ulaştıklarını iddia ediyorlar.

Bugünün yüksek-sıcaklık süperiletkenleri laboratuvarların dışına ve satış alanlarına taşındı. Bizmut temelli bileşikler, elektrik güç kullanımı için gerekli süperiletken tel ve bobinlerde uygulanmıştır. Talyum ve yitrium temelli bileşikler elektronik cihazlarda kullanılan ince tel olarak oluşturulmuşlardır ve süperiletkenlik 21. yüzyıla taşındığında elektrik üretilmesi, dağıtılması ve kullanılması yoluyla, motorlar generatörleri, hata-akım sınırlayıcılar, enerji depo sistemleri ve güç kabloları sonsuza dek değişmeye umut vericidir.

Çizelge 1.4 Süperiletkenliğin tarihsel süreci

1911	1933	1957	1986	1987
H.Kamerlingh Onnes (1913'TE Nobel Ödülü) tarafından süperiletkenlik olarak adlandırılan fiziksel özelliğin keşfi	W.Meissner ve R.Ochsenfeld tarafından süperiletkenlerde kusursuz diamagnetizmanın keşfi	J.Bardee, L.N.Cooper ve J.R. Schrieffer (1972'de Nobel ödülü) tarafından süperiletkenliğin ilk fenomen tanımını gelişmesi	K.A.Muller ve J.G.Bednorz (1987'de Nobel ödülü) tarafından yüksek sıcaklıklarda süperiletken olan yeni bir sınıf maddenin keşfi	P.Chu ve M.Kuev Wu tarafından 1-2-3 bileşikleri olarak bildirilen yeni bir seramik bileşimi YBs2Cu3O7- keşfi. Soğutma sıcaklığı 4K'den 77K

1.3.3 Süperiletkenliğin tanımı

Süperiletkenlik, belirli maddelerin doğru akımı hiçbir direnç ve kayıpsız iletmek için aşırı düşük sıcaklıklara soğutulduklarında, bu maddelerin gösterdikleri özellikleridir. Başka bir deyişle sıcaklığın belirli bir değerin altına düşürüldüğü zaman doğru akım ile elektriksel dirençleri sıfır olan malzemelere *süperiletken* denir.

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

Yüzlerce malzemenin çok düşük sıcaklıklarda süperiletkene dönüştüğü bilinmektedir. Hepsi metal olan 27 kimyasal element, atmosfer basıncında, kendi kristal-grafik formlarında süperiletkenlerdir. Bunlar arasında yaygın olarak bilinenler alüminyum, kalay, kurşun, civa, renyum, lantan ve proktantinyum yer alır. Bunlara ilave olarak metal, yarıiletken olan 11 kimyasal element düşük ısı ve yüksek basınç altında süperiletkendir. Uranyum, seryum, silikon ve selenyum bunlar arasında sayabiliriz. Bizmut kendi kristal-grafik formunda süperiletken olmamasına rağmen, çok düşük sıcaklıklarda düzenli duruma geçerek süperiletken haline gelebilir. Krom, manganez, demir, kobalt ve nikel gibi magnetik elementlerin hiçbirinde süperiletkenlik görülmez.

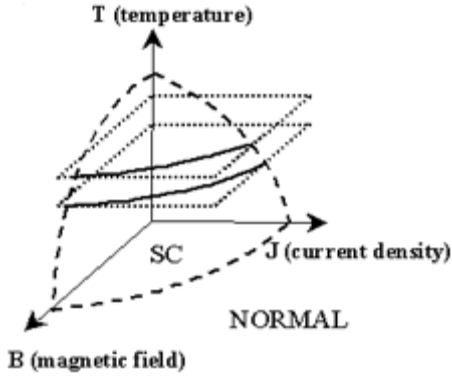
Bilinen süperiletkenlerin birçoğu alaşım veya bileşiktir. Kendisini oluşturan kimyasal elementler süperiletken olmasa bile bir bileşiğin süperiletken olması mümkündür. Örnek olarak gümüş-florid (Ag_2F) ve bir karbon-potasyum bileşiği (CaK) verilebilir. Kalay-Tellrid ($SnTe$) gibi bazı yarı iletken bileşikler uygun bir şekilde yabancı atomlarla yüklenirse süperiletken olabilirler.

Süperiletkenliğin iki belirleyici özelliği vardır. Maddenin içindeki elektrik akışı, maddenin yapısını oluşturan iyon örgüleriyle çarpışması sonucu engellenir.

Buna maddenin direnci adı verilir. Böyle bir madde süperiletken duruma geldiğinde, bu direnç sıfıra iner. Süperiletken durumda maddenin örgüsü, elektronları engellemek yerine, onların hareketine destek olur. Bunun uygulamadaki anlamı süperiletken bir devrede elektrik akımının ilke olarak kayıpsız akacağıdır.

Süperiletkenlerin sıfır direnç göstermelerinin yanı sıra yakınlarında bulunan herhangi bir manyetik alanı dışlamaları da ayırtedici bir özellikleridir. Örneğin bir mıknatıs kritik sıcaklığın (süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı) altında bulunan bir süperiletkeni sanki ters kutuplu bir mıknatısmış gibi iter. Ancak kritik sıcaklığının üstünde aynı süperiletken madde herhangi (mıknatıs olmayan) bir iletken gibi davranır. Yani mıknatısın süperiletken üzerinde bir etkisi gözükmez.

Elektrik iletimiyle ilgili tüm uygulamalar için idealdirler. Bunun yanı sıra süperiletkenler büyük miktarda akımda taşıyabilirler. Küçük süperiletken bobinli mıknatıslar çok fazla enerji tüketmeden güçlü manyetik alanlar yaratabilirler. Bu gibi mıknatıslar, manyetik alan sayesinde havada giden trenlerin yapımını sağlayabilirler, hızlandırıcı tünellerde ve nükleer manyetik rezonans tarayıcılarında parçacık saptırıcısı olarak kullanılabilirler. Ayrıca elektrik üretiminde kullanılan senkron jeneratörlerde kullanımıyla üretimde verimin artmasına, boyutların küçülmesine neden olurlar.



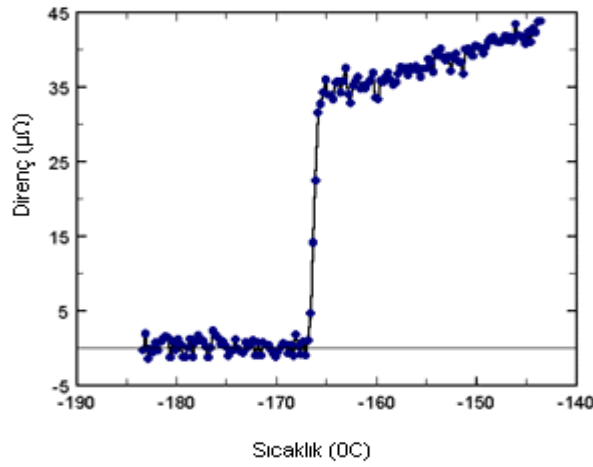
Süperiletkenlik sadece kritik sıcaklık, kritik akım ve kritik magnetik alanda mevcut olur.

Şekil 1.18 Süperiletkenlik alanı

Bir süperiletken düşük sıcaklıklara soğutulduğunda iki farklı özellik gösterir; elektrik akımlarına hiçbir dirençleri yoktur, manyetik alanları hariç tutarlar.

1.3.4 Sıfır rezistans

Şekil 1.19 bir süperiletken için tipik bir öz direnç şeklini gösterir. Yüksek sıcaklıklarda, sıcaklık soğudukça öz direnç yavaş yavaş düşer. Daha sonra aniden, kritik sıcaklık (T_c) olarak adlandırılan bir sıcaklıkta, bir anda hemen hemen sıfıra düşer. T_c 'nin altında süperiletkendir ve akımlar üzerinden dirençsiz geçer.



Şekil 1.19 Süperiletkenin kritik sıcaklığı T_c

1.3.5 Yüksek sıcaklık süperiletkenleri (HTS)

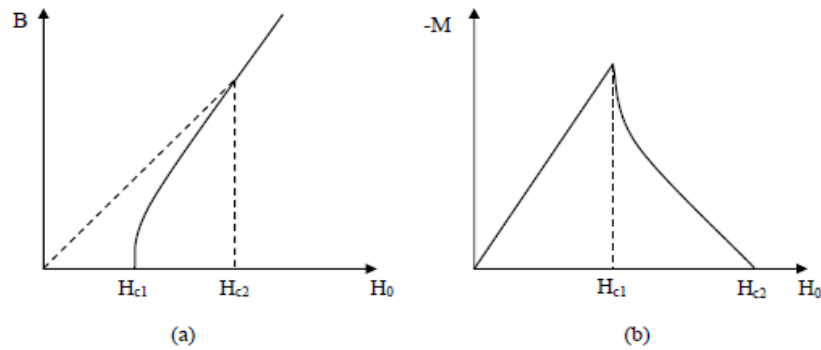
Metalik süperiletkenler bu yüzyılın ilk bölümlerinde keşfedildi ancak yararlı teller 1950 ve 60'lara kadar yapılamadı. Bugün bakır temelli olanlarda en çok kullanılan süperiletken teller NbTi ve Nb₃Sn'den yapılmıştır. Bu maddeler düşük sıcaklık süperiletkenleri (LTS) olarak adlandırılır, çünkü kritik sıcaklıkları 25 K (veya - 248 °C)'nin altındadır. 1980'lerde 30 K civarında süperiletken olan bir seramik bileşiği beklenilmeyecek bir şekilde bulundu. Takip eden birkaç yılda, 150 K değerindeki T_{cs} 'e kadar birçok ilgili madde keşfedildi. Bu maddeler yüksek sıcaklık süperiletkenleri (HTS) olarak adlandırıldı.

HTS maddelerinin keşfindeki heyecanın sebebi LTS için gerekli sıvı helyumun (4,2 K / -269 °C) yerine tercihen sıvı azot (77 K / -196 °C) kullanarak

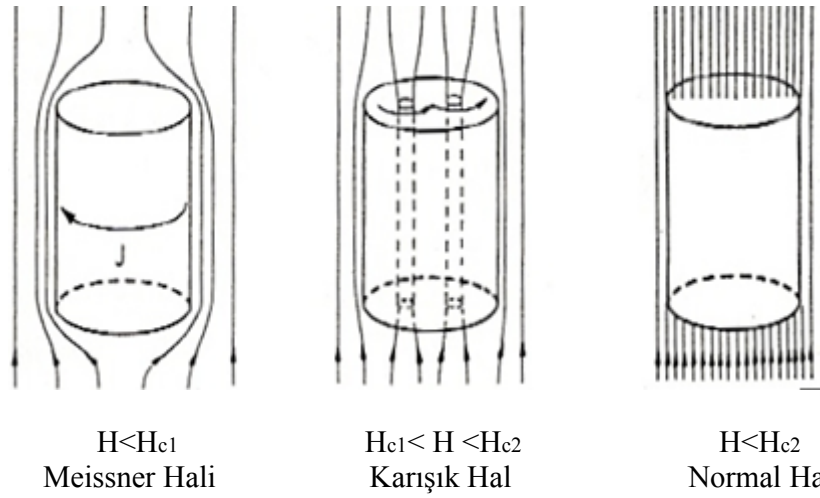
soğutulabilmeleridir. Daha önceden, birçok süperiletken güç uygulamaları (örneğin kablo ve transformatörler), sıvı helyumun soğutulması ihtiyacından dolayı çok pahalı ve hacimli bulunmuştur. Bununla beraber, sıvı azotla soğutma çok daha ucuzdur. HTS ile, daha geniş enerji biriktirmeyi sunan süperiletken güç cihazları ve yükselen akım kapasiteleri gerçek olmuştur. Tüm HTS maddeleri gibi kafes şekli izolasyon iyonları blokları arasına yerleştirilen bakır-oksijen iyonları düzleminden oluşur. Sonuç olarak HTS maddelerinin elektriksel ve magnetik özellikleri, magnetik ve elektrik alanlara bakışla yönelmelerine duyarlı bir şekilde dayanabilir.

1.3.6 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ süperiletkeni ve temel özellikler

Süperiletken oksitler, peroksit kristallerle ilişkili bir yapıya sahiptir. Şimdiye kadar keşfedilen bütün yüksek kritik sıcaklığa (T_c) sahip oksitlerin hepsi iki veya üç metal oksitle birlikte bakır içermektedir. Günümüzde en çok dikkati çeken süperiletken madde, YBCO (Y123) bileşiği olarak sembolize edilen, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bileşiğidir. Bu bileşiğin kristal yapısı içerdiği oksijen miktarına göre ortorombik-tetragonal olarak değişmektedir. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bileşiğindeki oksijen miktarı $0,0 < x < 0,5$ ise kristal yapı ortorombik, $0,5 < x < 1,0$ ise kristal yapı tetragonal (Jorgensen ve ark. 1987). Kristal yapı (oksijen 13 miktarı) değişiklik gösterdikçe Y123 bileşiğinin süperiletkenlik kritik sıcaklığı değişmektedir.

