

**YİTERBİYUM-BARYUM-BAKIR OKSİT SÜPERİLETKEN ŞERİTLERİN
SOL-JEL METODU İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

725794

HASAN OKUYUCU

**DOKTORA TEZİ
(Metal Eğitimi)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

175794

**Kasım 2002
ANKARA**

Hasan OKUYUCU tarafından hazırlanan YİTERBİYUM-BARYUM-BAKIR OKSİT SUPERİLETKEN ŞERİTLERİN SOL-JEL METODU İLE ÜRETİMİ VE KAREKTERİZASYONU adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

I. Kamakaf
Prof. Dr. İshak KARAKAYA
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Metal Eğitimi Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Muhiiddin TİMUR

M. Timur

Üye : Prof. Dr. İshak KARAKAYA

I. Kamakaf

Üye : Prof. Dr. Sedat ÖZBİLEN

S. Özbilen

Üye : Doç. Dr. Burhanettin İZEM

B. İzem

Üye : Yrd. Doç. Dr. Halil ARIK

Halil Arık

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

[Signature]

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. SÜPERİLETKENLİK	6
2.1. Klasik ve Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlik	6
2.1.1. Giriş	6
2.2. Süperiletkenliğin Temel Esasları	8
2.3. Süperiletken Tel ve Şerit Üretimi	13
2.4. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Uygulama Alanları	15
2.4.1. YSS İletken/bobinler	16
2.4.2. Nükleer manyetik rezonans	17
2.4.3. Magnetik rezonans görüntüleme (MRI).....	17
2.4.4. Manyetik itme/manyetik kaldırma.....	17
2.4.5. Manyetik asılma.....	18
2.4.6. Güç uygulamaları.....	18
2.4.7. Muhtemel gelişmeler.....	19
3. SÜPERİLETKEN ÜRETİMİNDE SOL-JEL İŞLEMİ	20
3.1. Sol-Jel İşleminde Kullanılan Çözücüler	21
3.2. Komplekslerin Dönüşüm Mekanizması	23
3.3. Metal Tuz Çözeltileri	25
3.4. Yoğunlaşma Mekanizmaları.....	25
3.4.1. Oksalasyon ile yoğunlaşma.....	25
3.4.2. Oksalasyon ile yoğunlaşma	26
3.5. Alkoksit Çözeltileri	27
3.6. Diğer Ön Başlatıcılar	29
3.7. Ön Başlatıcıların Karışımı	30
3.7.1. İki alkoksitin bir arada karıştırılması	30
3.7.2. İki metal tuzunun karıştırılması	33
3.7.3. Bir metal alkoksit ile bir metal tuzunun karıştırılması.....	34
3.8 İnce Film Oluşumu	34
3.9. Sol-Jel İşleminin Avantaj ve Dezavantajları;.....	37
3.10. Uygulama Alanları	38
3.10.1. İnce film ve kaplamalar	38
3.10.2. Diğer uygulamalar.....	39
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
4.1. Giriş	41

4.2. Üretim	41
4.2.1. Nikel şeritin tavlama	41
4.2.2. Çözelti hazırlama	42
4.2.3. Tampon tabaka kaplanması	42
4.2.4. Süperiletken filmin kaplanması	45
4.3. Tampon Tabaka, Süperiletken ve Ni Şeritin Karakterizasyonu	45
5. SONUÇLARIN İRDELENMESİ	51
5.1. Ni Şeritlerin Tavlama	51
5.1.1. Nikel şeritte kristalografik yönelme	54
5.1.2. Nikel şeritte yüzey mikroyapısı	67
5.2. Gadolinyum Oksit Tampon Tabakanın Kaplanması	70
5.2.1. Çözeltinin hazırlanması	70
5.2.2. Kaplama ve kurutma	70
5.2.3. Gadolinyum oksitte kristalografik yönelme oluşumu	77
5.2.4. Gd ₂ O ₃ tampon tabakanın mikroyapı incelemesi	81
5.3. Süperiletken Film	85
5.3.1 A Çözeltisi ile kaplanan süperiletken film	86
5.3.2 B Çözeltisi ile kaplanan süperiletken film	92
5.3.3 Süperiletkenlik sonuçlarının irdelenmesi	94
6. DEĞERLENDİRME	98
7. ORJİNAL KATKI	100
KAYNAKLAR	101
EKLER	107
ÖZGEÇMİŞ	131

**YİTERBİYYUM-BARYUM-BAKIR OKSİT SÜPERİLETKEN ŞERİTLERİN
SOL-JEL METODU İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU
(DOKTORA TEZİ)**

Hasan OKUYUCU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Kasım 2002**

ÖZET

Şerit yüzeyine kaplanmış Yb-123 ($\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) süperiletken ince filmin vakumsuz ortamda sol-jel metodu ile üretimi yapılmış ve karakterize edilmiştir. Taşıyıcı malzeme olarak kullanılan nikel şeritler 800 °C ile 1050 °C arasındaki sıcaklıklarda farklı zamanlar için indirgen atmosferde kristalografik yönlendirme tavlmasına tabii tutulmuştur. Nikel şerit, ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy), AFM (Atomic Force Microscopy), X-ışınları, kutup diyagramı ve optik mikroskop kullanılarak yüzey kalitesi, tane sınırı derinleşmesi ve kristalografik yönlenme kalitesi açısından karakterize edilmiştir. Taşıyıcı malzeme ile süperiletken malzeme arasına, süperiletken malzeme ile taşıyıcı malzemenin reaksiyonunu önlemek ve taşıyıcı malzemede oluşan kristalografik yönlenmeyi süperiletken tabakaya taşımak amacı ile konan tampon tabaka, sol-jel metodu ile vakumsuz ortamda kaplanmıştır. X-ışınları analizi, ESEM, Kutup diyagramı, AFM ve optik mikroskop kullanılarak yapılan incelemeler, tampon tabakanın homojen çatlaksız ve gözeneksiz olduğunu ve kristalografik yönlendiğini göstermiştir. Tampon tabakanın kristalografik yönlenmesine, daldırma sayısının, ısı işlem sıcaklığının ve süresinin etkileri araştırılmıştır. Süperiletken Yb-123 tabakası da yine vakumsuz ortamda sol-jel metodu ile kaplanmıştır. Süperiletken filmlerin kritik geçiş sıcaklığı dört nokta ölçüm metodu ile yapılmıştır. Süperiletken geçiş sıcaklığı 77 K olduğu ve sıvı azot sıcaklığında çalışabildiği belirlenmiştir. X-ışınları ile kristalografik yönlenme özelliği araştırılmış ve süperiletken filmlerde kısmen kristalografik yönlenme olduğu bulunmuştur.

Bilim Kodu : 604.01.01

Anahtar kelimeler : Süperiletken, Yb-123, Sol-jel, Kristalografik yönlenme

Sayfa Adedi : 133

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. İshak KARAKAYA

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF SURFACE COATED YB-123 CONDUCTORS BY A NON-VACUUM SOL-GEL TECHNIQUE
(Ph. D. Thesis)**

Hasan OKUYUCU

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
November 2002**

ABSTRACT

Surface coated $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductor was produced by a non-vacuum sol-gel technique and it was characterized. Ni tape, which was used as substrate, was annealed at temperatures between 800 °C- 1050 °C for different times in reducing atmosphere to get texture. Then Ni tape was characterized by means of ESEM, XRD, Pole Figure, AFM and Optical microscopy. To prevent Ni reaction with Yb-123 and to transfer the texture from Ni tape to superconducting layer, Gd_2O_3 buffer layer was coated on Ni tape by using a non-vacuum sol-gel technique. By means of ESEM, XRD, Pole Figure and AFM, Gd_2O_3 buffer layer was found homogenous, pinhole and crack free and textured. Effects of number of dipping, annealing time and temperature on buffer layer texture were experimented. Superconducting Yb-123 layer was also coated by using a non-vacuum sol-gel technique. Four-point measurement was carried out to check the superconducting transition temperature. Critical transition temperature was found as 77 K and makes the operation in liquid nitrogen. Superconducting films were scanned by means of XRD 2θ and film were found to be partially textured.

Science Code : 604.01.01

Key words : Superconductor, Texture, Sol-Gel, Yb-123

Page number : 133

Adviser : Prof. Dr. İshak KARAKAYA

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkıları ile beni yönlendiren hocam Prof. Dr. İshak KARAKAYA'ya yine bana ABD'de çalışma imkanı tanıyıp çalışmalarına katkı sağlayıp yönlendiren hocam Dr. Yusuf S. HASÇİÇEK'e, bölüm başkan Doç. Dr. Mehmet TÜRKER'e, bir önceki bölüm başkan Doç. Dr. Burhanettin İNEM'e, Tez izleme komitesi üyesi Prof. Dr. Sedat ÖZBİLEN'e, Ekstraktif Metalurji Eğitimi Anabilimdalı Başkanı Yrd. Doç. Dr. Halil ARIK'a enstitü kayıt çalışmalarım da yardımcı olan Arş. Görevlileri Ahmet DURGUTLU ve Kubilay KARACİF'e birikimlerinden yararlandığım Dr. Erdal ÇELİK ve Dr. İbrahim H. MUTLU'ya, ESEM ve optik fotoğrafların çekimlerinde yardımcı olan Robert E. GODDARD'a, kutup diyagramları ölçümlerinde yardımcı olan David WARYOBA ve Dr. Lamartine MEDA'ya, AFM taramalarında yardımlarını esirgemeyen Mehmet RAMAZANOĞLU'na, çalışma grubundaki arkadaşlarım Dr. Ziya ASLANOĞLU ve Yalçın AKIN'a, manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim eşim Fatma OKUYUCU ve oğlum H. Fazıl OKUYUCU'ya teşekkürlerimi sunarım.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Ni şerit yüzeyine süperiletken kaplamada kullanılan perovskit yapılı bazı tampon tabakalar ve fiziksel bazı özellikleri	5
Çizelge 2.1. YSS Film üretiminde kullanılan fiziksel ve kimyasal metotlar ..	14
Çizelge 2.2. Süperiletkenlerin genel kullanım alanları.....	16
Çizelge 3.1. Bazı çözücülerin dielektrik özellikleri ile beraber listesi.....	24
Çizelge 3.2. Bazı alkoksitlerin kısaltmaları ve gösterimleri.....	28
Çizelge 4.1. Kaplama da kullanılan çözeltiler ve bileşenleri.....	44
Çizelge 5.1. Farklı sıcaklık ve zamanlarda yapılan tavlama sonucu elde edilen Ni numunelerin ϕ ve ω taramalarının yarı maksimumda tam genişlik (FWHM) değerleri	66

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Nikel şerit üzerine kaplanan tampon tabaka/tabakalar ve YBCO süperiletken tabakanın şematik görüntüsü	4
Şekil 2.1. Süperiletkenlik geçiş sıcaklığının tarihi gelişimi.....	7
Şekil 2.2. Negatif yüklü bir atom, süperiletken kafesindeki pozitif yüklenmiş iki iyon arasından geçerken, iyonlar içe doğru çekilir. Kafes yapısındaki bu bozunma bu bölgede pozitif yüklerin artmasına ve bu bölgenin negatif yüklü elektronlar için bir çekim uygulamasına sebep olur.....	9
Şekil 2.3. Cooper çifti olarak adlandırılan iki elektronun bir araya gelip birbirine bağlanması ve beraber hareket etmesi.....	10
Şekil 2.4. Süperiletken ve normal hallerde manyetik alan çizgilerinin durumu.....	13
Şekil 3.1. Tetraetilsilikat (TEOS)-su-etanol sisteminde kompozisyona göre kaplama fiber ve monolit oluşumu üçgen grafikte verilmektedir... .	22
Şekil 3.2. Alkoksit grubuna ait bazı komplekslerin merkezdeki aynı metale bağlanma şekilleri	28
Şekil 3.3. Karışık alkoksit $ZrAl_2(OPr)$ nin teorik yapısı	31
Şekil 3.4. İnce film oluşumunda işlem basamaklarını gösteren akış diyagramı	36
Şekil 4.1. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan akış diyagramının şematik gösterimi	43
Şekil 4.2. Yüzeye kaplanmış YbBCO iletkenin üretim akış şeması	46
Şekil 4.3. Şeritin çözeltiden çekilişi ve film oluşum mekanizmasının şematik gösterimi	48
Şekil 4.4. Tampon tabakaların ve YbBCO süperiletken filmin daldırmadan sonra kurutulduğu 3 bölge fırın	49
Şekil 4.5. Süperiletken geçiş sıcaklığının ölçümünün şematik gösterimi.....	50
Şekil 5.1. Tavlanmak üzere kuvarz boru üzerine sarılmış Ni şerit	52

Şekil 5.2 . Tane boyutu (a) ve ASTM tane boyutu numarasının, (G), (b) tavlama sıcaklığı ve zamanına göre değişimi	53
Şekil 5.3. 1050 °C de 30 dakika süre ile %4 H ₂ -Ar atmosferinde tavllanmış olan Ni şeritin optik mikroskopta çekilmiş olan oyuna kesit bir fotoğrafı	55
Şekil 5.4. 800 °C de 2 saat tavllanmış Ni şeritin dağlamadan sonraki yüzeyinden optik mikroskopta alınmış mikroyapısı	56
Şekil 5.5. 1050 °C de 15 dakika tavllanmış Ni şeritin dağlama yapılmadan optik mikroskopta alınmış mikroyapısı.....	56
Şekil 5.6. 1050 °C de 15 dakika tavllanmış Ni şeritin dağlama yapılmadan optik mikroskopta alınmış mikroyapısı.....	57
Şekil 5.7. Çizelge 1 de gösterilen deney parametreleri kullanılarak yapılan tavlama sonucunda elde edilen Ni şerit numunelerin XRD 2θ taramaları.	58
Şekil 5.8. FWHM (yarı maksimumda tam genişlik) değerinin a) Phi ve b) Omega taramaları için hesaplanma metodu	60
Şekil 5.9. Üzerlerinde yazıldığı gibi çeşitli ısı işlemlere tabi tutulmuş nikel şerite ait φ taramaları.....	63
Şekil 5.10. Üzerlerinde yazıldığı üzere çeşitli ısı işlemlere tabi tutulmuş Ni şerite ait ω taramaları	66
Şekil 5.11. 1050 °C %4 H ₂ -Ar atmosferinde 20 dakika süre ile tavllanmış nikelin AFM (Atomic Force Mikroskopy) yüzey profilometresi ..	69
Şekil 5.12. Gd ₂ O ₃ kaplama için kullanılan çözeltinin havada ve argon ortamındaki DTA sonuçları	71
Şekil 5.13. Gd ₂ O ₃ kaplama için kullanılan çözeltinin havada yapılan TGA sonucu	72
Şekil 5.14. Nikel şerit yüzeyine 2 defa daldırılarak kaplanmış Gd ₂ O ₃ tampon tabakanın kristalografik yönlendirme tavlamasından sonra enine kesitinin SEM fotoğrafı.....	74
Şekil 5.15. Kaplama çözeltisine daldırılıp 3 bölge fırında kurutulan	

- Gd_2O_3 tampon tabaka kaplanmış Ni şeritin kristalografik yönlenme tavlamasından önceki XRD 2θ sonucu..... 75
- Şekil 5.16. Kaplama çözeltisine daldırılıp 3 bölgesi fırında kurutulan Gd_2O_3 tampon tabaka kaplanmış Ni şeritin tavlamadan önceki yüzeyinin optik mikroskopta çekilmiş fotoğrafı 75
- Şekil 5.17. Kaplama çözeltisine daldırılıp 3 bölgesi fırında kurutulan Gd_2O_3 tampon tabaka kaplanmış Ni şeritin tavlamadan önceki yüzeyinin ESEM fotoğrafı..... 76
- Şekil 5.18. Kilasyon malzemesi olarak farklı oranlarda GAA (Glasiyel Asetik Asit), AA (Asetil Aseton) ve TFA (Trifloro Asetik Asit) ile hazırlanmış Gd_2O_3 tampon tabakaların $1150\text{ }^\circ\text{C}$ de 10 dakika ısıtılması sonucu elde edilen XRD 2θ sonuçları..... 78
- Şekil 5.19. Kilasyon malzemesi olarak asetil aseton ve glasiyel asetik asitin 3:1 oranında kullanıldığı çözeltiden birer kere daldırılarak hazırlanmış numunelerin $1050\text{-}1150\text{ }^\circ\text{C}$ arasında 10 dakika süre ile yapılan ısıtılmasından sonra elde edilen XRD 2θ sonuçları 79
- Şekil 5.20. Kilasyon malzemesi olarak asetil aseton ve glasiyel asetik asitin 3:1 oranında kullanıldığı çözeltiden farklı daldırmalarda hazırlanmış Gd_2O_3 tampon tabakaların $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 dakika ısıtılmasından sonra elde edilen XRD 2θ sonuçları 79
- Şekil 5.21. Asetil aseton ve glasiyel asetik asit miktarının 3:1 oranında kullanıldığı çözeltiye bir defa daldırılarak $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 dakika süre ile tavllanmış Gd_2O_3 tampon tabakanın ϕ ve ω taramaları... 80
- Şekil 5.22. Bir defa daldırılıp kristalografik yönlendirme tavlamasına tabii tutulmuş gadolinyum oksitin ESEM yüzey mikroyapısı 81
- Şekil 5.23. Bir defa daldırılıp kristalografik yönlendirme tavlamasına tabii tutulmuş gadolinyum oksitin ESEM mikrofotografı..... 82
- Şekil 5.24. Bir defa daldırılarak Gd_2O_3 kaplanmış Ni şeritin kenar kısmındaki kaplanmamış bölgenin optik mikroskopta alınmış fotoğrafı..... 83
- Şekil 5.25. Nikel şerit yüzeyine, bir defa daldırılarak kaplanmış Gd_2O_3 tampon tabakanın $5\times 5\text{ }\mu\text{m}$ AFM yüzey profilometresi 84
- Şekil 5.26. Nikel üzerine kaplanmış Gd_2O_3 tampon tabaka ve Yb-123 süperiletken tabakaların şematik görünüşü 85

- Şekil 5.27. A çözeltisi kullanılarak 2 daldırma Gd_2O_3 kaplanmış Ni şerit üzerine 10 defa daldırılarak hazırlanmış Yb-123 süperiletken şeritin süperiletkenlik geçiş grafiği. Süperiletkenlik geçiş bölgesinin grafiği ayrıca şekil içerisinde verilmiştir 86
- Şekil 5.28. A çözeltisi kullanılarak 2 daldırma Gd_2O_3 kaplanmış Ni şerit üzerine 10 defa daldırılarak hazırlanmış Yb-123 süperiletken şeritin XRD 2θ taraması 87
- Şekil 5.29. 2 daldırma Gd_2O_3 tampon tabaka kaplanmış Ni şerit üzerine A çözeltisine 10 defa daldırılarak hazırlanmış Yb-123 süperiletken filmin 4,2 K sıcaklıkta ölçülmüş I_c grafiği 89
- Şekil 5.30. A çözeltisi ile kaplanan süperiletken filme uygulanan tavlama profili 89
- Şekil 5.31. Asetat ön başlatıcı kullanılarak kaplanmış Yb-123 süperiletken filmin, tavlama sonrası alınmış ESEM fotoğrafları. Fotoğraflar aynı bölgeden alınmıştır 91
- Şekil 5.32. İki defa daldırılarak Gd_2O_3 tampon tabaka kaplanmış Ni şerit üzerine B çözeltisine 6 ve 7 defa daldırılarak kaplanmış Yb-123 süperiletkenin süperiletkenlik geçiş grafiği. Süperiletkenlik geçiş bölgesinin grafiği ayrıca şekil içerisinde verilmiştir. 92
- Şekil 5.33. İki defa daldırılarak gadolinyum oksit tampon tabaka kaplanmış Ni şerit üzerine B çözeltisi ile kaplanmış Yb-123 süperiletken (6 daldırma) filmin XRD 2θ sonucu 93
- Şekil 5.34. B çözeltisi ile kaplanan film için başarılı ısıl işlem profili 94
- Şekil 5.35. B çözeltisine altı defa daldırılarak kaplanan süperiletken filmin farklı büyütme oranlarında ESEM fotoğrafları 95
- Şekil 5.36. YBCO süperiletken malzemenin kritik geçiş sıcaklığının oksijen içeriğine bağlı olarak değişimi 97

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
Å	Angstrom
Ω	Ohm
AFM	Atomic Force Microscopy
CVD	Chemical Vapor Deposition (Kimyasal buhar biriktirme)
DC	Doğru akım
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
FWHM	Full width at half maximum (Yarı yükseklikte tam genişlik)
HTS	High Temperature Superconductor (Yüksek sıcaklık süperiletkeni)
K	Kelvin
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MOCVD	Metalorganik Chemical Vapor Deposition
RABITS	Rolling assisted biaxially textured substrates
T_c	Kritik süperiletken geçiş sıcaklığı
XRD	X ışınları difraksiyonu
Y-123	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Yb-123	$\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
YbBCO	$\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Yb-211	$\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$
YBCO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
YSS	Yüksek sıcaklık süperiletken
ϕ	Phi açısı
μm	mikrometre
θ	teta açısı
ω	omega açısı

1. GİRİŞ

Süperiletkenlik, malzemelerin elektrik akışına direnç göstermeden elektrik iletmesi olarak tanımlanabilir. Dünya çapında bilimadamları ve mühendisler yıllardır bu önemli olayın anlaşılmasına ve geliştirilmesine çalışmaktadırlar. Süperiletkenlik keşfedildiği yıldan itibaren 75 yıl süre ile adeta ölü bir alan idi. Son zamanlara kadar çok düşük sıcaklıklar ve dolayısı ile çok yüksek maliyetler gerektirdiği için çok sınırlı ortamlarda ilgi odağı ve araştırma konusu olmakta idi. Ancak helyuma göre daha ucuz olan sıvı azot ortamında (77 K) çalışan süperiletkenlerin keşfi dikkatleri bu yöne çevirdi.

Süperiletkenler elektriği, herhangi bir enerji kaybına uğramadan iletme kabiliyetine sahiptirler. Bir ampülde ya da bir elektrik ısıtıcısında elektriksel direnç ısı ve ışık meydana getirir. Normal bir iletkende, mesela bakır telde, akım oluştuğu zaman enerjinin bir kısmı kayba uğrar. Al ve Cu gibi metallerde elektrik, dış enerji seviye elektronlarının, bireysel olarak bir atomdan diğerine hareketi ile iletilir. Elektronlar bir atomdan diğerine hareket etmeye başlayınca kafes hataları ve kafes içerisindeki yabancı unsurlarla çarpışmaya başlarlar. Bu engellere çarpan elektronlar ısı açığa çıkararak enerji kaybına sebep olurlar.

Süperiletkenlerde ise elektronların davranışı oldukça farklıdır. İletken malzemedeki safsızlık ve kafes yapısı büyük oranda aynı olmasına rağmen, süperiletken elektronlar, kafes içerisinde engelsiz yolu takip ederek çarpışmasız hareket ederler. Böylece hiç bir engel ile çarpışmadığından sürtünmesiz hareket edebilen elektronlar, kayda değer bir akım ve enerji kaybına uğramadan elektriği iletirler.