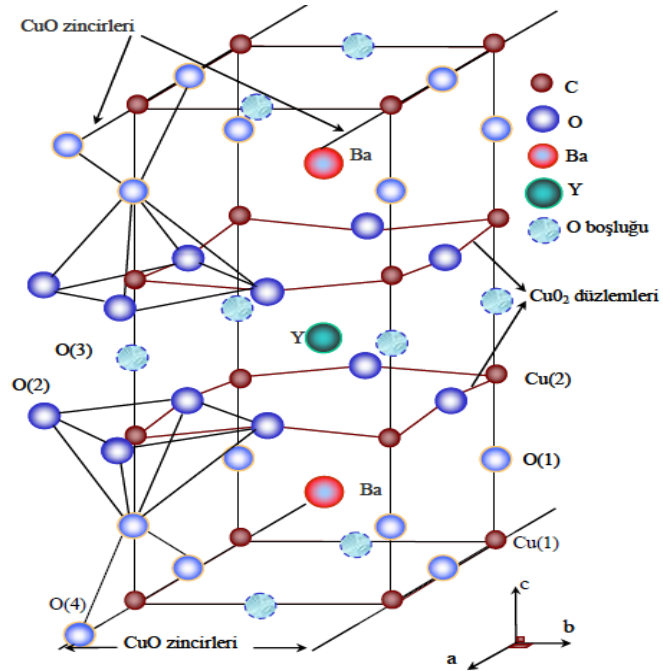


Şekil 1.20 II. Tip süperiletkenlerin mıknatıslanma eğrileri. (a) Dış alan H_0 'ın fonksiyonu olarak B manyetik indüksiyonunun değişimi, (b) Birim hacimdeki manyetik moment M 'nin H_0 'a göre değişimi (Müler ve Ustinov, 1997).



Şekil 1.21 Karışık halde örneğe akı nüfuz etmesi (Cyrot ve Pvuna 1992).

Y123 süperiletken fazı, çevredeki atmosfere (hava, oksijen vs.) ve oksijen basıncının değerine bağlı olarak 600 °C'den 750 °C'ye kadar ısıtma işlemi boyunca ortorombik-tetragonal faz geçişi gösterir (Specht ve ark. 1988).



Şekil 1.22 Ortorombik yapıdaki $YBa_2Cu_3O_7$ 'nin birim hücresi (Rothman and Routbort, 1989).

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ortorombik birim hücresi (Şekil 1.22) c-ekseni boyunca Y, Cu(2), BaO, Cu(1), BaO ve Cu(2) düzlemlerinden oluşan bir paket gibidir. Temel yapıda üç kübik yapı vardır. Bunlardan ikisinin merkezinde Ba atomu, diğerinde ise Y atomu yer alır. Bu küplerin her köşesinde Cu atomları, kenar ortalarında ise oksijen atomları yer almaktadır. İtiryumun en yakın 8 oksijen komşusu, baryumun ise en yakın 10 oksijen komşusu vardır. Ayrıca, 2-tane peroksit yapıya sahip bakır (Cu) düzlemleri vardır. Oksijen boşluğu ise Y düzleminde 4-tane, Cu(1) düzlemlerinde ikişer tane olmak üzere toplam sekiz tanedir.

1.3.7 Katkılama (Doped) ve katkılama sisteminin geliştirilmesi

Bir maddeye uygun bir yöntem ile elektron kazandırılması veya uzaklaştırılmasına doplama veya dope etme denir. Doplama ile yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Organik süper iletkenlerde bu yöntem tuz transfer tuzları oluşturularak yapılırken iletken polimerde ise genelde AsF_5 , I_2 , Br_2 , BF_3 , HF gibi yükseltgeyiciler (p-doping) veya Li, K, Na gibi indirgeyiciler (n-doping) ile yük oluşturularak yapılmaktadır. Polimere yapılan doplamaya bağlı olarak oluşturulan polaran veya bipolaran yapılardaki serbest elektronlar metaldeki elektron akımı oluşturan serbest elektronlara benzemektedir. Polaran ile oluşturulan yüklerin akışı rezonans ile sağlandığı için metallerdeki yüklerin çarpışması polimerde bulunmamaktadır.

1.4 Bor ve Önemi

Bu çalışmada süper iletken katkı maddesi olarak bor kullanılmıştır. Bor madenleri, dünya rezervlerinin yaklaşık % 64'ünün ülkemizde bulunması (Kılıç 2004) ve pek çok sanayi ve teknoloji dalında yaygın biçimde kullanılmasıyla stratejik bir öneme sahiptir. Ülkemizde bulunan bor madenlerinin % 64'ü kolemanit, % 32'si boraks ve % 4'ü üleksitten oluşmaktadır. Sanayide doğrudan bor madenlerinde

cevher olarak faydalandığı gibi bor oksit (B_2O_3), borik asit (H_3BO_3) veya susuz boraks ($Na_2B_4O_7$) gibi işlenmiş ürünler olarak da faydalanılmaktadır. Bor madenleri özetle cam sanayinde, seramik malzeme, temizlik malzemesi ve tarımsal gübre üretiminde, yanma önleyici veya geciktirici malzeme imalatında, metalurjide, ahşap sanayinde ve nükleer uygulama alanlarında kullanılmaktadır (DPT 2001).

Ülkemiz için son derece önem arz eden bor ve bor madenleriyle ilgili akademik ve sanayi anlamında yapılan çalışmalar, hem ülkemiz açısından ileride değerlendirilebilir bilimsel alt yapı sağlayacak hem de üniversite-sanayi işbirliği imkanına katkıda bulunacaktır.

Borun metalurjide kullanımı üretilen çeliğin sertliğini artırmak amaçlıdır. Örneğin, çelik üretiminde 50 ppm den az olacak şekilde ilave edilen bor çeliğin sertliğini artırmaktadır (Çalık 2002).

1.4.1 Borun özellikleri

Yerkabuğunda 51. yaygın olarak bulunan bir element olan bor elementi, doğada boratları ve silikatları halinde bulunur. “B” kimyasal sembolündedir ve periyodik cetvelde III A grubunun metal olmayan tek elementidir. Yarı iletken olarak kabul edilen elementel Bor, oda sıcaklığında $10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ gibi oldukça düşük bir elektriksel iletkenliğe sahiptir. Atom numarası 5 olan borun, atomik ağırlığı 10,81 g dır. Amorf toz yapıdaki borun özgül ağırlığı $2,45 \text{ g/cm}^3$, kristal yapısının özgül ağırlığı $2,34 \text{ g/cm}^3$ tür. α -rombohedral and β -rombohedral olmak üzere iki kristal yapısına sahip olan bor elementinin erime sıcaklığı 2075°C , kaynama sıcaklığı da 4000°C dir (Patnaik 2002).

Amorf toz haldeki borun rengi koyu kahverengidir. Gevrek ve sert yapıları kristal borun rengi ise sarı-kahverengidir. Kristal haldeki elementel bor bileşiğinin eldesi için amorf bordan farklı olarak yüksek basınç ve sıcaklık gibi şartlar gerekmektedir. Kristal bor, amorf bordan sertlik ve kırılgenlik gibi fiziksel özellikleri bakımından daha tercih edilir özelliklere sahiptir.

1.4.2 Elementel borun kristal yapısı

Bor elementi 3 tane bağ yapıcı elektrona sahiptir. Sahip olduğu üç elektronun, atom üzerinde son derece lokalize olduğundan basit bir kovalent yapıya sahip yeter sayıda elektrona sahip değildir. Kristal haldeki bor için 12 bor atomunun oluşturduğu ve ikozahedral olarak adlandırılan aşağıda gösterilen yapısal birim geçerlidir.



Şekil 1.23 12 B atomundan oluşan ikozahedral birimi

12 B atomundan oluşan ikozahedral birimin birbirine farklı bağlanmasıyla üç farklı kristal yapı meydana gelir: 1) α -rombohedral, 2) tetragonal, 3) β -rombohedral. Fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı bu kristal yapıları bazı sıcaklık ve basınç uygulamaları sonrasında birbirine dönüştürülebilmektedir.

Kristal haldeki borun α -rombohedral yapısı ilk olarak Decker ve Kasper tarafından bulunmuştur (Decker 1959). α -rombohedral için en basit kristal yapı hegzagonal birim ile ifade edilebilir. Diğer taraftan tetragonal kristal yapısı ise borun ilk olarak keşfedilen ve üzerinde en çok çalışma yapılan kristal yapısıdır. Tetragonal kristal yapısına sahip bor, çok miktarda boşluk içerdiğinden α -rombohedral yapısına göre daha fazla safsızlık atomları da içerebilir. β -Rombohedral yapı, α - yapı ile aynı kristal grubuna sahiptir ancak hacimce daha geniştir ve bu nedenle birim hacimde daha az atom içerir: 105-108 kadar atom (α -rombohedral, 315-324 kadar atom). Hoard ve Newkirk (Hoard 1960) bunların dışında elementel bor için, x ışını difraksiyon (kırınımı) çalışmaları neticesinde, yedi tane temel kristal yapısından daha bahsetmektedir. Bu yapıların birbirlerine göre bulunma olasılıkları karşılaştırıldığında, ergime sıcaklığının altındaki her sıcaklıkta ve normal basınç

değerlerinde termodinamik açıdan β -Rombohedral yapı daha çok tercih edilmektedir (Hughes 1963).

Biriktirme yöntemiyle bor elde edilmesi esnasında termodinamik koşullardan çok kinetik faktörler baskın olduğundan oluşum şartları zorlanarak tek tip kristal yapısına sahip bor elde edilmesi güçtür. Elementel bor için değişik türlerinin kararlı bir aralığını tespit etmek de imkânsızdır (Hoard 1960). Bununla birlikte, belirli şartlar altında kristal yapıları arasında tersinmez biçimde birkaç dönüşüm gözlenmektedir. Amorf bor, siyah ve mat renkte iken 1260 °C ye ısıtıldığında kısmen kırmızı ve saydam olmaktadır; bu dönüşümün amorfтан, α -rombohedrale doğru olmaktadır. α -Rombohedral yapı 1100 °C ve daha düşük sıcaklıklarda 24 saat boyunca karalıdır.

Ancak 1200 °C de bazı renk değişiklikleri göstermektedir. 1500 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda ise β -rombohedrale dönüşmektedir.

700 °C’de ise B₂H₆ kullanılarak elde edilen elementel amorf bor, 1700 °C’de vakumda 10 dakika muamele edilerek β -Rombohedrale dönüşmektedir. 1100 °C’nin altındaki her sıcaklıkta α -Rombohedral kristal yapısının, üstünde ise β -Rombohedralin kararlı olduğu söylenebilir (Newkirk 1964).

1.4.3 Elektriksel özellikleri

Borun elektriksel özellikleri safsızlıklardan ve yapısal değişikliklerden fazlasıyla etkilenir. Bu nedenle pek çok referansta birbirinden farklı elektriksel iletkenlik değerleriyle karşılaşılır. 1900’lü yıllarda Weintraub, boru yarı iletken olarak kabul etmiştir. Yüksek saflıktaki bor, 25 °C sıcaklıkta 10⁻⁷’den 10⁻⁶ ohm⁻¹cm⁻¹’ye kadar değişen aralıkta elektriksel iletkenlik değerleri göstermektedir. Sıcaklık artırıldığında iletkenlik değeri de artmaktadır. Elementel bor, B 12 ikozahedral yapısı ve yüksek erime sıcaklığı nedeniyle, yüksek sıcaklıkta termoelektrik özelliğe sahip bir malzemedir (Kamimura 2000). Ayrıca bor için yakın IR bölgesinde fotoiletkenlik gösterdiği literatürde geçmektedir (Langrenaudie 1953).