Süperiletkenliği ilk keşfedilen metal, helyum içerisinde 4,2 K'e soğutulduğunda süperiletken davranış sergilediği gözlenen cıvadır. 1986 yılında Bednorz ve Muller [1] yüksek sıcaklık süperiletkenliği bulduklarında, bu malzemelerin kullanım alanlarının çok yaygın olacağı düşünülerek oldukça ilgi çekmişti. İlk keşfedilen yüksek sıcaklık süperiletken, 35 K'de kritik geçiş sıcaklığı gösteren ve $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ formülü ile gösterilen bakır oksit

bileşimidir. Bu süperiletkenin keşfi ile araştırmalar özellikle bakıroksit üzerinde yoğunlaşmış ve günümüze gelinmiştir.

Süperiletken teller başlıca iki gruba ayrılırlar; 1) Boru (toz dolu boru) içerisinde toz (Powder-in-tube) (ilk nesil): Boru yüksek sıcaklık süperiletkene hem şekil verir hemde gerilmeye maruz kaldığı zaman gerilme ve dayanma kuvveti verir. Bu uygulamada, hazırlanan süperiletken toz, gümüş bir boru içerisine doldurularak iç kısmı süperiletken olan malzeme üretilmiş olur [2]. 2) Kaplanmış iletkenler (Coated Conductors) (İkinci nesil): Materials Research Society'nin 10 Nisan 1996 daki bahar mitinginde Oak Ridge National Laboratory-ABD'den, araştırmacılar, 3 mm genişliğinde ve 15 mm uzunluğunda bir süperiletken geliştirdiklerini açıkladılar [3]. Bu araştırma grubunun geliştirdiği sistem bir altlık üzerine kaplanmış süperiletken ihtiva etmekte idi. Hadde yardımı ile RABITS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates) iki eksenli yönlendirilmiş altlık oluşturma, süperiletken malzeme üretimi konusunda önemli gelişmelerdendir [3]. Tampon tabakalar bu altlıklar üzerine epitaksiyel olarak çeşitli tekniklerle kaplanırlar. Süperiletken kaplamalarda altlık olarak çoğunlukla Ni ve Ni alaşımları kullanılmaktadır. Ni ve Ni alaşımları, mekanik dayanımı, kristaloğrafik olarak kolay yönlendirilebilmesi ve $3,52 \text{ \AA}$ luk kafes sabiti ile kaplama süperiletkenler için tercih edilmektedir [4-7]. Ni şeritlere ilaveten yönlendirilmiş bakır şeritler de, tampon tabaka kaplandıktan sonra süperiletken kaplama amacı ile altlık malzeme olarak kullanılmış ancak bakır fazla yaygınlaşmamıştır [8]. Süperiletken kaplama amacı ile Ni şeritler üzerine bir çok çalışma yapılmış [4-7] ve bu çalışmalar sonucunda Ni şeritlerde yönlendirme elde edilmiş ve bu şeritler üzerine süperiletkenler başarı ile kaplanmıştır [9-14]. Ayrıca Ni kolay şekillendirilebilir ve oksitlenmeye karşı direnci dolayısı ile de kaplanmış iletkenler için en iyi altlık olarak kullanılmaktadır.

Yüksek sıcaklık süperiletken malzemelerin üretiminde altlık seçimi çok önemlidir. Altlığın en önemli özelliği YSS'in (yüksek sıcaklık süperiletken) tüm gereksinimlerini karşılamasıdır. YSS de kullanılan altlıkların ne gibi özelliklere sahip olması gerektiği, bu malzemelerin keşfinden buyana aktif olarak

araştırılmaktadır. Altlıklarda arzu edilen bazı özelliklerin bir listesi aşağıda verilmiştir.

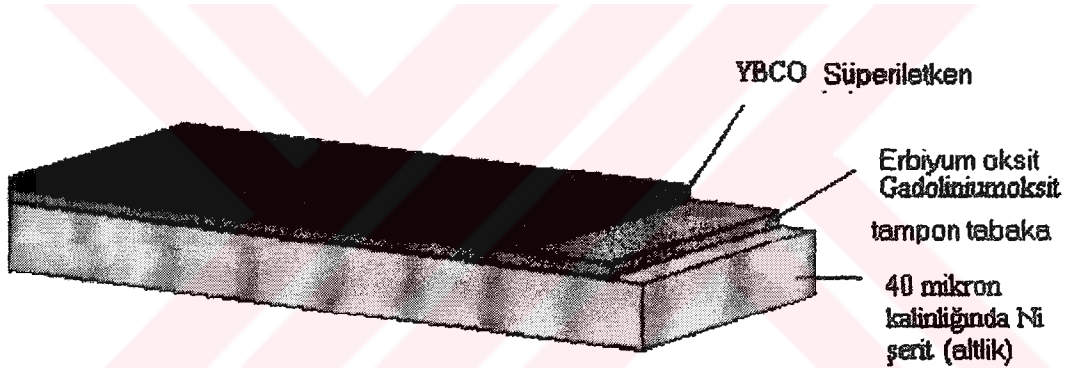
- Süperiletken film ile ısı uyum
- İki eksenli yönlendirilmiş tabaka
- Kafes uyumu
- Kimyasal denge
- Düzgün yüzey
- Uygun dielektrik özellikleri
- İşlem sıcaklığı esnasında faz dönüşümü olmaması
- İkinci faz ve safsızlık içermemesi
- İzotropi
- Yarı iletken teknolojisi ile uyumlu olarak kullanılabilmesi [15].

Nikel üzerine doğrudan süperiletken kaplama yapıldığında, Ni ve süperiletken malzeme arasındaki kafes parametresi farkı süperiletken malzemede kristaloğrafik olarak yönlendirme oluşumunda probleme yol açmaktadır. Buna ilaveten, nikel, süperiletken malzeme içerisine yayılarak süperiletken malzemenin yapısını bozmaktadır [5]. Bu tip problemleri ortadan kaldırmak için epitaksiyel seramik tampon tabakalar, Ni şerit ve süperiletken malzeme arasına, hem nikelin süperiletken tabakaya yayılmasını önlemek, hem de nikel şeritten süperiletken tabakaya iki yönlü kristaloğrafik yönlendirmeyi taşımak için konurlar [16].

Bu amaçla, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [17], SrTiO_3 [18], LaAlO_3 [19], CeO_2 [20], BaTiO_3 , ve Gd, Er, Y, Yb, Tb, La, Ho, Lu, Sm, Dy, Nd gibi nadir metal oksit [21-28] tampon tabakalar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tampon tabakalar, Ni ve süperiletken malzeme arasında herhangi bir etkileşimi önleyecek kalınlıkta olmalıdır. Altlık, tampon tabaka/tabakalar ve YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) süperiletkenin böyle bir dizilişi şekil 1.1 de gösterilmiştir. Tampon tabakalar için asgari kalınlık tam olarak bilinmemekle beraber, farklı tampon tabaka malzemesi kullanılarak, 200 nm kalınlıkta kaplanan tampon tabakalar kullanılarak başarılı süperiletken filmler kaplanmıştır.

Tampon tabakalar, yukarıda bahsedilen fonksiyonlar için kullanılırken, bazan tek bir tampon tabaka bazan da iki ya da daha çok tampon tabaka aynı anda kullanılmaktadır. Çoklu tampon tabaka kullanımı, tabakalar arası geçişi ve kafes sabiti uyumunu sağlamak için yapılmaktadır [28].

Ni şerit üzerine tampon tabaka koyarak yapılan çalışmaların yanısıra, son zamanlarda Ni'li oksitleyerek bir bariyer oluşturmaya yönelik çalışmalar da yapılmaktadır [29]. Bu metodla, henüz istenen yönlendirme elde edilememiştir. Süperiletken kaplamada yaygın olarak kullanılan tampon tabakaların bir listesi çizelge 1.1 de verilmiştir.



Şekil 1.1. Nikel şerit üzerine kaplanan tampon tabaka/tabakalar ve YBCO süperiletken tabakanın şematik görüntüsü

Tampon tabaka ve süperiletken tabakalar hazırlanırken sol-jel metodunun yanısıra metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), gibi kimyasal metotlar ve elektron ışın buharlaştırması, flaş buharlaştırma, plazma sprej, MBE (molecular beam epitaksi), laser aşındırma gibi fiziksel metotlar da kullanılmaktadır [15]. Bunların yanı sıra elektrokimyasal kaplama metodu kullanılarak gümüş üzerine hidroksit esaslı çözeltilerden YBCO kaplaması da yapılmıştır [30].

Sol-jel haricinde tampon tabaka kaplama amacı ile kullanılan diğer metotların bir çoğu vakum altında çalışmakta ve maliyeti yüksek olmaktadır.

Bu çalışmada Ni yüzeyine tampon tabaka ve daha sonra süperiletken tabakanın vakumsuz ortamda sol-jel metodu ile kaplanması ve metrelerce kaplamaların sürekli üretimi amaçlanmıştır. Yapılan kaplamaların yüksek süperiletkenlik geçiş sıcaklığı (T_c) ve kritik akım yoğunluğu taşıma özelliklerine sahip olması için homojen, pürüzsüz ve kristaloğrafik olarak yönlendirilmiş olması şart olup bu çalışmada da üretim bu yönde amaçlanmıştır.

Çizelge 1.1. Ni şeritin yüzeyine süperiletken kaplamada kullanılan perovskit yapılı bazı tampon tabakalar ve fiziksel özellikleri

Nadir Metal oksitler.	Yapı Tipi		% Kafes kayması		Ergime noktası (°C)
	Kübik Kafes parametresi a (Å)	Sözdeköbük Kafes parametresi $\frac{a}{2\sqrt{2}}$	Ni ile	YBCO ile	
Y_2O_3	10.604	3.750	6.22	-1.89	2410 C
La_2O_3	11.327	4.005	12.78	4.69	2307 C
Nd_2O_3	11.080	3.918	10.59	2.50	2272 C
Sm_2O_3	10.927	3.864	9.21	1.11	2300 C
Eu_2O_3	10.868	3.843	8.64	0.54	2291 C
Gd_2O_3	10.813	3.824	8.17	0.07	2330 C
Tb_2O_3	10.730	3.794	7.39	-0.72	2340 C
Dy_2O_3	10.665	3.771	6.78	-1.33	2340 C
Ho_2O_3	10.606	3.750	6.22	-1.89	2360 C
Er_2O_3	10.548	3.730	5.69	-2.42	2400 C
Tm_2O_3	10.487	3.708	5.09	-3.01	2425 C
Yb_2O_3	10.436	3.690	4.61	-3.50	2227 C
Lu_2O_3	10.390	3.674	4.17	-3.93	2487 C
Perovskit yapılı Oksitler					
$SrTiO_3$	3.904		10.5	2.45	2353
$La_2Zr_2O_7$	10.80	3.82	8.17	0.07	
$BaTiO_3$	4.011		12.80	4.80	

2. SÜPERİLETKENLİK

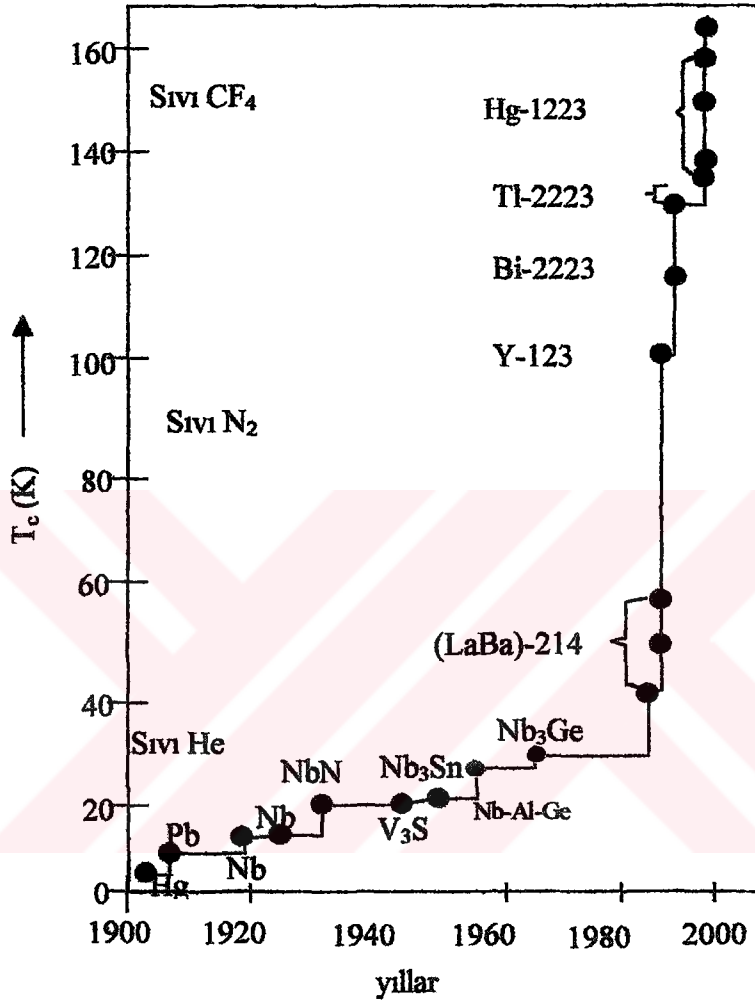
2.1. Klasik ve Yüksek Sıcaklık Süper İletkenlik

2.1.1. Giriş

Süper iletkenlik ilk defa 1911 yılında Kamerling Onnes'in öğrencileri ile beraber helyumun kaynama noktasının altındaki sıcaklıkta bazı metallerin dirençlerini ölçmeleri sırasında ortaya çıkmıştır. Civa, kurşun ve kalay gibi bazı metaller, belirgin bir kritik geçiş sıcaklığının (T_c) altında, dirençlerini tamamen kaybetmeleri sonucu süperiletken bir hale geçmektedir. Bununla beraber, süperiletkenlikle alakalı makroskopik kuantum teorisinin gelişmesinde, 1933 yılında, Meisner-effect olarak bilinen olayın, yani manyetik değişkenliğin manyetik çizgileri dışarıya itmesi olayının, keşfine kadar pek bir gelişme kaydedilmemiştir. Daha sonra F. London ve H. London hem Meisner olayını hemde direnç kaybını belirleyen bir formül geliştirdiler [31].

Elementel ve intermetalik bileşiklerde en yüksek T_c , 1972 ile 1973 yıllarında Nb_3Ge alaşımında 23 K olarak bulunmuştur. Bazı kavramların daha iyi anlaşılmasına karşılık 1973'ten 1986 yılına kadar önemli bir gelişme olmamıştır. Bu dönemlerde bazı teorisyenler, en yüksek T_c 'nin 23 K olabileceğini öne sürmüşler, buna karşılık bazıları ise, T_c 'nin oda sıcaklığına kadar yükselbileceği ihtimalini düşünerek çalışmaları teşvik etmişlerdir.

Nihayet 1986 yılında G. Bednorz ve A. Müller'in $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ içeren bakır oksit bileşiğini kullanarak yeni bir rekor olan 35 K'de T_c elde etmeleri, dikkatleri bu yöne yeniden yoğunlaştırmıştır. Şekil 2.1 den de görülebildiği gibi 1986 yılından sonra, T_c 'nin yükselmesi açısından, oldukça hızlı gelişmeler olmuştur. Bakıroksit esaslı seramiklerin süperiletkenlik göstermesinden sonra dünyanın bir çok yerinde bu yönde çalışmalar başlatılmıştır. Aralık 1986'da Houston Üniversitesinde hidrostatik basınç kullanılarak $LaBa-214$ 'ün ($La_2BaCu_4O_x$) 52,5 K'de süperiletken geçiş gösterdiği saptanmıştır [31].



Şekil 2.1. Süperiletkenlik geçiş sıcaklığının tarihi gelişimi

Son zamanlarda en önemli gelişme, Wu ve arkadaşları tarafından 1987 başlarında sıvı azotun kaynama noktasının üzerinde, $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_x$ seramiğinin, 93 K de T_c göstermesi ile kaydedilmiştir [31]. Nadir toprak metalleri ile üretilen yüksek sıcaklık süperiletkenlik için tipik gösterim RE-123'tür. Burada kullanılan nadir toprak metale göre bu gösterim, Y-123 ($YBa_2Cu_3O_7$) ya da Yb-123 ($YbBa_2Cu_3O_7$) gibi şekillerde olmaktadır. Saf halde Y-123 üretimi için ısı işlem sıcaklığı ve diğer bazı işlem parametreleri daha sonra belirlenmiştir [31]. Bunun hemen ardından $REBa_2Cu_3O_{7-δ}$ (RE = Y, Yb, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm ve Lu) formundaki bileşiklerin 90

K civarında T_c gösterdikleri saptanmıştır [31]. Azotun kaynama sıcaklığı olan 77 K'nin üzerinde süperiletken geçiş elde edildikten sonra, bir çok bakır oksit bileşiğinin süperiletkenlik gösterdiği saptanmıştır. Ocak 1988 de $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ bileşiğinin 110 K'de T_c gösterdiği saptanmış, daha sonra $Tl_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 'in 125 K'de T_c gösterdiği açığa çıkmıştır [31]. Ardından civa bazlı bakır oksitler keşfedilmiş ve $HgBa_2Ca_2Cu_3O_9$ 'in 134 K'de T_c gösterdiği 1993 yılı mayıs ayında bulunmuştur [31]. Daha sonra aynı bileşik üzerine hidrostatik basınç uygulanarak, T_c , şekil 2.1'de görüldüğü gibi, 164 K'e çıkarılmıştır [31]. Bakıroksit bileşiklerinin, süperiletken üretiminde kullanılması yaygın şekilde devam etmektedir. Bakır oksitli bileşikler kullanarak ince filmler, teller, şeritler ve kütle şeklindeki süperiletken malzemelerin üretimi devam etmektedir. Süperiletkenlerde T_c 'nin yanında bir başka önemli konu ise J_c ile gösterilen kritik akım yoğunluğudur. Bakıroksitli bileşiklerde rasgele yönelmiş taneler bulunduğu, yüksek açılı tane sınırlarındaki kusurlardan dolayı akım yoğunluğu azalmaktadır. Son yıllarda bu konuda oldukça fazla çalışma yapılmış, yüksek kalitede epitaksiyel ince filmler üretilerek akım yoğunluğu $10^6 A/cm^2$ 'ye kadar yükseltilmiştir [31].

Bu aşamada yüksek kaliteli süperiletken filmler farklı yöntemler kullanarak yaygın olarak üretilmektedir. Süperiletken şerit, tel hatta kablo sistemleri, sıvı-yönlendirme (melt-textured), kimyasal buhar biriktirme, metalorganik kimyasal buhar biriktirme gibi bir kaç farklı metotla üretilmektedir.

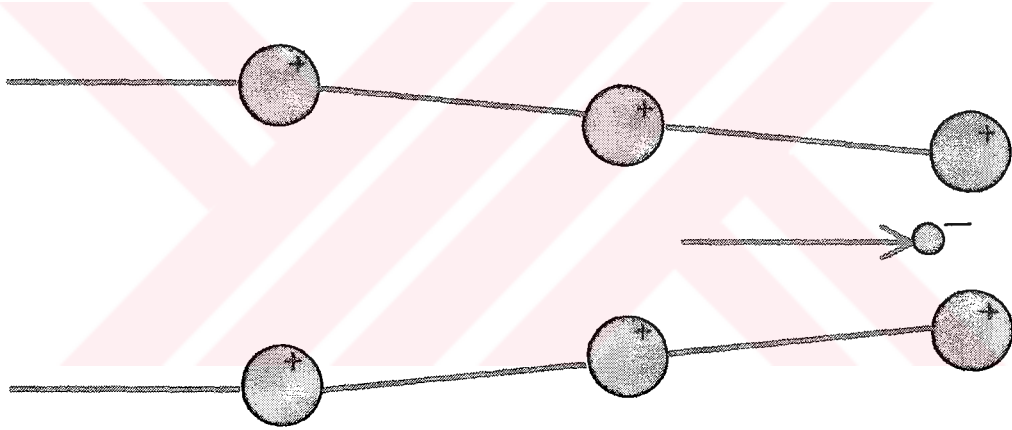
Bakıroksit bileşiklerinin yüksek T_c göstermelerinin sebeplerine yönelik araştırmalar katıhal fiziği için bir devrim olarak değerlendirilebilir. Bu konuda araştırmacılar halen yoğun çalışmalar yürütmektedirler.

2.2. Süperiletkenliğin Temel Esasları

Süperiletkenliğin mekanizması, ilk defa 1957 yılında üç amerikan fizikçi- John Barden, Leon Cooper, ve Robert Schrieffer- tarafından yapılan BCS teorisi ile tarif edilmiştir. BCS teorisi süperiletkenliğin mutlak sıfır sıcaklığına yakın bir

sıcaklıkta meydana geldiğini açıklamaktadır. Bu teori ile Barden, Cooper ve Schrieffer, akımı taşıyan elektronların, elektron çiftleri oluşturarak, dirence sebep olan tüm engelleri aştığını iddia etmektedirler. Bu elektron çiftleri, Cooper çiftleri olarak bilinmektedir.

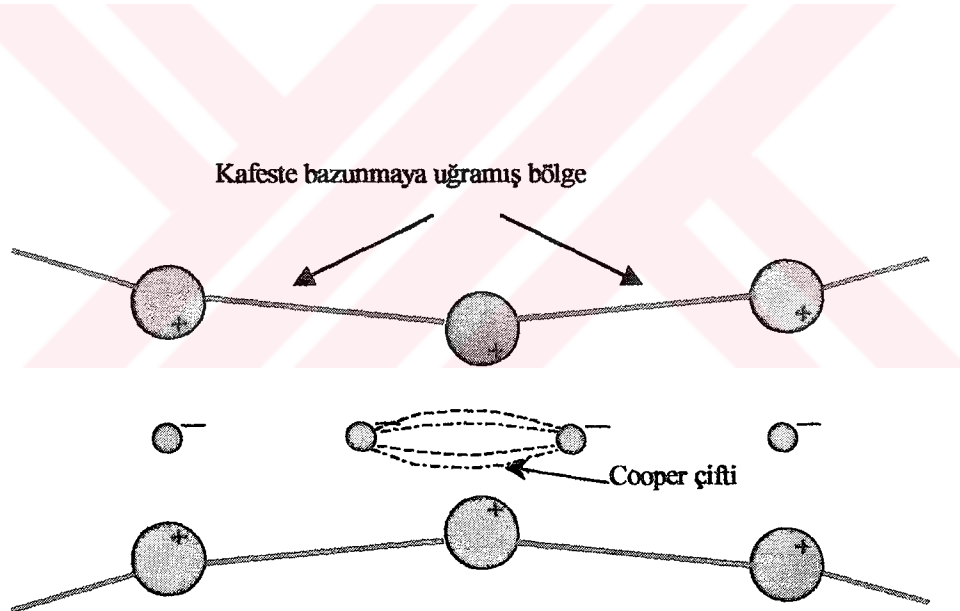
Bu teoriye göre, negatif yüklenmiş bir elektron, süperiletken kafes yapısındaki pozitif yüklenmiş bir iyonun yanından geçer. Bu durum da fononların itilmesine ve elektronların etrafında pozitif bir yük oluşmasına sebep olur. Şekil 2.2 de hareket eden bir elektronun çekiminden dolayı kafes yapısında meydana gelen değişim görülmektedir.