1.4.4 Kimyasal özellikleri

Elementel bor, oda koşullarında kararlıdır ancak 800 °C ve üstü sıcaklıklarda oksitlerine döner. Sulu ortamda ılıman şartlarda çözünmeyen bor, kaynatıldığında oksitlerine dönerek yavaşça çözünür; nitrik asit dışındaki mineral asitlere karşı da oldukça dayanıklıdır. Bor oksitleri veya elementel bor, kömür tozu gibi karbonlu bileşiklerle havasız ortamda 1600 °C gibi yüksek sıcaklıklarda işleme tabi tutulduğunda Bor karbüre döner. Karbonlu bileşikler yerine azotlu bileşikler kullanıldığında ise Bor nitrür oluşur ama bu reaksiyonun gerçekleşmesi için daha yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Ayrıca, elmastan sonra bilinen en sert malzeme olan hegzagonal bor nitrür (h-BN) oluşturmak için yüksek basınç gibi ilave şartlar da gerekmektedir. Alkali ortamlarda elementel bor 500 °C'a kadar dayanıklıdır ancak üstü sıcaklıklarda yavaşça oksitlerine dönerek çözündüğü gözlenir. Bor, üç tane bağ yapıcı elektrona sahiptir. Bu sebepten Bor üç bağ yaparak bileşik oluşturur. Bileşikte bulunan Bor oktetini tamamlamadığından çok güçlü bir akseptör davranışı göstererek, elektron ihtiyacını karşılamak üzere eşleşmemiş elektrona sahip bileşiklerle kolayca kompleks meydana getirir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Literatür Özeti

Elektro üretim (elektrospinleme) işlemi 1600 lerde, William Gilbert'in manyetizma üzerine çalışmalarını sürdürürken tesadüfî bir şekilde electro-manyetizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır. Çalışmasında bir su damlasını elektriksel olarak kuru bir yüzeyden belli bir mesafede, bir koni biçiminde çekildiğine işaret etmiş ve böylece elektro spray ve elektro üretim işlemi tarihi başlamıştır.

1882'de Lord Rayleigh, elektrik yüküne sahip damlaların elektro-üretim sırasında gösterdiği düzensiz hareketler üzerinde çalışmıştır. Rayleigh yalıtılmış bir yüklü damlacığın kararlılığı üzerine teorik bir çalışma yapmış ve elde ettiği sonuçlara göre; damla üzerine etkiyen iki kuvvetten biri elektrik kuvveti, diğeri ise elektrik kuvvetine tam zıt yönde damlayı etkileyen yüzey gerilimi kuvveti olarak tespit etmiştir. Elektrik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti yendiği anda ise damla ince jetlere ayrılarak lif şeklinde uzaklaşmaya başlar.

Formhals (1934) tarafından patenti alınan bir süreçte deneysel kurulumunu da içeren elektrostatik güçler kullanılarak polimer tellerin üretilmesi için çerçeve verir. Bu yöntemle spin fiberler kullanıldığı zaman, süreç elektrospinleme olarak ifade edilir. Diğer bir deyişle, elektrospinleme polimer çözelti veya polimer erylğinin elektriksel olarak yüklenmiş bir jet boyunca nanofiber oluşturan bir süreçtir. Bu süreçleri araştıran birkaç araştırmacı şunlardır; Baumgarten (1971), Larrondo ve Manley (1981), Reneker ve Chun (1996), Fong ve Reneker (1999), Reneker (2000), Chen (2001), Huang (2003), Lim (2004), Yang (2005). Elektrospinleme tekniğide, son zamanlarda nano boyutta lif üretimi için en sık kullanılan yöntem olmuştur.

Kristal haldeki borun α -rombohedral yapısı ilk olarak Decker ve Kasper tarafından bulunmuştur (Decker 1959). α -rombohedral için en basit kristal yapı hegzagonal birim ile ifade edilebilir. Bor sıcaklık artırıldığında iletkenlik değeri de artmaktadır. Elementel bor, B 12 ikozahedral yapısı ve yüksek erime sıcaklığı nedeniyle, yüksek sıcaklıkta termoelektrik özelliğe sahip bir malzemedir (Kamimura

2000). Alkali ortamlarda elementel bor 500 °C'a kadar dayanıklıdır ancak üstü sıcaklıklarda yavaşça oksitlerine dönerek çözündüğü gözlenir.

Bor, üç tane bağ yapıcı elektrona sahiptir. Bu sebepten Bor üç bağ yaparak bileşik oluşturur. Bor, PVA polimerini çapraz bağlayarak hem fiber yapıların dayanıklılığını artırmakta, hem de ısıya karşı daha dirençli yapılar oluşturmakta ve aynı zamanda nanofiberlerin iletkenliğini artırmaktadır. (Ohta 2003, Patil ve Kadam 2002, Suga 1993).

Süperiletkenlikle ilgili ilk çalışma 1911 yılında Hollanda' lı fizikçi Heike Kamerling Onnes tarafından yapılmıştır (Onnes 1911). Süperiletkenliğin mikroskopik teorisi 1957 yılında ileri sürülmüştür (Bardeen ve ark. 1957). Gorten ve Casimir süperiletken durumun termodinamiğini geliştirmişlerdir (Gorten ve Casimir 1934). London kardeşler ve Pippard, süperiletkenlerin elektromanyetik özellikleri üzerinde çalışmışlardır (London 1934, Pippard 1950).

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

Li ve Vipulanandan'ın yaptıkları çalışmada mikroyayma (microemulsiyon) metodu ile 117 nm çapında Y123 taneleri ürettir. Onlar, tane boyutunun azaltılmasıyla Y123 süperiletken fazı üretim sıcaklığının 900 °C'nin üstünden 800 °C'ye düşürülmesi gerektiğini tespit ettiler (Li ve Vipulanandan 2003, Nagy 1999). Kezuka ve ark. (1997) nano boyutta Y123 üretmenin diğer bir yolu olarak "jet mill" yöntemini kullandılar. Bu metotla tane boyutunun 40-100 nm'ye kadar düştüğü gözlemlendi (Kezuka ve ark. 1997). Ayrıca mekanik alaşımlama yöntemi, nano boyutta tanecik elde etmek için kullanıldı.

Katkılama ile yük taşıyıcıların sayısı artırılması sağlanmıştır (Ertas 2006). Süperiletken malzemeler ve katkılama tekniğiyle iletkenliğin artırılması son yıllarda en fazla araştırılan konuların arasındadır. Süperiletken seramik malzemelere bor ya da B₂O₃ katkılamaının iletkenlik özelliğini artırdığına yönelik araştırmaları Kayed

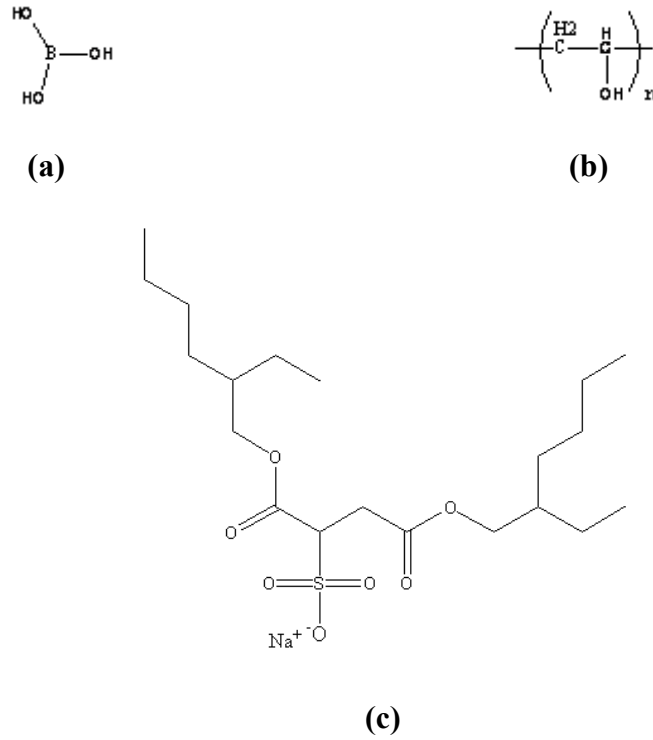
(2002) makalesinde yayınlamıştır. Makalesinde $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ süperiletken seramik malzemelere %5 bor katkılamaının kritik akım yoğunluğunu 500 kez artırdığından söz etmektedir. Sol gel tekniğiyle yani yaş üretim yöntemi ile süperiletken çözeltiyi elektrospinleyerek nanofiber yapıları Cui ve ark. (2006) yapmıştır ve ısıtıl işlem sonrası süperiletken malzeme elde etmişlerdir.

Yüzey aktif maddenin (AOT) V şeklinde yapısı sayesinde polimer çözeltisinin yüzey gerilimi oldukça azalmakta ve böylece çözelti daha akışkan ve kolaylıkla spinlenebilir hale dönüşmektedir. Eğer elektrostatik kuvvetler yüzey gerilim kuvvetlerinden fazla ise şırınga ucundaki damlacık nano boyutlarda binlerce damlacığa bölünürken oluşan lifler toplaçta toplanır ve örümcek ağı biçiminde bir örgü oluştururlar. Yüzey aktif maddesiz elektrospinleme yöntemi ile 100 nm - 5 μ m yarıçaplı lifler üretilebilmekte iken eklendiğinde lifler klasik yöntemle üretilenlerden yüz kez daha küçük yarıçaplı olabilmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan yitriyum ($C_6H_9O_6Y$), baryum ($C_4H_6O_4Ba$) ve bakır ($C_4H_6O_4Cu$) asetatları, borik asit $B(OH)_3$ ve AOT (Dioctyl sulfosuccinate sodium salt, $C_{20}H_{39}SO_7Na$) yüzey aktif maddesi Merck ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Merck'ten sağlanan molekül ağırlığı 72000 g/mol olan polivinil alkol (PVA) taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Deneylerde çözücü olarak deiyonize ultra saf su kullanılmıştır.



Şekil 3.1. a) Borik asit ($B(OH)_3$) yapısı b) Polivinilalkol (PVA) yapısı c) AOT ($C_{20}H_{37}NaO_7S$) nin yapısı

3.2 Çözeltilerin Hazırlanışı

3.2.1 PVA Çözeltisinin hazırlanışı (Stok PVA)

Deneylerde önce PVA polimer çözeltisi %10 olacak şekilde hazırlandı. Bu çözeltiye Stok PVA denildi. 20 g katı PVA dan hassas terazide tartılıp 500 ml lik bir behere aktarıldı. Üzerine 180 ml deiyonize su ilave edildi. Su ilavesi yapılırken bu arada topaklanan PVA polimeri bagetle küçük parçalara ayrıldı. Hazırlanan karışım 40 °C ye kadar ısıtılmış magnetik karıştırıcılı su banyosuna konuldu. Sıcaklığı her yarım saatte 10 °C arttırılarak çözeltinin karışmasını sağlandı. Sıcaklık 80 °C a ulaştığında çözelti 3 saat magnetik karıştırıcılı su banyosunda karışmaya bırakıldı. Su buharlaşmasını önlemek içinde beherin ağzı saat camı ya da cam bir malzeme ile kapatıldı. PVA polimer çözeltisi daha sonra oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar 2 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Böylece 200 g stok PVA hazırlanmış oldu.

Neden % 10 luk PVA polimer çözeltisi:

1. Çözelti:%12 konsantrasyon (PVA 5 g, Deiyoiize su 41,67 ml)
2. Çözelti:%10 konsantrasyon (PVA 5 g, Deiyoiize su 50,00 ml)
3. Çözelti:%8 konsantrasyon (PVA 5 g, Deiyoiize su 62,50 ml)

Çalışmalarımızın ilk aşamalarında yukarıda yazdığım üç PVA polimer çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiler elektrospinediğinde en ideal fiberleri %10 luk ve %8 lik viskozitedeki PVA polimer çözeltilerinde elde edildi. %10 luğu tercih etme sebebide çalışmanın ileriki aşamalarında stok PVA ya borik asit ya da YBCO ilave edileceğinden ve bu çözeltilerden gelecek su ilaveleri olduğundan PVA çözeltisi en fazla %8 e düşüyor. Böylece ideal viskozitede ideal fiberler elde ediliyor. PVA, borik asit % konsantrasyon denemelerinin tamamı tablo olarak EK-1 de verilmiştir.

3.2.2 YBCO çözeltisinin hazırlanışı

Stokiyometrik kompozisyonu Y: Ba: Cu = 1:2:3 olacak şekilde yitrium, baryum ve bakır asetatlarından hesaplanan değerler hassas terazide tartılıp bir behere alınır.