Şekil 2.2. Negatif yüklü bir atom, süperiletken kafesindeki pozitif yüklenmiş iki iyon arasından geçerken, iyonlar içe doğru çekilir. Kafes yapısındaki bu bozunma bu bölgede pozitif yüklerin artmasına ve bu bölgenin negatif yüklü elektronlar için bir çekim uygulamasına sebep olur

Elektronlar geçerken ve geçtikten sonra kafes yapısı bir yay gibi ileri geri hareket eder ve ikinci bir elektronda bu yolu takip eder. Bu işlem esnasında birbirini itmesi gereken elektronlar bir ağ oluştururlar. Fononların oluşturduğu çekim kuvveti elektronların birbirini itmesine sebep olan kuvveti bertaraf ederek süperiletkenliği sağlarlar. Bu geçiş sırasında iletken içerisinden geçen elektronlar birbirine bağlanmışlardır. Elektronlar, fononlar tarafından

aralarında belirli bir mesafe olmak kaydı ile bir sıraya dizilirler. Elektronlar, bir Cooper çifti yapıp kristal yapıdaki bir iyonun yanından geçtikleri zaman negatif elektron ve pozitif iyon arasındaki çekim kuvveti, bir iyondan diğerine geçen bir titreşime neden olur ve bu titreşim, çiftin ikinci elektronunun titreşimi absorbe etmesine kadar devam eder. Buradaki olay elektron çiftindeki elektronlardan biri fononu iter ve diğeride absorbe eder. Bu değişim Cooper çiftindeki elektronları bir arada tutar. Şekil 2.3 te bu mekanizmanın nasıl oluştuğu şematik olarak anlatılmıştır. Burada elektronlar birbirinden farklı olmadığı için, bu çiftlerin sürekli aynı kalmadığı, birbirlerini değiştirerek başka elektronlar ile çiftler oluşturabileceği dikkate alınmalıdır.



Şekil 2.3. Cooper çifti olarak adlandırılan iki elektronun bir araya gelip birbirine bağlanması ve beraber hareket etmesi

Süperiletken içerisinde çiftler halinde hareket eder. Elektronların hareketi otobandaki bir araba yarışına da benzetilebilir. Arabalardan bir tanesi hızlanırken önündeki havayı yarar ve arkasındaki arabayı oluşturduğu boşluğa çeker, atmosferdeki vakumlanmış kısma her taraftan hava hucum ederek bu bölgeyi hemen doldurur. Arkadan gelen araba da bu vakumlanmış bölgeyi dolduran hava ile beraber vakumlanmış bölgeye çekilir. Böylece

arkadaki araba öndeki araba tarafından etkili bir şekilde çekilmiş olur. Negatif yüklenmiş elektronlar iletkenin kristal kafesi içerisinde geçerken etrafındaki pozitif yüklü iyonları kendisine doğru çeker. Elektronun geçtiği bölgede birbirine yaklaşmış olan atomlar elektron geçtikten sonra tekrar eski haline dönerken yakındaki bir başka elektron pozitif yüklü atomlar tarafından çekilir ve öndeki elektron ile aynı yolu izleyerek hareket gerçekleşir.

Süperiletken haldeki elektronlar, hızlıca hareket eden araçların durumuna benzer bir düzen içerisinde dirler. Arabalar arasındaki vakum, arabalar arasında adeta bir çekim kuvveti oluşturarak onları bir arada tutar. Elektronların bazı etkileşimlerden dolayı çarpışmaları, yol üzerinde rasgele açığa çıkan rüzgardan dolayı meydana gelen araba çarpışmalarına benzetilebilir. Oluşan bu çarpışmalar, elektron çiftlerinin ayrılmasına sebep olur. Her çarpışma sonucunda bir ya da iki şerit trafiğe kapatılır.

BCS teorisi, kristal yapı içerisindeki etkileşimler sonucu, elektronların birinden diğerine çekilerek hareket ettiğini açıkça izah etmektedir. Bu durum, elektronların aynı yüke sahip olduğu gerçeğine rağmen geçerlidir.

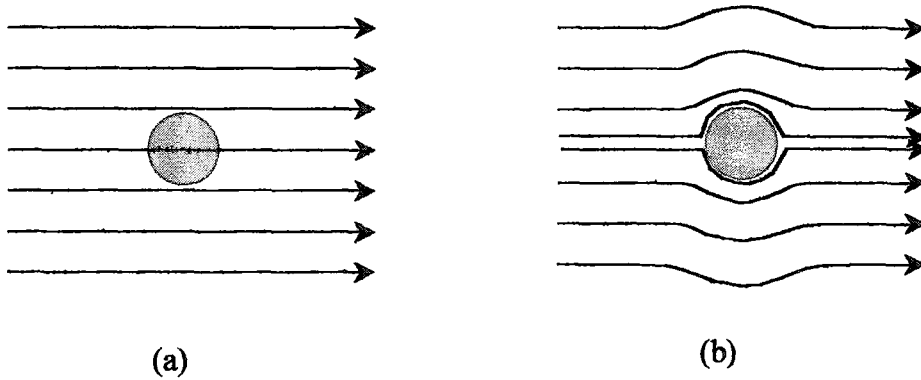
Süperiletkenler düşük sıcaklıklara soğutuldukları sürece, Cooper çiftleri azalmış moleküler hareket dolayısı ile birbirine yakın kalacaklardır. Süperiletken ısındıkça kafesteki titreşim daha fazla olacak ve artan titreşim çiftleri birbirinden ayıracaktır. Çiftlerin birbirinden ayrılmasında süperiletkenliğin bozulması sonucunu getirecektir.

Süperiletkenden elektrik akırını geçtiği zaman, elektrik enerjisinde herhangi bir kayıp olmadığı için, normal iletkene nazaran çok ince olan teller çok yüksek akımları taşımak için kullanılabilir. Bununla beraber bu malzemelerin de taşıyabileceği azami bir akım sınırı vardır. Bu akım sınırının üzerine çıkıldığı zaman malzemeler süperiletkenlik özelliğini kaybederler. Akım azami sınırın üzerinde olduğu zaman, malzeme süperiletkenlik sıcaklığının altında olsa dahi süperiletkenliğini kaybedecektir. Kritik akım yoğunluğu (J_c) sıcaklığın bir fonksiyonudur ve azalan sıcaklıkla kritik akım yoğunluğu artar.

Bir tel içinden geçen elektrik akımı tel etrafında bir manyetik alan oluşturur. Manyetik alanın kuvveti artan akımla beraber artar. Süperiletkenler enerji kaybına uğramadan çok büyük miktarlarda akım taşıma kabiliyetine sahip oldukları için çok güçlü elektromıknatıs oluşturmak için uygun malzemelerdir. Eğer süperiletken, süperiletkenlik geçiş sıcaklığının (T_c) altına soğutulursa süperiletken etrafında bir manyetik alan oluşacaktır. Şayet, süperiletken etrafındaki manyetik alan belirli bir değerin üzerine çıkar ise, süperiletken normal iletken hale dönüşecektir. Herhangi bir sıcaklıktaki azami manyetik alan değeri "Kritik Manyetik Alan" olarak bilinir ve H_c ile gösterilir. Tüm süperiletkenler için, malzemenin süperiletken olarak kalabileceği bir sıcaklık, manyetik alan ve akım yoğunluğu bölgesi vardır.

Tip I ve tip II olmak üzere iki çeşit süperiletken vardır. Kurşun, kalay, civa ve intermetalikleri gibi çok saf olan malzemeler, Tip I süperiletkenlere örnektir. $YBa_2Cu_3O_7$, $Bi_2CaSr_2Cu_2O_9$ gibi yüksek sıcaklık seramik süperiletkenlerde Tip II süperiletkenlere örnektir. Tip I süperiletkenler, düşük manyetik alan üretebilen, genellikle saf metal ya da alaşımlardan müteşekkil süperiletkenlerdir. Tip II süperiletkenler, seramik bazlıdır ve oldukça büyük manyetik alanlar üretebilir.

Şekil 2.4, bir süperiletken, manyetik bir alan içerisine yerleştiğinde, süperiletkende meydana gelen değişimi, şematik olarak göstermektedir. Ortam sıcaklığı, süperiletkenin kritik geçiş sıcaklığının altına soğutulduğunda, manyetik alan çizgileri süperiletkenin dışına itilir. Süperiletken, kendi dış yüzeyinde, manyetik alan üreten bir akım oluşturarak, dışardan gelen manyetik alanı, kendi dışına iter. Bu durumda, süperiletken, içindeki tüm manyetik oluşumları dışarı atarak mükemmel bir diamanyetiklik kazanır. Süperiletkenin bu mükemmel diamanyetiklik özelliği, belkide süperiletkenin en temel makroskopik özelliğidir. Bu olay Meissner Etkisi olarak adlandırılır.



Şekil 2.4. a) normal ve b) süperiletken hallerde manyetik alan çizgilerinin durumu

2.3. Süperiletken Tel ve Şerit Üretimi

Süperiletken ince film üretimine süperiletken malzemelerin üretiminden hemen sonra başlandı. Neredeyse tüm ince film kaplama metotları ayrı gruplar tarafından çalışıldı. İlk sonuçlar bu alanda yapılacak çalışmalar için ümit verici olmamakla beraber daha sonra yapılan çalışmalarda, süperiletkenlerin kristal yapısı ve morfolojisi konusunda gelişmeler sağlandı. İnce film yapımı konusunda halen önemli problemler bulunmasına rağmen, şu ana kadar gelinen nokta, bu problemlerin çözüleceği konusunda güven vermektedir.

İnce film üretiminde iki önemli kategori göz önünde bulundurulur; in situ (yerinde) ve ex situ (dışarıda) film üretimi. Yerinde üretilen yüksek sıcaklık süperiletken filmler, kaplama çemberinden çıkarıldıkları anda süperiletkenlik gösterirler. Dışarıda üretilen filmler ise süperiletken olmaları için, kaplama çemberinden çıkarıldıktan sonra oksijence zengin bir atmosferde ısıtılma tabii tutulurlar. Yani yerinde film üretiminde, film doğrudan oksit olarak üretilir. Dışarıda film üretiminde ise önce $REBa_2Cu_3O_7$ oranlı film üretilir daha sonra üretilen bu film oksitlenir.

Yerinde üretilen filmler genellikle epitaksiyel yapıyı oluşturan yüzey difüzyonu nedeniyle düşük sıcaklıkta kaplanabilirler. Çok tabakalı filmler değişik metotlar kullanılarak kalınlaştırılabilir. En iyi filmler düz ve yüzeyinde herhangi

bir bozukluk olmayan filmlerdir. Filmlerin, yüksek yoğunlukta akım taşıyabilmeleri, manyetik alandan kolay etkilenmemeleri, ve düşük yüzey direncine sahip olmaları gerekmektedir. Yerinde büyütme ile kaplanan filmler, oldukça yüksek kaliteye sahip olmakla beraber, film altlığının kaplama esnasında ısıtılması ve soğutulması esnasında faz dönüşümünden dolayı çatlak oluşumuna sebep olması, T_c 'de bazan düşmelere sebep olmaktadır. Ayrıca, yerinde büyütme işleminde, kaplama çemberinde oksijen kısmi basıncının ayarlanması için kullanılan cihazın karmaşık olması, uygulamada zorluklara yol açmaktadır.

Yüksek sıcaklık film kaplama metotları, tekli kaplama kaynağı ve çoklu kaplama kaynağı gerektirenler diye de ayrılırlar. Çoklu kaynaktan kaplama tekniği, kolay ayarlanabilmesi açısından daha avantajlıdır. Film kompozisyonundaki küçük değişiklikler bu metotla kolayca ayarlanabilmektedir [15]. Metalik, yarı-metalik ya da seramik altlıklar üzerine YSS film üretimi fiziksel ve fiziksel olmayan ya da kimyasal metotlar olarak ayrılırlar [32]. Bu metotlar çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. YSS film üretiminde kullanılan fiziksel ve kimyasal metotlar

Fiziksel Metotlar	Kimyasal Metotlar
<ul style="list-style-type: none"> • Püskürtme Kaplama <ul style="list-style-type: none"> -Magnetron Püskürtme (RF ve DC) -Iyon ışını püskürtmesi (RF ve DC) • Elektron Işın Buharlaştırma • Flaş Buharlaştırma • Plazma Püskürtme • Moleküler Işın Epitaksi • Lazer Biriktirme 	<ul style="list-style-type: none"> • Kimyasal Buhar Kaplama <ul style="list-style-type: none"> -Metal Organik CVD (MOCVD) -Plazma veya foto destekli CVD • Sol-gel metodu • Metalorganik çözündürme (MOD) • Elektro çözündürme • Aerosol/Püskürtme Piroliz • Sıvı faz Epitaksi (LPE)

2.4. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin Uygulama Alanları

Süperiletkenlik 1911 yılında Onnes tarafından bulunduğunda, bir çok uygulama alanı tasarlanmakta idi. Ancak, ilk yüksek manyetik alan uygulaması 50 yıl sonra gerçekleştirilebildi [15]. Başlangıçtan günümüze Nb esaslı alaşımlar geliştirildi ve süperiletkenlik uygulamalarında kullanıldı. Özellikle Katı hal NbTi alaşımı sünük olması ve kolay üretilebilir olması nedeni ile büyük dikkat çekti. 1986 yılında yüksek sıcaklık süperiletkenin keşfine kadar Nb₃Sn en fazla kullanılan ve en yüksek kritik sıcaklığa sahip olan süperiletken olarak kaldı.

1986 yılında Bednorz ve Müller'in yüksek sıcaklık süperiletken seramik deneylerini başarı ile yapmaları sonucu, süperiletkenlik için yeni bir çığır açılmış oldu. Bu keşfin ardından, süperiletkenlik, araştırmacılar için öncelikli araştırma alanlarından biri oldu.

Günümüzde, süperiletken kullanımı halen küçük miktarlardadır. Süperiletken malzemelerin büyük miktarlarda temini, ekonomikliği ve istenilen özellikleri yeteri kadar sağlayabilmesi, kullanımın yaygınlaşması için en önemli unsurlardır. Süperiletkenlerin genel uygulama alanları çizelge 2.2'de verilmiştir.

Süperiletkenler geniş bir uygulama alanı vadetmektedirler. Yüksek sıcaklık süperiletkenler, altyapı şebekeleri, altyapı kabloları, dönüştürücüler, asılma ile yapılan taşımalar, elektromanyetik fırlatmalar ve mikroelektronik gibi bir çok alanda kullanılması amaçlanmaktadır. Mevcut ticari uygulamalar, küçük ölçekli laboratuvar deneyleri için kullanılan yüksek manyetik alan uygulamaları ve nükleer manyetik rezonans gibi analitik cihazlardan çok yaygın uluslararası bir pazara sahip olan tıbbi teşhislerde kullanılan manyetik rezonans ayırıcıları için süperiletken elektronmiknatıslara kadar bir çok alana yayılmıştır.

Yüksek sıcaklık süperiletken ile yapılmış bobinlerin 4 K'de oldukça yüksek yoğunlukta akım taşıyabilmeleri, bu şekilde yapılmış küçük çaplı

mıknatısların gelecek için oldukça cazip uygulama alanlarına işaret etmektedir. Daha yüksek manyetik alanların elde edilmesi, Nükleer Manyetik Rezonansın ve YSS iletkenlerin geliştirilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Bu gelişme durumuna göre, süperiletkenliğin ticari olarak yaygın biçimde kullanımı çok uzak değildir.

Çizelge 2.2. Süperiletkenlerin genel kullanım alanları

<ul style="list-style-type: none"> • Mevcut <ul style="list-style-type: none"> Ticari uygulamalar <ul style="list-style-type: none"> Nükleer manyetik rezonans (NMR) Manyetik rezonans görüntüleme (MRI)
<ul style="list-style-type: none"> • Gelecekte muhtemel Ticari uygulamalar <ul style="list-style-type: none"> İtme/Asılma <ul style="list-style-type: none"> Manyetik asılma Deniz elektrik motorları ve jeneratörleri Güç uygulamaları <ul style="list-style-type: none"> Enerji depolama Güç iletimi Motor ve jeneratörler Manyetik füzyon
<ul style="list-style-type: none"> • Ticari olmayan <ul style="list-style-type: none"> Parçacık hızlandırıcılar <ul style="list-style-type: none"> Işın taşıma mıknatısları Radyo-frekans boşlukları (cavities)

2.4.1. YSS İletkenler/Bobinler

Şu ana kadar yapılan bir çok çalışmada Bi, Hg ve Tl esaslı diğer süperiletken fazlara oranla daha avantajlı süperiletkenlik özelliklerine sahip YBCO'nun metrelerce uzunluklarda üretimi başarılı bir şekilde yapılamamıştır. Sadece BSCCO/Ag sistemi bu iletkenleri yapmak için olumlu sonuç vermiştir. İlk zamanlarda yapılan bobinlerde hep şerit şeklinde iletkenler kullanılmıştır. Basınç altında üretilmiş şeritler haddelenmiş olanlara nazaran daha elverişlidir. Ancak uzun boyutlarda üretimi zordur ve şerit uzadıkça kalite azalmaktadır. Şeritlerin üretimi 1990'larda başladığı için, tel üretimini geliştirmek ve şeritlerin anizotropik özelliklerinden kurtulmak için, bir çok çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalar yuvarlak tellerin şeritlere nazaran süperiletkenlik özellikleri açısından daha az kaliteli olduğunu

göstermektedir. Ancak son zamanlarda bu konuda oldukça fazla mesafe katedilmiştir [15].

2.4.2. Nükleer manyetik rezonans

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrometrisi kimya ve biyokimya laboratuvarlarında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu cihazlarda helyum içerisine yerleştirilmiş Nb_3Sn şerit bobinler kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda, YSS'nin zamanla kalitesini kaybetmeyerek uzun kullanım ömrüne sahip olması ve parçalar eklendiğinde kalitesinin bozulmaması gerekmektedir. Yüksek sıcaklık süperiletken mıknatıs teknolojisi bu aşamada büyük miktarlarda NMR elektron mıknatısları yapacak kadar gelişmemiştir.

2.4.3. Manyetik rezonans görüntüleme (MRI)

Nükleer Manyetik Rezonans'a benzer olan bu cihaz da, tıbbi teşhis tekniklerinde. MRI cihazları protonların dönüş frekansını ayarlayarak resimler üretirler. İki binden fazla MRI cihazı şu anda dünya üzerinde kullanılmaktadır [15]. Bunların hepsi bir düşük sıcaklık süperiletken olan NbTi alaşımı üzerine kurulmuştur. Sistem oldukça güvenilir olarak kabul edilirken, bir tek dezavantajı vardır; sıvı helyum ile çalışması. Şu anda düşük sıcaklık süperiletkenlerle yapılan MRI cihazları satınalma ve bakım onarım açısından oldukça pahalı olduğu için, bu cihazlarda sıvı azot ortamında çalışabilen yüksek sıcaklık süperiletkenlerin kullanılabilmesi, teknolojik olarak yapılması düşünülen ilk adımdır.

2.4.4. Manyetik İtme/Manyetik Kaldırma

Süperiletken teknolojisi deniz taşıtları ve hızlı-trenlerin yüksek sıcaklık süperiletken kullanılarak asılma ve itme gücü ile hareketini sağlayacak

projeler üzerinde çalışmaktadır. Daha yüksek magnetik alan ve daha yüksek sıcaklıkta kullanılan süperiletkenler, bu gibi uygulamaları cazip hale getirmektedir. Şu ana kadar bu konuda yapılan deneyler başarılı oldu ve prototipler de yapıldı [15]. Ancak şu anda ticari olarak kullanılan bu gibi bir uygulama mevcut değildir. Bu konu, yine yüksek sıcaklık süperiletkenlerin ucuz ve seri bir şekilde üretimine bağlıdır.

2.4.5. Manyetik asılma

Süperiletken kullanılarak manyetik kaldırma (magnetic levitation (maglev)) en az 25 yıldır aktif olarak özellikle Japonya, Fransa ve ABD'de çalışılan bir konudur. Süperiletkenlik teknolojisi ABD'de keşfedilmesine rağmen, Japonya manyetik asılma teknolojisine oldukça fazla katkıda bulunmuştur. ABD'de Intermagnetic firması başlangıç olarak düşük sıcaklık süperiletkenlerle yapılmış olan mıknatısları kullanırken, yüksek sıcaklık süperiletkenlerle yapılacak olan mıknatıslarda da üretim aşamasına gelmiştir.

Yukarıda sayılan alanların dışında yüksek sıcaklık süperiletkenler ticari olmayıp, ancak laboratuvar uygulaması olan, kısmi hızlandırıcılarda da kullanılmaktadır.

2.4.6. Güç uygulaması

Süperiletken malzemeler, yüksek yoğunlukta elektrik akımı taşıyabildikleri için, elektrik gücü ile çalışan makinalarda kullanılma potansiyelleri oldukça yüksektir. ABD enerji bakanlığı tarafından desteklenen bir çok güç uygulamasına yönelik çalışma, 5 yıldır başarı ile yürütülmektedir [15].

Bilindiği gibi süperiletkenler elektrik iletirlerken doğru akım ortamında kullanıldıkları zaman elektrik akımına direnç göstermezler. Sonuç olarak süperiletkenler, DC sarımlı elektrik motoru ve jeneratör uygulamalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.7. Muhtemel gelişmeler

Günümüze kadar bir çok uygulama, genellikle düşük sıcaklık süperiletken malzemelerle yapılmıştır. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin geliştirilmesi ile bundan sonra düşük sıcaklık süperiletkenlerin yerini yüksek sıcaklık süperiletkenler alacaktır. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin başlıca iki avantajı vardır; birincisi yüksek manyetik alan, ikincisi ise yüksek çalışma sıcaklığıdır. YSS malzemeler pahalı ve temin açısından çok rahat bulunan bir malzeme değildir. Son 10 yılda yapılan çok büyük ilerlemelere bakarak, YSS malzemelerin önümüzdeki yıllarda bilimsel ve endüstriyel çalışmalarda başlıca çalışma alanlarından birisi olacağını söyleyebiliriz.

Japonya'da yapılan Uluslararası Süperiletkenlik Endüstrisi panelinde uzmanlar, süperiletkenliğin ticarileşmesinin tıp, elektronik, taşımacılık, enerji, malzeme, hızlandırıcı ve diğer alanlarda bir çok gelişmeye katkıda bulunacağı görüşünü benimsemişlerdir [15].

3. SÜPERİLETKEN ÜRETİMİNDE SOL-JEL İŞLEMİ

Bu çalışmada tampon tabaka ve süperiletken üretiminde sol-jel metodu kullanıldığından, bu bölüm, bu metodu detaylı bir şekilde tanıtmaya ayrılmıştır. Jelasyon, bir çözeltide yeteri kadar mevcut olan monomerlerin aralıklı bir ağ oluşturarak kimyasal bağ yapmaları işlemine denir. Makroskopik ölçekte ağ oluştuğundaki hale 'jel' denir. Herhangi bir ağın bulunmadığı durum ise 'sol' olarak adlandırılır. Monomerlerin bir araya gelerek daha büyük moleküller oluşturması işlemine ise polimerizasyon denir. Polimerizasyon oluşurken monomerler arasında meydana gelen bağların sayısının mümkün olan tüm bağ sayısına oranı "dönüşüm faktörü, ρ ", olarak adlandırılır. Bu oran zamanın bir fonksiyonudur. Bu oran, işlem sıcaklığına, monomer konsantrasyonuna ve bağ oluşumu için gerekli olan malzemelerin çapraz bağlanma kabiliyetlerine bağımlı olmasına rağmen, yapılan deneysel çalışmalar, sabit bir kompozisyonda başlar ve işlemi zamanın bir fonksiyonu olarak takip eder. Böylece kontrol altındaki işlemde kesin olarak tarif edilebilen bir 'jel' geçiş noktası vardır. Bu noktada makroskopik demetler oluşmaya başlar ve çözeltilinin viskozitesi belirgin bir şekilde artar. Bu işlem sol-jel işlemi olarak tarif edilir [33].