Hesaplanan değerler:

1. Yitrium(III) Asetat $[Y(OAc)_3]$ MA=266,04 g/mol $\rightarrow$ 0,005 mol = 1,330g
2. Baryum Asetat $[BaOAc]$ MA=255,42 g/mol $\rightarrow$ 0,005 mol = 1,277g
3. Bakır (II) Asetat $[Cu(OAc)_2]$ MA=266,04 g/mol $\rightarrow$ 0,005 mol = 0,998g

$$Y : 1 (0,005 \text{ mol}) \rightarrow 1,330 \text{ g}$$

$$Ba : 2 (0,010 \text{ mol}) \rightarrow 2,554 \text{ g}$$

$$Cu : 3 (0,015 \text{ mol}) \rightarrow 2,994 \text{ g}$$

Yukarıda toplamda 6,878 g olan YBCO'nun alındığı behere balonjoje ile 50 mL deiyonize su ilave edilerek magnetik karıştırıcıda 50 °C da metal asetatlar çözünene kadar bekletildi. Su miktarını az tutabilmek için YBCO'ya 45 mL deiyonize su ilave edildiğinde bakır asetatların çözünmediği en az 50 mL de çözündüğü gözlemlendi.

3.2.3 PVA-YBCO çözeltisinin hazırlanışı

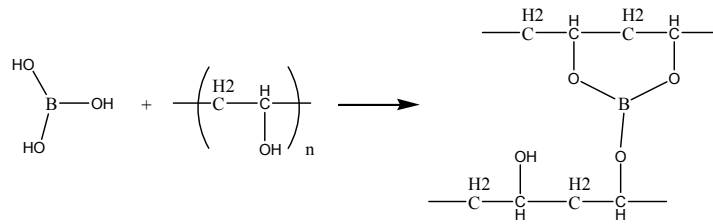
PVA çözeltisinden 200 g alınarak içine stokiyometrik kompozisyonu Y: Ba: Cu = 1:2:3 olan yitrium, baryum ve bakır asetat karışımı ilave edildi. PVA polimer çözeltisi mekanik karıştırıcıda hızla karışırken, YBCO çözeltisinde magnetik karıştırıcıda 50 °C civarında karışırken, YBCO dan PVA üzerine damla damla ilavesi gerçekleştirildi. Karışma işlemi 3 saat 50 °C civarında, 2 saatte oda sıcaklığında

devam ettirildi. Böylelikle bor katkısız polimer çözeltisi elde edilmiş oldu. İlaveler esnasında çözeltiye 0,1 g yüzey aktif madde ilave edildi.

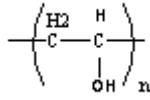
3.2.4 PVA-YBCO çözeltisine borik asit (BA) katkılanması

Borik asitten 1 g tartılarak 50 mL lik behere alındı. Üzerine en az 15 mL deiyonize su ilave edildi 50 °C sıcaklıkta magnetik karıştırıcıda ağzı kapalı olarak çözüldü. Hazırlanan sıcak çözeltiden (kristallenmeyi önlemek için) 4 mL alınarak PVA-YBCO çözeltisine mekanik karıştırıcıda hızla karıştırken damla damla ve her damlanın iyice karışması beklenerek ilave edildi. Borik asit çözeltisi damladığı yerden PVA çözeltisine hızla karışmazsa orada topaklanıp beyaz katı bir yapı oluşturur. Mekanik karıştırma sonucunda homojenize, köpüklü ve aşırı derecede kıvamlı jel elde edilmiş ve bir gece dinlenmeye bırakıldığında köpüklerin tamamen yok olduğu berrak bir polimer karışım elde edilmiş olur.

PVA-YBCO çözeltisine bor katkılanması yapmadan önce bor karbür çalışmasında bor miktarını ayarlamak için farklı değerlerde çözeltiler hazırlanıp elektrospinlenmesine bakıldı.



Borik asitin yukarıdaki reaksiyon denklemine göre üç yerden bağlanabileceği ve çapraz bağ yapacağı düşünülerek hesaplama yapıldı. Şöyle ki:



Yandaki birim PVA'nın molekül ağırlığı 44 g/mol. Borik asit birim polimerden üç tanesini yukarıdaki tepkime denkleminde görüldüğü gibi çapraz bağlayabilir. Buna göre:

1. Çözelti: 44x3 g/mol PVA 6,183 g/mol BA (% 10 çapraz bağ düşünülürse)

$$\frac{5 \text{ g PVA}}{\quad \quad \quad} \quad \quad \quad X \text{ g BA}$$

$$X = 0,234 \text{ g BA}$$

2. Çözelti: 44x3 g/mol PVA 12,366 g/mol BA (%20 çapraz bağ düşünülürse)

$$\frac{5 \text{ g PVA}}{\quad \quad \quad} \quad \quad \quad X \text{ g BA}$$

$$X = 0,468 \text{ g BA}$$

3. Çözelti: 44x3 g/mol PVA 18,549 g/mol BA (%30 çapraz bağ düşünülürse)

$$\frac{5 \text{ g PVA}}{\quad \quad \quad} \quad \quad \quad X \text{ g BA}$$

$$X = 0,703 \text{ g BA}$$

Değerlerinde üç çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerden en kolay ve en düzgün yani en ideal spinlenme % 10 çapraz bağlanma düşünülerek hesaplanmış çözeltilerde gerçekleşti.

İdeal spinlenmenin haricinde borik asit miktarı süper iletkenin iletkenliğine de etki ettiği için literatürdeki uygun borik asit değeri de 0,25 g'dır. Bor katkı miktarı çok önemli olup katkılama yüzdesi artırıldığında tam tersine malzeme yalıtkan hale dönüşmektedir.

3.2.5 Polimer çözeltilere yüzey aktif madde ilavesi

PVA/bor çözeltisinin viskozitesinin ve yüzey geriliminin fazla olması ve elektrik iletkenliğinin de son derece düşük olmasından dolayı çözeltiye yüzey aktif madde ilave edilmesi gerekmektedir. PVA/bor çözeltisi 80 °C de karıştırıldığı esnada 0,1 g kadar yüzey aktif madde AOT ($C_{20}H_{39}SO_7Na$) ilave edilir.

3.3 Kullanılan Aletler

Manyetik karıştırıcı

Mekanik karıştırıcı

pH ölçer (WTW pH 340i)

İletkenlik ölçer (WTW cond 340i)

Viskozimetre (SV-10 Sine-wave Vibro Viscometer)

Yüzey gerilim cihazı

Vakumlu etüv

Tüp fırın

Dört nokta probu (ENTEK şirketine ait Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümünde Prof.Dr. Kadir Pekmez'in sorumluluğunda.)

Taramalı elektron mikroskobu SEM

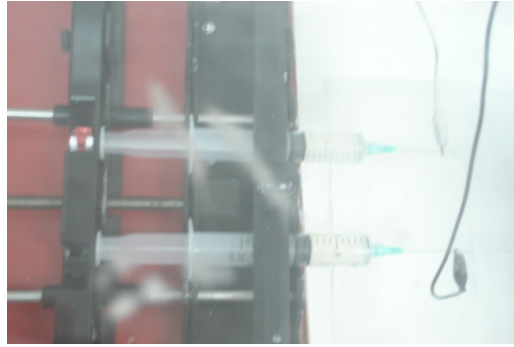
İnfrared spektrofotometre FTIR (Shimadzu IR-Prestige-21 Spektrofotometre ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde Dr.Cevdet Öztin yönetiminde)

Diferansiyel taramalı kalorimetre DSC (Schimadzu DSC-60)

X-Işını kırınımı analizi XRD (Bruker D8-Advance Powder using $CuK\alpha_1$ (1.540Å) dalga boyunda)

3.4 Elektrosinleme

Çalışmada elektrosinleme yöntemi kullanılmıştır. Yukarda hazırlanması anlatılan stok PVA bor katkısız ve bor katkılı PVA kompozit çözeltileri sırayla iki adet 10 mL lik plastik şırıngalara alınır. Şırıngalar dozaj pompasına bağlanır ve çözeltisine göre saatte kaç mL iğne ucundan polimer boşaltılacaksa dozaj pompası ona göre ayarlanır.



Şekil 3.2 Dozaj pompası ve şırınga yerleşimi

Güç kaynağından gelen elektrotun bir ucu şırınga iğnesine bağlanmıştır. Güç kaynağının diğer ucu ise alüminyum folyo ile sarılmış toplaca bağlanmıştır. Deneylerde şırınga iğnesi ile toplac arasındaki mesafe çözeltisine göre uygun şekilde yerleştirilir ve yüksek gerilim uygulanır.



Şekil 3.3 Elektrosinleme anı

Çözeltilerin elektrospinnenmesi için ayarlanan uygun değerler:

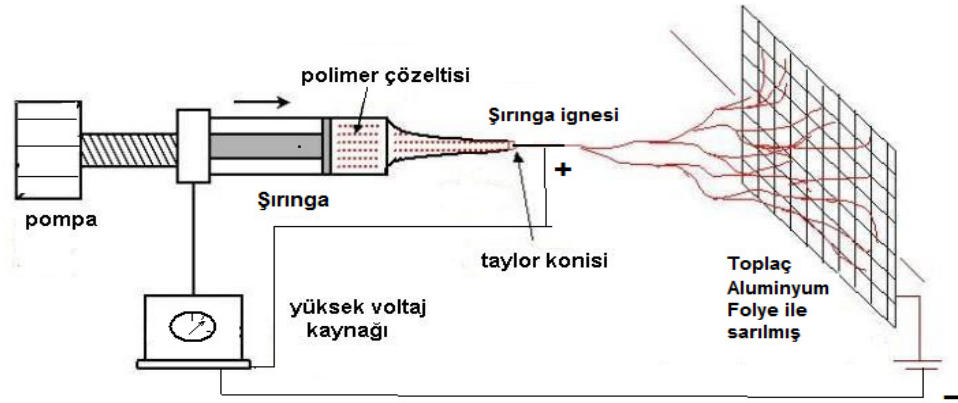
	<u>d (cm)</u>	<u>V (kV)</u>	<u>Hız (ml/h)</u>
1. Stok PVA	10	20	1
2. PVA-YBCO	13,5	19	0,5
3. PVA-YBCO-BA	15,5	18	1

Spinlemeye bir günden fazla devam ederek yeterli miktarda nanofiber membran elde edildi. Daha sonra toplaçta alüminyum folye üzerinde biriken membran dikkatli bir şekilde sıyrılarak nanofiber membran toplanmış ve 70 °C da 12 saat etüvde kurutulmuştur.

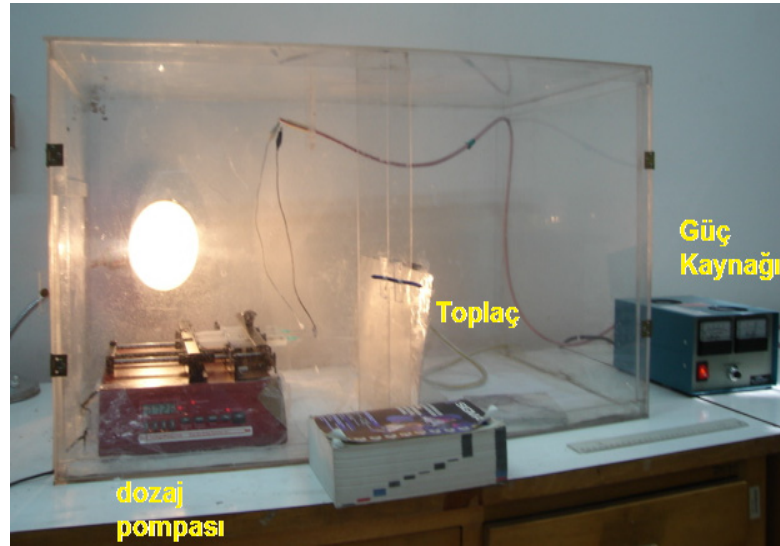
İlk çalışmalarımızda kullandığımız kapiler tüplü elektrospindleme düzeneğinin dezavantajları nedeniyle bunun yerine dozaj pompalı düzenek kullanılmaya başlanmıştır. Böylece damlaların yer çekimi kuvvetiyle kontrolsüz oluşması yerine istenilen akımda mikrolitre/ saat düzeyinden mililitre /saat düzeylerine kadar geniş bir bölgede pompalanması sağlanmaktadır.

Elektrospindleme sisteminin temelde 4 bileşeni vardır: (i) yüksek voltaj güç kaynağı, (ii) şırınga (iii) metal malzemeden yapılmış bir toplaç ve (iv) dozaj pompası. Spinlenecek polimer çözeltisi önce şırıngalara alınır ve dozaj pompasına yerleştirilir. Dozaj pompası istenilen akıma ayarlanır ve çalıştırılır. Yüksek voltaj kaynağı açılır. Metal toplaç ile dozaj pompası arasına uygulanan yüksek voltaj kritik değere ulaştığında, şırınganın ucunda asılı bir damlacık olarak duran çözelti, jet biçiminde ve elektriksel olarak yüklenmiş olarak toplaca doğru hareket etmeye başlar, spinlemeye başlanır.