Bir kolloid, yaklaşık olarak 1-1000 nm büyüklüğünde ve Van Der Waals kuvvetleri tarafından bertaraf edilen yerçekimi kuvvetinden etkilenmeyen bir süspansiyondur. Sol, bir sıvı içerisindeki katı parçacıkların kolloidal bir süspansiyonudur. Aerosol, bir gaz içerisindeki parçacıkların kolloidal bir süspansiyonudur. Emülsiyon ise diğer bir sıvı içerisindeki sıvı damlacıklarının süspansiyonudur. Kolloidlerin tüm bu tipleri polimer ya da seramik parçacıkları oluşturmak için kullanılır. Seramik, metalik bir malzeme değildir ve inorganiktir. Böylece kristal olsun veya olmasın metal oksitleri, nitritleri ve karbonatları seramik grubuna dahil edebiliriz. Sol-jel işleminde metal ya da metaloid içeren kolloidin hazırlanması için kullanılan ön başlatıcı (precursor) elementlerinin çevresi çeşitli ligantlar tarafından sarılmıştır. En yaygın kullanılan ön başlatıcı tiplerinden birisi alkoksit grubudur. Bir alkan, sadece

karbon ve hidrojen içeren ve birbirine tek bir bağ ile bağlanmış olan bir moleküldür. Metan (CH₄) ve etan (C₂H₆) bu gruba örnek olarak verilebilir. Alkil bir liganttır ve metil (•CH₃) ve etil (•C₂H₅) örneğinde olduğu gibi alkan molekülünden bir hidrojen uzaklaştırarak üretilir [34].

Eğer inorganik sol ve jeller çeşitli metotlarla elde edilemez ise, sıvı bir ortamda çözülmüş kimyasal bileşenlerin reaksiyonu ile doğrudan üretilenlerdir. İnorganik sol veya jel haliyle bir metal (M) katyonu içeren bir çözelti, kimyasal ön başlatıcı olarak adlandırılır. Ön başlatıcının kimyasal dönüşümü oldukça karmaşık ve sol durumdan katı duruma geçinceye kadar moleküler seviyede bir çok karmaşık reaksiyonlar içerir. Aynı reaksiyonlar koloidal parçacıkların bir sol içerisinde kontrollü dağılımını ve/veya onların jel içerisinde aglomerasyonunun kontrolünü de sağlar.

Çözünebilen tüm ön başlatıcılar sol-jel işleminde kullanılabilir. Bu kapsamda kullanılan iki gruba örne çıkmaktadır; birincisi metal tuzları, ikincisi ise alkoksitlerdir. Metal tuzlarının genel formülü M_mX_n şeklindedir. Burada M metal, X bir anyonik grup, m ve n de AlCl₃ örneğinde olduğu gibi stokiometrik sabitlerdir. Alkoksitlerin genel formülü M(OR)_n, olarak verilir. Burada, alüminyum etoksit Al(OC₂H₅)₃ örneğinde olduğu gibi, Al metal katyonu M, bir alkol grubu (OR) ile birleşmiş durumdadır. Bu iki grubun çözelti kimyası oldukça farklı olduğu için, ön başlatıcıya bağlı olarak, çözücü seçimi su veya bir organik çözücü olmak durumundadır [35].

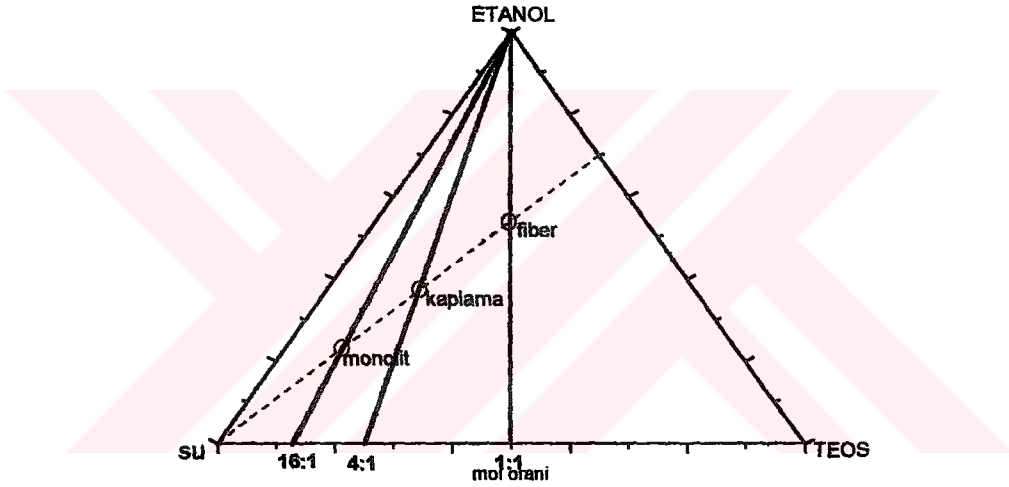
3.1. Sol-Jel İşleminde Kullanılan Çözücüler

Geleneksel olarak çözücüler, sıvı-sıvı faz ayrışmasını önlemek ve jelasyon kinetiğini kontrol etmek için, hidroliz işleminin başlangıç safhasında çözeltiye ilave edilir.

Çözücülerin çözelti içerisinde hangi oranlarda buldukları da ayrıca önemlidir. Bu oranlar çözelti sonrasında meydana gelecek ürünün şeklini de belirlemektedir. Şekil 3.1'de TEOS-H₂O-C₂H₅OH üçlü sisteminde

oluşabilecek fazları gösteren grafik verilmiştir. Şekil 3.1. den de anlaşılacağı gibi çözeltide kullanılan su ve alkol oranına bağlı olarak, çözelti; kaplama, fiber ya da monolit amaçlı kullanılmaktadır.

Çözücünün çözebilme kabiliyeti göz önünde bulundurulduğunda, çözücülerin bazı önemli özellikleri şunlardır; a) polarite, b) dipol moment, c) kararlı olmayan protonların elverişliliği.



Şekil 3.1. Tetraetilsilikat (TEOS)-su-etanol sisteminde kompozisyona göre kaplama, fiber ve monolit oluşumu üçgen grafiğindedir

Polarite, genel olarak, polar ve nonpolar parçacıklar için çözündürme kabiliyetini belirler. Su, alkol ve formamid gibi daha fazla polar olan çözeltiler, sol-jel işleminde kullanılan silikat parçacıklarının çözündürülmesinde kullanılır. Dioksan ve tetrahidrofur (THF) gibi daha az polar olan çözücüler ise alkil grubu ön başlatıcılarının çözündürülmesinde kullanılır. Metoksietanol ve etoksietanol gibi alkoller polar ve nonpolar davranış gösterirler ve polar ve nonpolar parçacıkların beraber bulunduğu çözeltide çözücü olarak kullanılma açısından çok elverişlidirler. Bir çözeltilerin dipol moment, bir parçacığa etrafındaki parçacıkların uyguladığı yükten dolayı oluşan parçacıklar arası mesafenin uzunluğunu belirler. Daha fazla dipol moment olan çözeltilerde daha fazla parçacıklar arası mesafe var demektir. Kararlı olmayan protonların

mevcut olup olmaması, parçacığın çözeltideki hidrojen bağlarına sıkıca bağlanarak kendi ilk bağlarından kopup çözelti içerisinde kolayca çözünüp çözünemeyeceğini gösterir. Çünkü hidroliz, hidroksil ($\text{pH}>7$) veya hidronyum ($\text{pH}<7$) iyonlarınca katalize edilir.

Göreceli olarak yüksek bir dielektrik sabiti, ($\epsilon>40$) çoğunlukla kalıcı dipol momentinin mevcudiyetinden dolayıdır. Bazı moleküller çok iyi iyonlaşma özelliğine sahiptirler ve diğer polar çözeltilerde çözünebilirler. Diğer taraftan çözücünün dielektrik sabiti göreceli olarak düşük olduğunda, zayıf bir iyonlaşma özelliği gösterecektir. Çizelge 3.1'de sıkça kullanılan bazı çözücüler dielektrik sabitleri ile beraber verilmiştir.

Çözücüler bir proton değiştirdikleri zaman, protik, değiştiremedikleri zamanda, aprotik olarak sınıflandırılırlar. Ayrıca bir çözücü hem baz hem asit olarak davranabildiği zaman, amfoterik olarak adlandırılır.

3.2. Komplekslerin Dönüşüm Mekanizması

Ligand olarak adlandırılan çeşitli atom ve molekül grupları bir C kompleksine veya bir M kationuna; direk olarak ya da diğer bir ligand vasıtası ile bağlanabilir. Dönüşüm mekanizması, ortamdaki farklı atomların kısmi yüküne bağlıdır.

Kısmi yük, her atom veya molekülün taşımış olduğu kısmi elektrik yükleri arasındaki elektriksel etkileşimler ile açıklanabilir. Bir atomdaki ya da moleküldeki elektronun kimyasal potansiyeli, o elektronun taşıdığı kimyasal elektrik yüküne bağlıdır ve bir molekül ya da atomdaki elektronun elektronegatifliği direk olarak kimyasal potansiyelle ilgilidir.

Kısmi yük negatif olduğu zaman nükleofilik, pozitif olduğu zaman elektrofilik olarak adlandırılmaktadır. Benzer şekilde bir reaksiyon değişiminde en yüksek kısmi negatif yük ile yeni ligand, Y, nükleofil olurken metal kompleksindeki en yüksek pozitif yüklü grup, X, terkeden grup olmaktadır [35]. Kompleksteki bir kationun koordinasyon numarası tamamen

doldurulmadığı zaman, yeni ligandın sisteme doğrudan ilavesi söz konusu olur. Bu durumda dönüşüm mekanizmasında, A_N ile sembolize edilen ve oldukça karmaşık olan nükleofilik bir ilave gerçekleşir. Şayet bir katyonun koordinasyon numarası tamamen dolu ise, bir ligand başka bir ligand ile yer değiştirebilir.

Çizelge 3.1. Bazı çözücülerin dielektrik özellikleri ile beraber listesi

Çözücü	Dielektrik sabiti (ϵ_r)	Tip
Aseton (C_3H_6O)	20.7	Aprotik
Asetik asit ($C_2H_4O_2$)	6.2	Protik
Amonyak (NH_3)	16.9	Protik
Benzen(C_6H_6)	2.3	Aprotik
Kloroform ($CHCl_3$)	4.8	Aprotik
Dimetilsülfoksit (CH_3) ₂ SO	4.5	Aprotik
Dioksan ($C_4H_8O_2$)	2.2	Aprotik
Su (H_2O)	78.5	Protik
Metanol (CH_3OH)	32.6	Protik
Etanol (C_2H_5OH)	24.3	Protik
Formamit (CH_3ON)	110	Protik
Dimetilformamit (C_3H_7NO)	36.7	Aprotik
Nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$)	34.8	Aprotik
Tetrahidrofuran (C_4H_8O)	7.3	Aprotik
Karbontetraklorid (CCl_4)	2.2	Aprotik
Dietileter ($C_4H_{10}O$)	4.3	Aprotik
Piridin (C_5H_5N)	14.2	Aprotik

3.3. Metal Tuz Çözeltileri

Sol-jel işleminde, metal tuzları kullanıldığında çözücü olarak çoğu zaman sulu ortamlar kullanılır. Çözeltideki metal tuzu, M_mX_n , çözelti içerisinde iyonlarına ayrılır ve negatif yüklü anyonlar ile pozitif yüklü metal katyonları çözelti içerisinde dengede olurlar. Çözeltide bulunan katyon ve anyonların mutlak yükü birbirine eşittir. Bazı durumlarda, kalıntılar olarak değerlendirilen anyonların, saf seramik üretimi için ortamdan atılması gerekir. Bazı durumlarda ise kimyasal tepkimelere yardımcı oldukları için ortamda bulunmaları istenir. Her iki durumda da anyonlar, suyun polar tabiatından dolayı su ile reaksiyona girerek çözünürler.