Bizim kullandığımız elektrospin cihazı da bu sistemin aynısıdır. Cihazın çizimi ve gerçek resmi Şekil 3.4.a ve b de verilmiştir. Deneylerde şırınga iğnesi ucu ile toplaç arasındaki mesafe 10-15 cm olacak şekilde değişir. Aynı şekilde şırıngadan pompalanacak miktar 0,5-2 mL/saat ve voltaj 13-19 kV değerleri arasında değişir. Daima toplaç alüminyum folyo ile sarılır ve her fiber elde etmek istediğimizde değiştirilir.



(a)



(b)

Şekil 3.4. a) Dozaj pompalı elektrosinleme cihazı b) Kullandığımız dozaj pompalı elektrosin cihazı

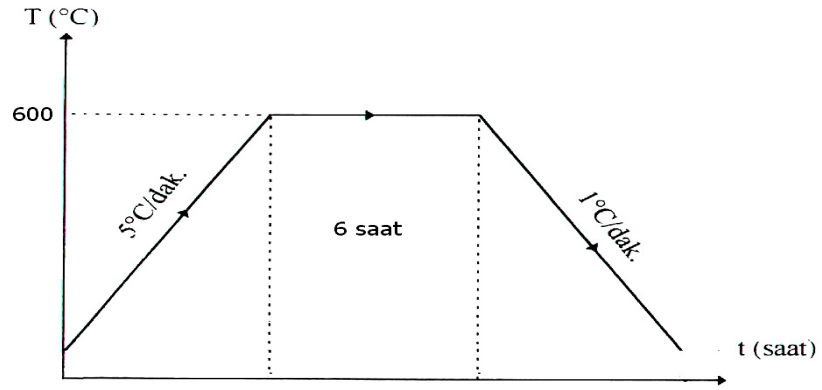
3.5 Fiberlere Isıl İşlem Uygulanması

Nanofiberlerden yeteri kadar numune alınarak küçük ve uzun tipli porselen krezelerin içine yerleştirilir. Krezeler de sinterleme fırınına yerleştirilecek tablaya yerleştirilerek kül fırına konulur, kapakları kapatılır ve fırınlama işlemine geçilir.

Fırın

1. T1: 2 saat sürede 600°C 'ye çıkacak,
2. T2: 6 saat bu sıcaklıkta bekleyecek,
3. T3: 10 saat sürede fırının oda koşullundaki sıcaklığı 20°C 'a düşecek,

şekilde ayarlanır ve fırın çalıştırılır. Isıl işlem oksijen ortamında gerçekleştirilir. İşlem aşaması Şekil 3.5 de görülmektedir.



Şekil 3.5 Fiberlere uygulanan ısıtım işlem grafiği



Şekil 3.6 Tüp fırını

3.6 Polimer Çözeltilere ve Fiberlere Yapılan Diğer Uygulamalar

Çalışmada her bir çözelti için viskozite, iletkenlik, yüzey gerilim ve pH değerleri ölçülmüştür. Aynı zamanda her bir fiber formu içinde SEM görüntüleri, DSC, FTIR, XRD leri ve dört nokta probu ile iletkenlik değeri alma işlemleri yapılmıştır.

4. ÇALIŞMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1 Çözeltilerin pH Ölçümleri

Çözeltilerin pH ölçümlerinde PVA-YBCO-BA çözeltisinin değeri diğer çözeltilere göre düşüktür çünkü borik asit ilavesi ortamı asitlendirmiş oldu.

Çizelge 4.1 Çözeltilerin pH değerleri

Çözelti	pH
Stok PVA	6,18
PVA-YBCO	5,55
PVA-YBCO-BA	5,46

4.2 Bor Katkılamasının Çözelti İletkenliğine Etkisi

İletkenlik cihazının ucu çözeltiye daldırılır, cihaz açıldığı anda değer okumaya başlar ve değer sabitlenene kadar beklenir. Ölçümler sonucunda PVA'nın iletkenlik değeri düşük çıkmıştır zaten polimerlerin iletkenlik değerleri oldukça düşüktür. PVA-YBCO çözeltisinin iletkenlik değeri taşıyıcı çözeltiye göre artış gösterir. Bor katkılı olan çözeltide de iletkenliğin biraz daha arttığını gözlemliyoruz. Amaçlarımızdan biride iletkenlik değerinin artışını görmektir.

Çizelge 4.2 Çözeltilerin iletkenlik değerleri

Çözelti	İletkenlik (mS/cm) 29 °C
Stok PVA	2,24
PVA-YBCO	6,38
PVA-YBCO-BA	6,67

4.3 Bor Katkılamanın Çözelti Viskozitesine Etkisi

Çözelti viskozite ölçüm küvetine belirlenen çizgiye kadar konulur. Küvet cihaza yerleştirilir ve ölçüm başlatılır. Değer sabitlenene kadar beklenir. Çözeltilerin viskozite ölçüm sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir. Ayrıca viskozite ölçüm cihazının resmi Şekil 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Çözeltilerin viskozite değerleri

Çözelti	Viscosity (Pa.s) 29.5 °C
Stok PVA	1,22
PVA-YBCO	0,915
PVA-YBCO-BA	1,74



Şekil 4.1 Viskozite ölçüm cihazı

Çözeltilerin viskozite değerlerine bakıldığında YBCO katılan çözeltinin viskozitesinin düşme sebebi YBCO ile birlikte çözeltiye 50 ml daha su eklendiği içindir. Bor katkılı çözeltinin viskozite değeri artmıştır buda çapraz bağlanmadan kaynaklanmaktadır.

4.4 Bor Katkılamanın Çözelti Yüzey Gerilimine Etkisi

Yüzey gerilimi değerlerine baktığımızda viskozite ölçümlerindeki sonuca varılmaktadır. Değerler tablosu ve cihaz resmi Çizelge 4.4 ve Şekil 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Çözeltilerin yüzey gerilim değerleri

Çözelti	Yüzey Gerilimi
Stok PVA	52
PVA-YBCO	31
PVA-YBCO-BA	38

**Şekil 4.2** Yüzey gerilim cihazı

4.5 Elektrospınleme ile Üretilen Nanofiberlerin İletkenliği

YBCO ilave edilmiş PVA polimer nanofiberinin iletkenliği dört nokta probunda ölçülmüştür. Çizelge 4.5 de bor katkısız ve bor katkılı yitriyum, baryum ve bakır asetat içerikli polimer nanofiberin, dört nokta probu cihazıyla yapılan iletkenlik ölçümü sonuçları verilmektedir. Borun iletkenlik değerlerine pozitif yönde katkısı olmuştur. Fiber formunda görülen bu artış çözelti formunda da az da olsa görülmüştü. Bor, bu özelliğinden dolayı son yıllarda süper iletken ileri malzeme araştırmalarında kullanılmaktadır.

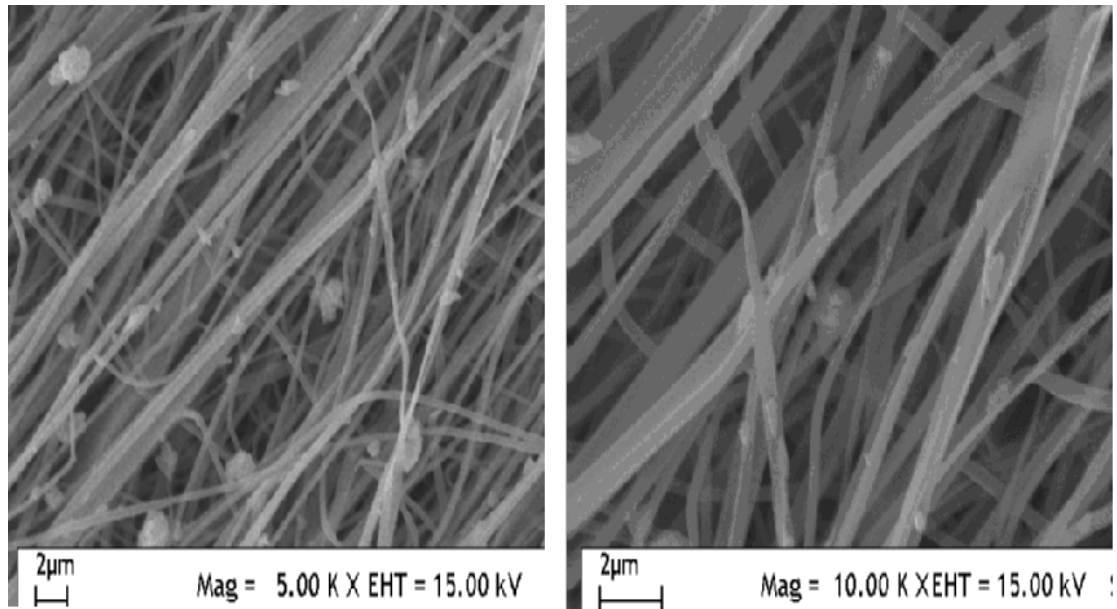
Çizelge 4.5 Nanofiber yapıların iletkenlik değerleri

Fiber Formu	İletkenlik (S/cm)
Bor katkısız metal asetat fiber	$3.15 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$
Bor katkılı metal asetat fiber	$5.43 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$

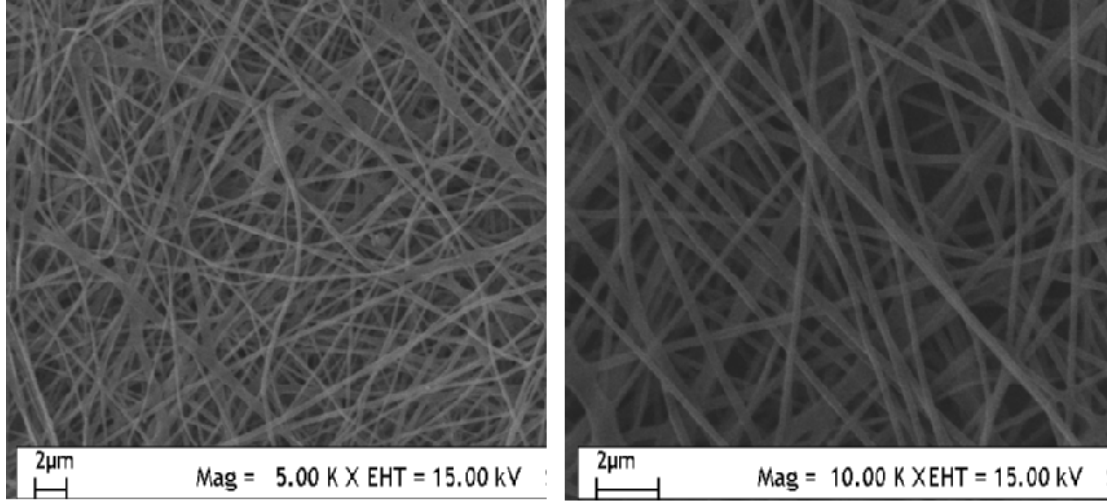
4.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

4.6.1 PVA-YBCO ve PVA-YBCO-BA fiberlerinin SEM görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen görüntüler Şekil 4.3,4.5 ve 6 da verilmiştir. Şekil 4.3 ve 4 de sırasıyla bor katkısız ve bor katkılı yitrium, baryum ve bakır asetat içerikli polimer nanofiberin görüntüleri verilmiştir. Şekillerden bor katkısız fiberlerin çaplarının 300-800 nm boyutunda olduğu ve bor katkısıyla fiber çaplarının 200-500 nm ye kadar düştüğü görülmektedir. Ayrıca bor katkısız nanofiberlerde çok azda olsa fiberlerin üzerinde 800-900 nm çaplarında küresel boncuklanmalar (beading) bulunmaktayken bor katkılı nanofiberlerin çok düzgün şekilde elektrospinlendiği ve fiberlerin üzerinde diğerinde olduğu gibi herhangi bir topaklanma ya da boncuklanma görülmemektedir. Bunun yanısıra fiber çaplarının da bor katkılı fiberlerde daha homojen olduğu görülmektedir.



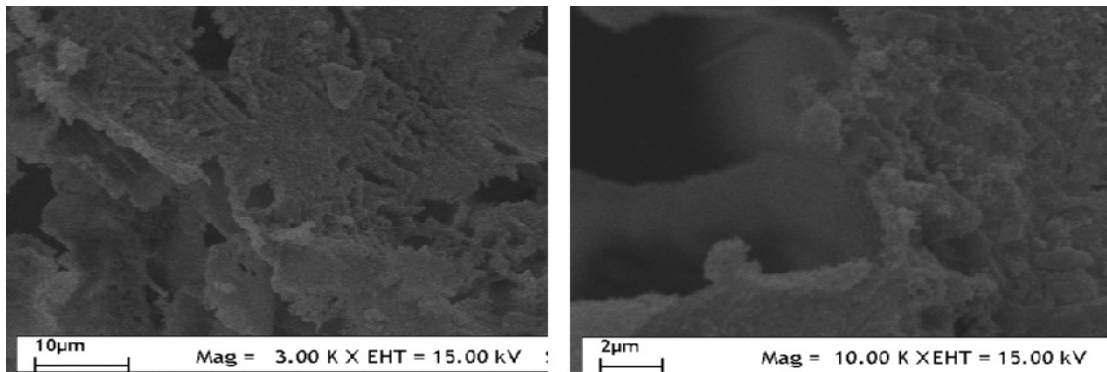
Şekil 4.3 Bor katkısız YBCO süperiletken nanofiberin SEM görüntüleri



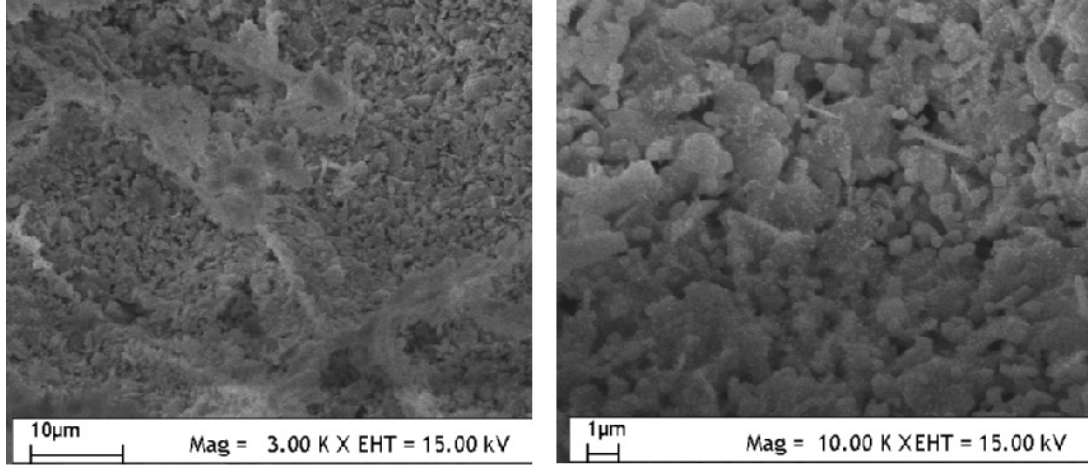
Şekil 4.4 Bor katkılı YBCO süperiletken nanofiberin SEM görüntüleri

4.6.2 PVA-YBCO ve PVA-YBCO-BA fiberlerinin yanmış formlarının SEM görüntüleri

Şekil 4.5 ve 6 da aynı fiberlerin 600 °C’da oksijen ortamında ısıtılma işleminden geçirildikten sonra elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3 ve 4’teki SEM görüntülerinden PVA fiberlerin bu sıcaklıkta tamamen yanmadığı açıkça görülmektedir. Şekil 4.5 de bor katkısız fiberlerde tabaka tabaka katmanlar görülmekte ancak bor katkılı fiberlerde çoğu zaman 500 nm çapına kadar azalabilen tanecikler (grains) görülmektedir



Şekil 4.5 Bor katkısız YBCO süperiletken nanofiberin 600 °C ısıtılma işlem sonrası SEM görüntüleri



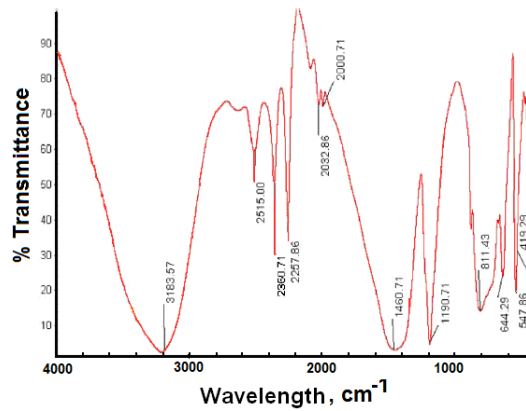
Şekil 4.6 Bor katkılı YBCO süperiletken nanofiberin 600 °C ısıtıl işlem sonrası SEM görüntüleri

4.7 İnfrared Spektrometre (FTIR) Analizleri

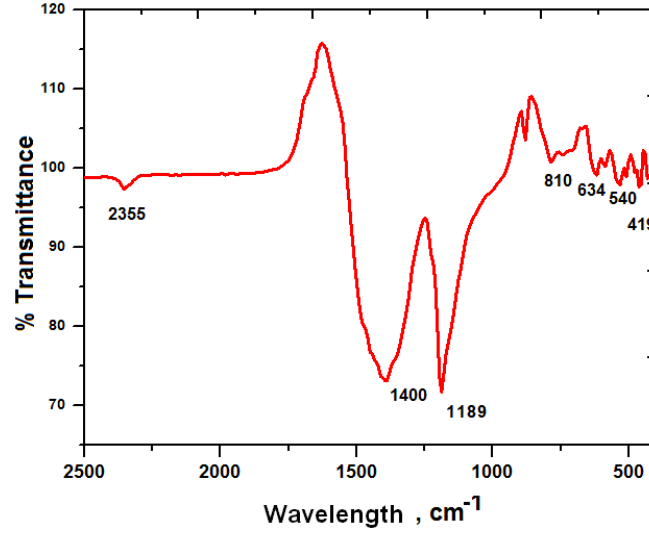
Dr. Cevdet Öztin yönetimindeki ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde çekilmiştir.

4.7.1 Borik asitin FTIR analizi

Deneylerde kullanılan borik asit (BA) ile S. Mondal ve arkadaşlarının (2005) kullandığı borik asitin FTIR grafikleri Şekil 4.7 ve 8 de verilmektedir.



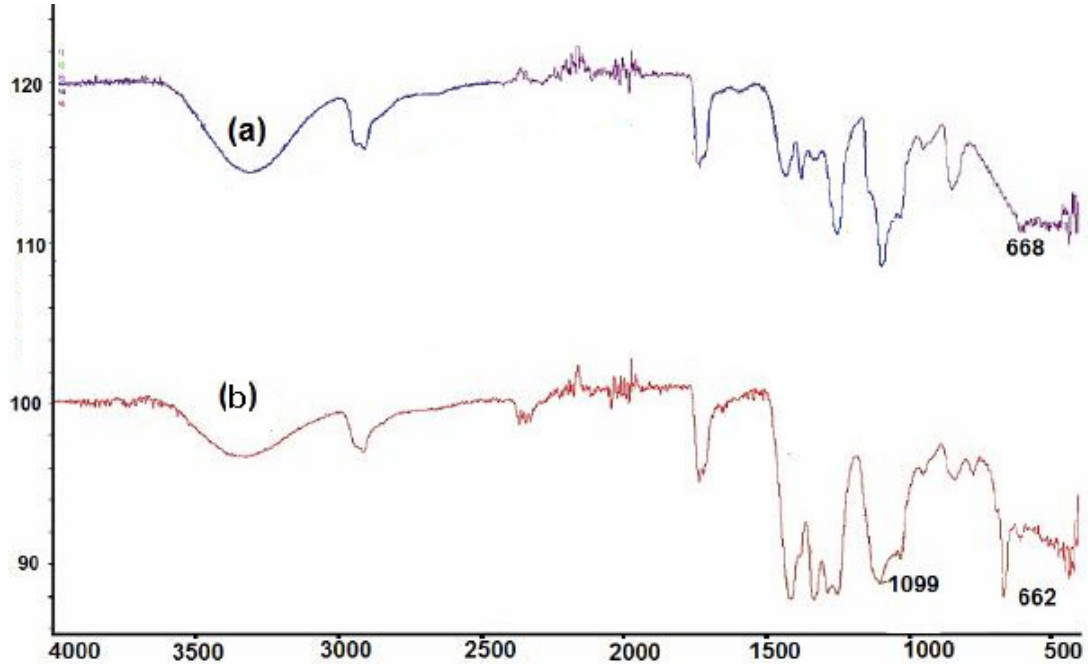
Şekil 4.7 S. Mondal'ın (Mondal 2005) makalesindeki Borik asit FTIR spektrumu



Şekil 4.8 Çalışmamızda kullanılan borik asit FTIR spektrumu

Şekil 4.7 ve 8 de görüleceği üzere her iki borik asit arasında ki farklılıklar ve benzerlikler şunlardır: Mondal'ın çalışmasında (Mondal 2005) kullanılan borik asitte 2360 cm^{-1} CO₂ den gelen C-O piki çalışmada kullanılan borik asit spektrumunda 2355 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Mondal'ın makalesindeki borik asitin FTIR spektrumun da 2257 cm^{-1} de keskin şiddetli bir pik vardır (Mondal 2005). Bu pik ise C-O eğilme titreşim frekansını gösterir. 2032 ve 2000 cm^{-1} de arka arkaya küçük şiddetli 2 pik gözlenmektedir. Çalışmamızda kullanılan borik asitte ise o bölgede pik oluşumu yoktur. Benzerlik olarak ise her iki spektrumda 1460 cm^{-1} noktasını içine alan yayvan ve şiddetli pik gözlenmektedir. Bu pik aralığı B-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Yine her iki spektrumda keskin şiddetli 1190 cm^{-1} soğurma bandı gözlenmektedir. B-O-H bağlarının soğurma piki olarak söylenebilir. 1100 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} arasındaki tüm soğurma bölgeleri parmak izi bölgesi olarak tanımlanır. Bu bölgede aynı yerlerde çıkan pikler bize maddelerin yapısının aynı olduğunu kanıtlar niteliktedir. Ayrıca FTIR soğurma bandında 810 cm^{-1} 'de aynı şekilde orta şiddette pikler gözlenmektedir. 419 cm^{-1} de her iki spektrumda da keskin şiddetli pik gözlenmektedir. $634\text{-}644\text{ cm}^{-1}$ 'de çalışmada kullanılan borik asit spektrumunda gözlenen birbirine çok yakın birden fazla pik varken, Mondal'ın (2005) kullandığı borik asitte bunun yerine 644 cm^{-1} de keskin ve şiddetli tek pik vardır. Mondal'deki 547 cm^{-1} 'de gözlemlenen keskin pik bizde zayıf ve çoklu pik olarak gözlenmektedir (Mondal 2005).

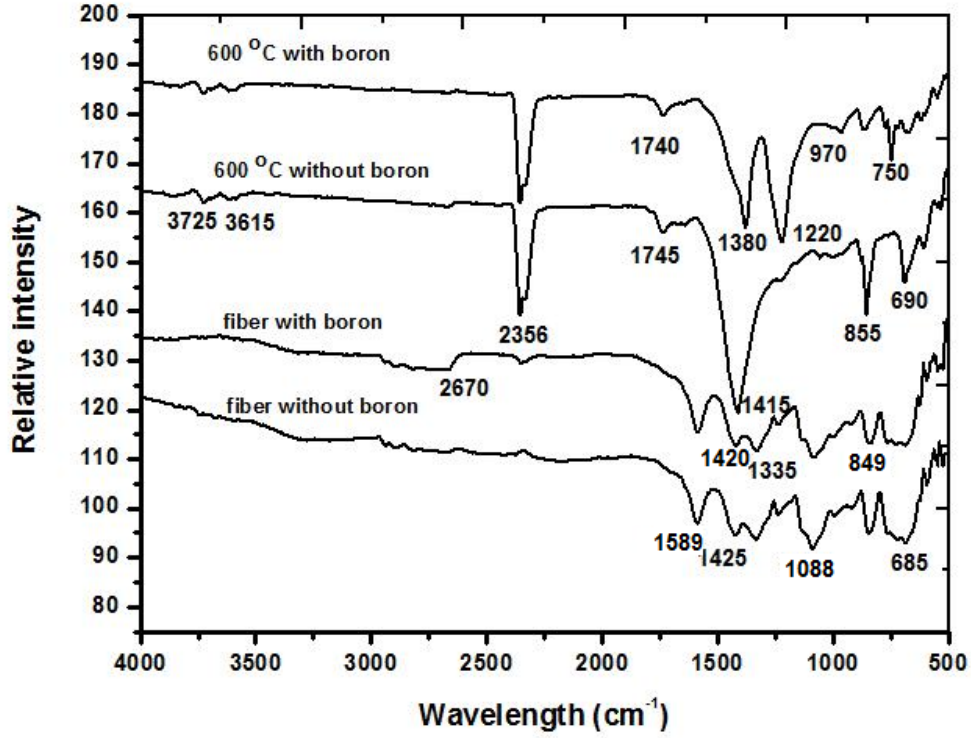
4.7.2 Saf PVA ve PVA-BA FTIR analizleri



Şekil 4.9 Saf PVA ve PVA-BA FTIR spektrumu

Bor artışı ile 1030 cm^{-1} deki B-O-C gerilim bandında bir değişiklik gözlenmiştir. Ancak 1376 cm^{-1} deki (CH) deformasyon piklerinde borik asit ilavesi ile yarıma olmuştur. Aynı zamanda 1410 cm^{-1} B-O asimetrik gerilim bandında borik asit ilavesi pikleri daha keskin hale getirmiştir. Bunun yanı sıra 670 cm^{-1} O-B-O bükülme ve 760 cm^{-1} B-O-H gerilim pikinde de bir artış gözlenmiştir. Buradan bütün bu değişikliklerin PVA-BA çapraz bağlanma artışından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.7.3 PVA-YBCO ve PVA-YBCO-BA fiberleri ile yanmış formlarının FTIR analizi



Şekil 4.10 Bor katkısız ve bor katkılı YBCO süperiletken nanofiberlerin ve yanmış formlarının FTIR spektrumları

1420 cm⁻¹ deki (CH₂ bükülme) ve 849 cm⁻¹ deki (CH₂ sallanma) pikleri PVA ya özgü piklerdir. 1420, 1335, 1088, ve 849 cm⁻¹ deki pikler ise ν_{C-H} , ν_{C-C} , ν_{C-O} , ve ν_{O-H} piklerine karşılık gelmektedir. Elde edilen piklerin literatür değerleri ile uyuşum içinde olduğu görülmüştür. Buradan taşıyıcı olarak kullandığımız PVA'nın yanma sonucunda ortamdaki uzaklaştığı görülmektedir.

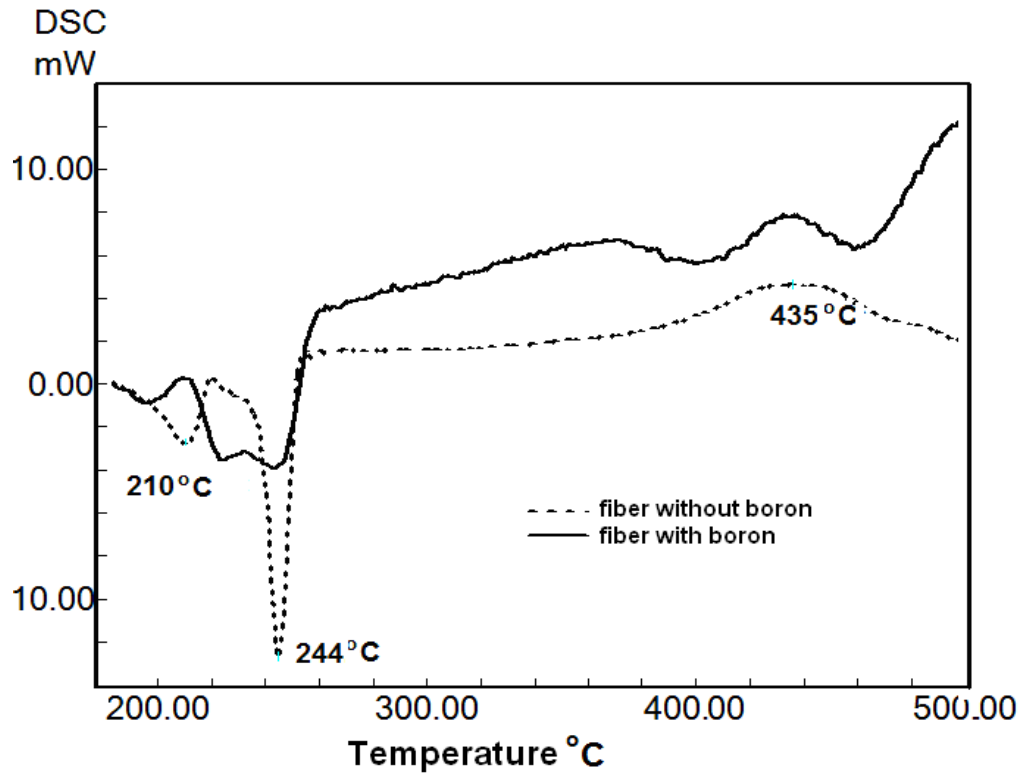
4.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Elektrospınleme tekniği ile elde edilen nanofiberlerin termal özelliklerinin görülmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılmıştır. Analiz sırasında azot atmosferi altında sıcaklık önce 200 °C'a kadar artırılmış sonra oda

sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 10 °C/dakika hızla 500 °C'a kadar artırılarak DSC analizleri kaydedilmiş ve sonuçlar Şekil 4.11 de verilmiştir.

Bor katkısız fiberler 210 ve 244 °C'da eriyerek önemli bir termal bozunma göstermişlerdir. Ancak bor katkılı polimerlerde çok az da olsa bir erime olayı görülse de katkısız olanda olduğu gibi özellikle 244 °C'daki gibi derin bir pik oluşmamıştır. Her iki fiber kompozit polimeri de 435 °C civarında ısısal bozunma göstermişse de bor katkısız fiberlerde bozunma çok önceden başlamıştır.

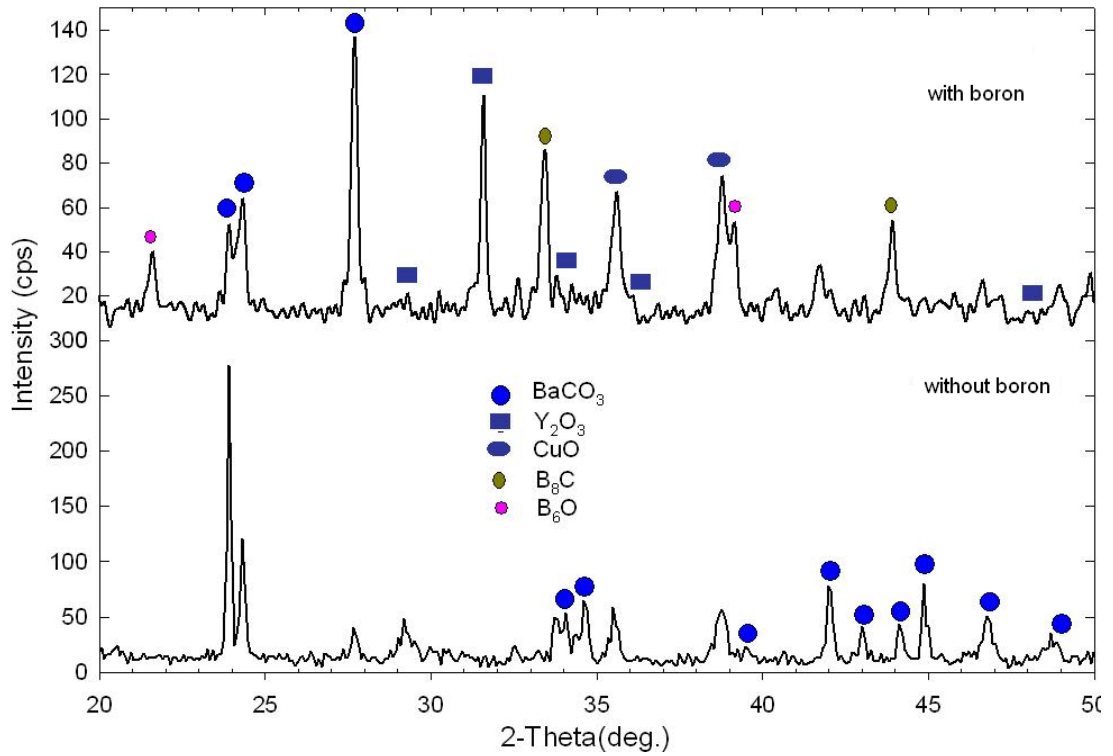
Cui ve arkadaşları (2006) çalışmamıza benzer yöntemle nanofiber yapılar üretmiş olmakla birlikte çalışmamızda kullanılan bor, polivinil alkol polimer yapısına çapraz bağlanarak, polimerik yapının sıcaklığa karşı dayanıklılığını artırmış ve bu durum DSC cihazından alınan ölçüm sonuçları ile de teyit edilmiştir.



Şekil 4.11 Bor katkısız ve bor katkılı polimer nanofiberlerin DSC analizi

4.9 X-Işını Kırınımı Analizi

Bruker D8-Advance Powder ($\text{CuK}\alpha_1$ 1.540Å) dalga boyu verilerek ölçüm yapılmıştır. Ölçüm sonuçlarından Şekil 4.12 de verilen CuO , Y_2O_3 , BaCO_3 , B_8C ve B_6O oluşumlarının literatür değerleri ile uygun olduğu gözlemlenmiştir. Literatür değerlerinde ICDD PDF-2 veri tabanındaki değerler temel alınmıştır.



Şekil 4.12 Bor katkılı ve bor katkısız YBCO süperiletken nanofiberlerin 600°C ısıtılma işlem sonrası XRD spektrumları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle % 10'luk PVA polimeri taşıyıcı olarak kullanılarak bor katkısız ve bor katkılı yitrium, baryum ve bakır asetat süperiletken madde içerikli polimer nanofiberler elde edilmiş ve nanofiberler 600 °C'da ısıtılardan geçirilerek fiberlerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası morfolojik yapıları SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Fiberlerin karakterizasyonunda bor katkısının hem viskoziteyi hem de fiber iletkenliğini arttırdığı görülmüştür. Nanofiberlerin Fourier Dönüşümlü IR Spektroskopisi (FT-IR) analizlerinin literatür değerleri ile uygun olduğu saptanmış, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) sonuçlarından da anlaşılacağı üzere, hazırlanan fiber örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_c) ve erime sıcaklıkları (T_m) önemli ölçüde değişmiş, bor katkılı polimerler daha yüksek sıcaklıklarda erimeye başladıkları görülmüştür.

Bor katkılı fiberlerin ısıya karşı daha dayanıklı olduğu hem SEM görüntülerinden hem de Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) cihazından alınan ölçüm sonuçlarından teyit edilmiştir. Bor katkılı fiberlerin dört nokta probu ile alınan ölçümlerinde biraz daha fazla iletken yapıda olduğu görülmüştür. Bu çalışmada ilk defa sol-jel yöntemi ve elektrospindleme cihazı sayesinde bor katkılı YBCO süperiletken malzemesi ile nanofiber elde edilmiş ve karakterizasyonu sağlanmıştır. PVA taşıyıcı polimerinin 600 °C'de tamamen yanmadığı görülmüş ve daha yüksek sıcaklıklarda fırınlama işlemlerine devam edilmesine karar verilmiştir. Ayrıca değişik fırınlama sıcaklığında elde edilen örneklerin XRD çekimleriyle malzemelerin kristal yapıları ve literatür değerlerine uygunluğu görülmüştür.

Çalışma bundan sonra numunelerin daha yüksek sıcaklıklarda fırınlama işlemleri ile yüzey morfolojisi ve süperiletken yapı oluşup oluşmadığı incelemelerini yaparak devam ettirilebilir.

KAYNAKLAR

- Ateş A., 1998. YBa₂Cu₃O_{7-x} Süperiletkenlerinin “Eritme-Hızlı Soğutma-Büyütme” Metodu ile Üretilmesi, Yapısal ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Bardeen, J., Cooper, L.N., and Schrieffer, J. R., 1957. Theory of Superconductivity. *Physical Review*, 108, 1175-1204.
- Başoğlu M., 2007. Mekanik Alaşımlama Yönteminin YBa₂Cu₃O_{7-x} Süperiletkenin Yapısı Üzerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Baumgarten, P.K., 1971. Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibres. *J. Colloid Interface Sci.*, 36, 71-79.
- Bednorz, J.G., and Müller, K.A., 1986. Possible High T_c Superconductivity in the La-Ba-Cu-O System. *Z. Phys. B-Condensed Matter*, 64, 189-193.
- Chang, B., Gersten, B.L., Szeewczyk, S.T., and Adams, J.W., 2007. Characterization of Boron Carbide Nanoparticles Prepared by a Solid State Thermal Reaction. *Appl. Phys.*, A 86, 83-87.
- Chen, S.K., Zhou, L., Zhang, S.Y., Wang, K.G., Shi, L., Wu, X.Z., Zhang, P.X., and Feng, Y., 2001. Microstructure of Bulk PMP YBCO with Submicrometre Y₂BaCuO₅ Particles. *Supercond. Sci. Technol.*, 14, 618-623.
- Chen, S., Wang, D.Z., Huang, J.Y., and Ren, Z.F. 2004. Synthesis and Characterization of Boron Carbide Nanoparticles. *Appl. Phys. A*, 79, 1757-1759
- Chuangchote, S., and Sopaphol, P., 2006. Fabrication of Aligned Poly (vinyl alcohol) Nanofibers by Electrospinning. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol.*, 6, 125-129

- Cui, X.M., and Lyoo, W.S., 2006. Fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Superconducting Nanofibres by Electrospinning. *Supercond. Sci. Technol.*, 19, 1264–1268.
- Cyrot, M., and Pavuna, D. Introduction to Superconductivity and High- T_c Materials. Singapore: World Scientific, 1992. ISBN: 9810201443.
- Çalık, A., 2002. Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri. *Makine ve Mühendis Dergisi*, 508, 36-41
- Çıracı, S. ve ark. 2006. Nanobilim ve Nanoteknolojide Türkiye'nin Bir Mukemmeliyet Merkezi. *Bilim ve Teknik dergisi*, Aralık sayısı eki, 2-4
- Decker, B.F., and Kasper, J.S., 1959. The Cystal Structure of a Simple Rhombohedral Form of Boron. *Acta Cryst.*, 12, 503.
- Demir, A., ve Oruç, F., 2004. Polimer Esaslı Nanoliflerin Üretimi. *Tekstil Arastırma Dergisi*, 2, 28-30.
- Demiral Kurtuluş F., 2003. Bazı Metal Borfosfatların ve Borkarbürlerin Katı-Hal Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı , Balıkesir.
- Doğan, M., 2004. 21.Yüzyılın Teknolojisi Nanoteknoloji. *Popüler Bilim Dergisi*, 128, 32-36.
- DPT, 2001. Bor Tuzları – Trona – Kaya Tuzu – Sodyum Sülfat – Stronsiyum. Çalışma Grubu Raporu, cilt 11, Ankara.
- Ertas, E., 2006. A New Method for the Synthesis of Dithienothiophene Based Monomers and New Potantial Organic Superconducting Compounds. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Eti Holding A.Ş., 2003. Bor Karbür Fizibilite Etüdü, Ankara.
- Fong, H., Chun, I., and Reneker, D.H., 1999. Beaded Nanofibers During Electrospinning. *Polymer*, 40, 4585-4592.
- Fong, H., and Reneker, D.H., 2000. Electrospinning and the Formation of Nanofibers and Structure Formation of Polymeric Fibers. Salem, D.R., Sussman, M.V., editors, Hanser, 225 - 246.

- Formhals, A., 1934. US Patent 1, 975, 5042.
- Ginzburg, L., and Landau, L., 1950. On Superconductivity and superfluidity. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 20, 1064.
- Gmelin, 1981. Handbook of Inorganic Chemistry, Boron Supplement. Elemental Boron, Boron Carbides, 2, 242.
- Grafe, T., and Graham, K.M., 2003. Nanofiber Webs From Electrospinning, Nonwovens in Filtration. Fifth International Conference, March 2003, Stuttgart, Germany, 1-5.
- Greenberg, Y., and Lumelsky, Y., 2008. YBCO Nanofibers Synthesized by Electrospinning a Solution of Poly(acrylic acid) and Metal Nitrates. *J. Mater Sci.*, 43, 1664-1668.
- Greenwood, N.N., 1975. Boron. Pergamon Press, Oxford, p.327
- Greenwood, N.N., 1973. Comprehensive Inorganic Chemistry, Chap. 11, Vol.1 Pergamon Press, Oxford.
- Gündüz G., Çolak, Ü., Tanrıverdi, S. 2006. Elektrospınleme Yöntemi İle Seramik Nanoelyaf Üretimi ve Karakterizasyonu. Tübitak Proje Sonuç Raporu, Proje No: Mag-273.
- Hartgerink, D.J., Beniash, E., and Stupp, I.S., 2001. Self-Assembly and Mineralization of Peptide-Amphiphile Nanofibers. *Science*, 294, 1684-1688.
- Higashibata, K., and Suzuki, H., 1990. Y-Ba-Cu-O Superconductor for Containing Antimony of Boron to Increase Current Density. U. S. Patent, Kabashuki Kaisha Toshiba, 4, 959, 348.
- Hong, K.H., 2007. Preparation and Properties of Electrospun Poly (vinyl alcohol)/Silver Fiber Web as Wound Dressings. *Polymer Engineering and Science*, 47, 43-49.
- Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Ramakrishna, S., and Lim, C.T., 2004. Electrospinning and Mechanical Characterization of Gelatin Nanofibers. *Polymer*, 45, 5361-5368.

- Huey, B.D., Lisjak, D., and Bonnell, D., 1999. Nanometer Scale Variations in Interface Potential by Scanning Probe Microscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (7), 1941-1944.
- Jorgensen, J.D., Chmaissem, O., Wagner J.L., Jensen W.R., Dabrowski, B., Hinks, D.G., Mitchell, J.F., 1997. Defects that control the properties of Tl- and Hg-based superconductors. *Physica C, Superconductivity*, 282-287, 97-100.
- Kamimura, K., Yoshimura, T., Nagaoka, T., Nakao, M., Onuma, Y., and Makimura, M., 2000. Preparation and Thermoelectric Property of Boron Thin Film *Journal of Solid State Chemistry*, 154, 153-156.
- Kayed, T. S., 2002. Properties of Boron Doped Tl-Ba-Ca-Cu-O Superconductors. *Materials Research Bulletin*, 38, 533-538.
- Kezuka, H., Xi, Z., and Zhang, Q., 1997. TEM-studies of Nano-structures of Ultrafine YBCO Particles. *Physica C*, 282-287, 523-524.
- Kılıç, A., Okur, S., Güçlü, N., Kölemen, U., Uzun, O., Özyüzer, A., Gencer, A., 2004. Structural and low-field magnetic characterization of superconducting MgB₂ Aires. *Physica C*, 415, 51-56.
- Künzler, J.E., Buehler, E., Hsu, F.S.L. and Wernick, J. H., 1960. Superconductivity in Nb₃Sn at High Current Density in a Magnetic Field of 88 kgauss. *Phys. Rev. Lett.*, 7, 209-215.
- Larrondo, L., and Manley, J., 1981. Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. I. Experimental Observations on Fiber Formation and Properties. *Journal of Polymer Science; Polymer Physics Edition*, 19, 909-920.
- Lee, K.W., and Pickett, W.E., 2004. Origin of Superconductivity in Boron-doped Diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 93(23), 7003-7007.
- Lee, J.H., Maeng, D.Y., Kim, Y.S., Won, C.W., 1999. The characteristics of Ni–Zn ferrite powder prepared by the hydrothermal process. *J. Mater. Sci. Lett.*, 18, 1029-1031.

- Li, F., and Vipulanandan, C., 2003. Production and Characterization of YBCO Nanoparticles. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 13, 2, 3196-3198.
- Liu, B., and Zeng, H.C., 2003. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 4430-4431.
- London, H., 1934. The Electromagnetic Equations of the Superconductor. *Nature*, 133, 497.
- London, F., and London, H., 1935. The Electromagnetic Equations of the Supraconductor. *Proc. Roy. Soc. A.*, 149, 71-88.
- Mondal, S., and Banthia, K.A., 2005. Low-Temperature Synthetic Route For Boron Carbide. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 287-291.
- Müller, P., ve Ustinov, A.V., 1997. *The Physics of Superconductors*, Springer, Germany, 4
- Nagy, J.B., 1999. Preparation of ultrafine particles of metals and metal borides in microemulsion, *Hand Book of Microemulsion Science and Technology*, P. Kumar and K. L. Mittal, Eds., 499–545.
- Ohta, H.I., Hirano, M., Nakahara, K., Maruta, H., Tanabe, T., Kamiya, M., Kamiya, T., Hosono, H., 2003. Fabrication and photo-response of pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 83 (5), 1029-1030.
- Okuyucu, H., 2002. Yiterbiyum-Baryum-Bakır Oksit Süperiletken Şeritlerin Sol-Jel Metodu ile Üretimi ve Karakterizasyonu. Doktora. Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Pathak, L. C., and Mishra, S. K., 2005. A Review on the Synthesis of Y-Ba-Cu-oxide Powder. *Supercond. Sci. Technol.*, 18, 67-89.
- Patil, P.S., and Kadam, L.D., 2002. Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films. *Applied Surface Science*, 199, 211–221.

- Pippard, A.B., 1950. Field Variation of the Superconducting Penetration Depth. Proc. Roy. Soc. A, 203, 98.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Lim, T.C., Ma. Z., 2005. An Introduction to Elektrospinning and Nanofibers, Printed in Singapore by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Rangkupan, R., 2002. Electrospinning Process of Polymer Melts, PhD Thesis, The Graduate Faculty Of The University Of Akron.
- Reneker, D.H, Yarin, A.L., S., Koombhongse, and H., Fong, 2000. Bending Instability of Electrical Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. Journal of Applied Physics, 87-9 ,4531-4547.
- Reneker, D.H., and Chun, I., 1996. Nanometre Diameter Fibres of Polymer, Produced by Electrospinning. Nanotechnology, 7, 216-223.
- Serradilla, I.G., and Calleja, A., 2002. Synthesizing the Y-123/Y-211 Composite by the PVA Method. Supercond. Sci. Technol., 15, 566–571.
- Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., and Ramkumar, S.S., 2005. Electrospinning of Nanofibers. Journal of Applied Polymer Science, 96, 557-569.
- Suga, K., Koshizaki, N., Yasumoto, K., Smela, E., 1993. Gas-sensing characteristics of zing oxide-nickel monoxide junction structures whit intervening ultrathin silica layer. Sens. Act. B, 13–14, 598-599.
- Specht, E.D., Sparks, C.J., Dhere, A.G., Brynestad, J., Cavin O.B., Kroeger, D.M., and Oye, H.A., 1988. Effect of Oxygen Pressure on The Orthorhombic-Tetragonal Transition in The High-Temperature Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Physical Review B, 37, 7426-7434.
- Şenol, F., Tayyar, E., Dogan, G. ve Yaman, N., 2005. Nanolifler ve Uygulama Alanları. Tekstil Maraton, 3, 20-25.
- Wu, M.K., Ashburn, J.R., Torng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.J., Wang, Y.Q. and Chu, C.W., 1987. Superconductivity at 93 K in a New

- Mixed-Phase Y-B-Cu-O System at Ambient Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 9, 908-910.
- Xia, Y., Li, D., 2004, "Elektrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?", *Adv. Mater.*, 16, 14, 1151-1170.
- Yan, H., Huang, M.H., Mao, S., Feick, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R., and Yang, P., 2001. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*, 292, 1897.
- Yang, X., Shao, C., Guan, H., Li, X., Gong, J., 2004. Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor. *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 625-627.
- Yang, W., Zuo, W., Zhu, M., Yu, H., Chen, Y., and Zhang, Y., 2005. Experimental Study on Relationship Between Jet Instability and Formation of Beaded Fibers During Electrospinning. *Polymer Engineering Science*, 45, 704-709.
- Zhong, L., Yeping, Y., Jianfang, L., and Yingchun, L., 2005. Starch Crosslinked whit Poly (vinyl alcohol) by Boric Acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1394-1397.

EK-1 PVA, Borik Asit % Konsantrasyon Deneyleri

PVA Konsantrasyonu	Deiyonize Su Miktarı (mL)	PVA Miktarı (g)	B.A ile Çapraz Bağ %	B.A Miktarı (g)	Çözeltilerini Hazırlama	Elektrospindleme	Açıklama
2.50%	40	1	100	0.47	Başarılı	Spinlenemedi	Çok fazla akışkan
2.50%	100	2.5	87	1.02	Başarılı	Spinlenemedi	Çok fazla akışkan
5%	100	5	120	2.82	Başarısız	Spinlenemedi	
5%	100	5	49	1.17	Başarılı	Spinlenemedi	Akışkan
8%	*60 + 12,5	5	10	0.234	Başarılı	Spinlendi	Biraz akışkan
10%	*50 + 12,5	5	10	0.234	Başarılı	Spinlendi	Normal
12%	*40 + 12,5	5	10	0.234	Başarılı	Spinlendi	Biraz akışkanlığı az
10%	*50 + 15	5	20	0.468	Başarılı	Spinlendi	Biraz akışkanlığı az
10%	*50 + 15	5	30	0.703	Başarılı	Spinlenemedi	Akışkanlığı çok az