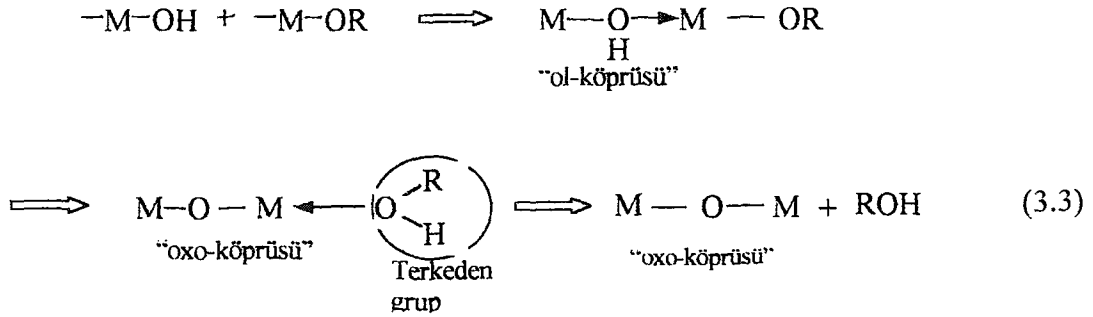
3.4. Yoğunlaşma Mekanizmaları

Sulu çözeltilerdeki yoğunlaşma, ya olasyon ya da oksalasyon reaksiyonunun bir sonucudur. Her iki durumda da ortamda oksijen var iken reaksiyon, hızlanıp kontrol edilemeyecek bir noktaya gelebileceğinden, kontrollu atmosfer kullanılmalıdır. Havadan gelen CO_2 de reaksiyonu kontrol etmek için önemli bir faktördür. Özellikle ortamda alkali elementler bulunduğunda, polimerizasyon işleminin ürünlerini modifiye eden hidro karbonlar oluşur.

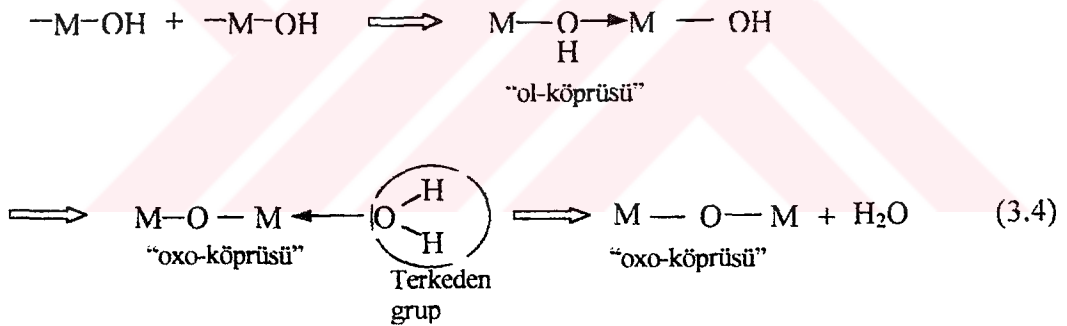
3.4.1. Olasyon ile yoğunlaşma

Herhangi bir yoğunlaşma reaksiyonunun ilk adımı, daima iki metal atomu arasında bir hidroksil ligantının tutulması ile bir "ol-köprüsü" oluşmasıdır. Oluşan bu "ol- köprüsü" vasıtası ile, hidroksil ligantındaki bir hidrojen gruptan ayrılabilir duruma gelir.

Olasyon ile yoğunlaşmanın ardından, iki adımda nükleofilik değişim mekanizması meydana gelir. Bu adımlardan birincisinde nükleofilik ilave gerçekleşir. İkinci adımda ise, su ya da alkol gibi bir grup kompleksi terkeder. Bu terkeden grup şayet alkol ise, pozitif yüklü bir alkoksi liganttan gelir (eşitlik 3.1), su ise; çözülmüş bir alkoksitten gelir (eşitlik 3.2).



Hidrojenin hidroksi grubuna transferi durumunda ise, yoğunlaşma kısaca oksalasyon olarak adlandırılır ve eşitlik 3.4'deki gibi gerçekleşir.



3.5. Alkoksit Çözeltileri

Alkoksit çözeltileri bir metal ile bir alkol arasında doğrudan veya dolaylı bir reaksiyon sonucunda oluşan ve $M(OR)$ ile gösterilen bileşiklerdir. Çok çeşitli alkoller mevcut olduğu için, her metal ile bir çok çeşit alkoksit de üretilebilir. Çizelge 3.2'de bazı alkol çeşitleri özetlenmiştir. Alkoksitlerin büyük çoğunluğu sıvıdır ve en az bir organik çözücüde çözünebilirler. Bazı alkoksitler, mesela, polimer esaslı bakır alkoksitler suda ve organik çözücüde çözünmezler.

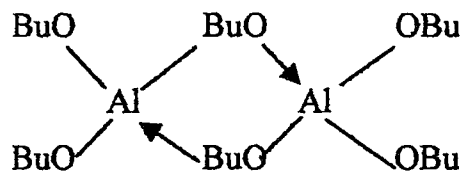
Çoğu zaman alkoksitlerin kimyasal formüllerini bilmek zordur. Bu durum, oksijenin bir metal atomuna bağlı olduğu zaman, diğer metal için bir elektron kaynağı olarak algılanabilmesinden kaynaklanır. Aksi takdirde metalin su ile

çözünmesinde, alkoksi gruplar, ön başlatıcı seviyesindeki metal atomları arasında doğrudan bir köprü oluşturabilirler. Bu, özellikle çözücünün, alkoksitin alkol grubundan olduğu zamanki durumlarda olur.

Çizelge 3.2. Bazı alkoksitlerin kısaltmaları ve gösterimleri

Alkol R(OH)	Alkoksi metal ligandı	Alkoksit	Kısaltma
Metanol	CH ₃ OM	Metoksit	OMe
Etanol	C ₂ H ₅ OM	Etoksit	OEt
Propanol (n-propanol) C ₃ H ₇ OH	C ₃ H ₇ OM	Propoksit (n-Propoksit)	OPr
Propanol (iso-propanol) C ₃ H ₇ OH	C ₃ H ₇ OM	Propoksit (iso-Propoksit)	OPr
Bütanol (n-bütanol) C ₄ H ₉ OH	C ₄ H ₉ OM	Bütoksit (n-bütoksit)	OBu
Bütanol (bütanol) C ₄ H ₉ OH	C ₄ H ₉ OM	Bütoksit (n-bütoksit)	OBu
Metil propanol C ₄ H ₉ (OH)	C ₄ H ₉ OM	Metil propoksit	OBu

Şekil 3.2'de verilen diyagram, alkoksi gruba ait bazı komplekslerin merkezdeki aynı metale bağlanma şeklini göstermektedir.



Şekil 3.2. Alkoksi grubuna ait bazı komplekslerin merkezdeki aynı metale bağlanma şekilleri

Alkoksitler nem, ısı ve ışığa maruz kaldıklarında daha reaktif olmaktadır. Alkoksitlerin oluşturduğu safsızlıkların başlıca kaynağı, organik gruptur. Gerçekte bir alkil grubu, yeteri kadar buharlaşıp, M-OR ve MO-R bağlarını kırarak çözelti içerisinde bir oksidi serbest hale getirebilmesi için, alkoksitleri yeterince dengelemelidir.

M-O bağlarının iyonik karakteri, metal atomlarının boyutuna ve atomun elektronegativitesine bağlıdır. Pauling ölçüsüne göre, metal ve oksijeni birleştiren bağ, eğer atomların elektronegativite farkı 1,7 elektronvolttan daha küçük ise, en azından %50 oranında kovalenttir [35]. Bu durumda, Si alkoksit gibi hemen tüm alkoksitlerin, çözelti içerisinde metal tuzlarından farklı olarak reaksiyona girecek şekilde, yeteri kadar kovalent bağlı olduğu sonucu çıkarılabilir.

Alkoksitler ve metal tuzları polimerleşme ve kompleks hidroliz mekanizmaları yönüyle bir birine benzer özelliklere sahiptir. Hidroliz esnasında alkoksi grup (OR) ya hidroksi ligantı ile yada oxo ligantı ile yer değiştirir. Bu reaksiyon aşağıdaki gibi bir çok etken tarafından etkilenir;

1. Alkil grubunun tabiatı
2. Çözücünün tabiatı
3. Çözücüdeki her parçacığın konsantrasyonu
4. Suyun alkoksite oranı, ve
5. Sıcaklık

3.6. Diğer Ön Başlatıcılar

Oksit sol-jel üretimi için, metal tuzları ve alkoksitlerden başka, organometalik, metal-organik kilat ve makromoleküller gibi daha bir çok ön başlatıcılar mevcuttur. Bunlardan en kullanışlı olanı organik grubun karbonuna metal atomunun doğrudan bağlı olduğu metalorganiklerdir. Makro moleküller hala üzerinde yoğun bir şekilde çalışılan diğer önemli bir ön başlatıcı grubudur.

3.7. Ön Başlatıcıların Karışımı

Sol-jel işlemi, çeşitli ön başlatıcı karışımıyla elde edilen, mesela; $PbTiO_3$ yada $LaAlO_3$ gibi tampon tabakalar ve süperiletkenler için çok cazip üretim metodlarını mümkün kılar. Bu tip oksitler önceden üretilmiş olan her metal ön başlatıcının karıştırılması ile elde edilebilir. Bu metod, klasik toz üretim metoduna benzemekle beraber, sol-jel metodunda metaller molekül yada kolloidler şeklinde bulunduğu için, bu metodla daha homojen bir yapı elde edilebilir. Sol-jel metodunda, mamül maddede iyi bir metaller arası karışım elde edebilmek için, karıştırılan çözeltiyi ısıtmak gerekmektedir.

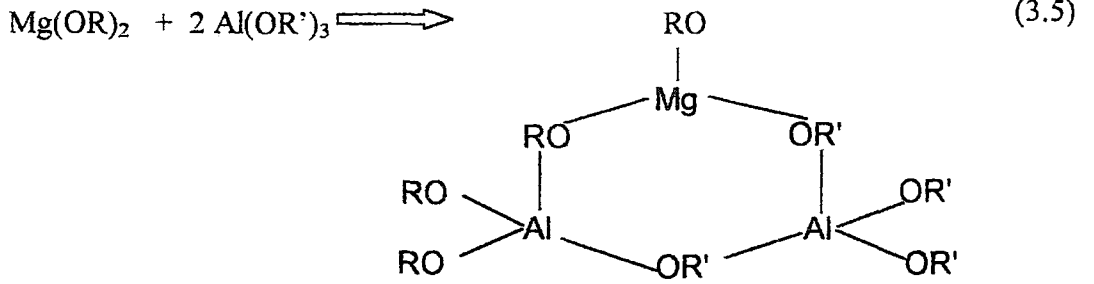
Burada bahsedilen ısı ihtiyacını azaltmak için farklı bir metot kullanılabilir [35]. Bu metoda göre; oksidi oluşturulacak metallerin ön başlatıcıları karıştırılarak farklı bir reaktif çözelti oluşturulur. Atomik seviyede iyi bir homojenliğe sahip olan bir metal oksit oluşturulabilmesi için, birbirine metaloksan bağı ile bağlanan iki metalin, O-M-O-M-O-şeklinde, yeni bir kompleks oluşturması bu üretimi mümkün kılar. İki temel ön başlatıcı tipi olan alkoksitler ve metal tuzları, kendi aralarında ve birbirleri ile aşağıda verildiği şekilde karıştırılabilirler;

- 1) İki alkoksitin bir arada karıştırılması
- 2) İki metal tuzunun bir arada karıştırılması
- 3) Bir alkoksit ve bir metal tuzunun karıştırılması

3.7.1. İki alkoksitin bir arada karıştırılması

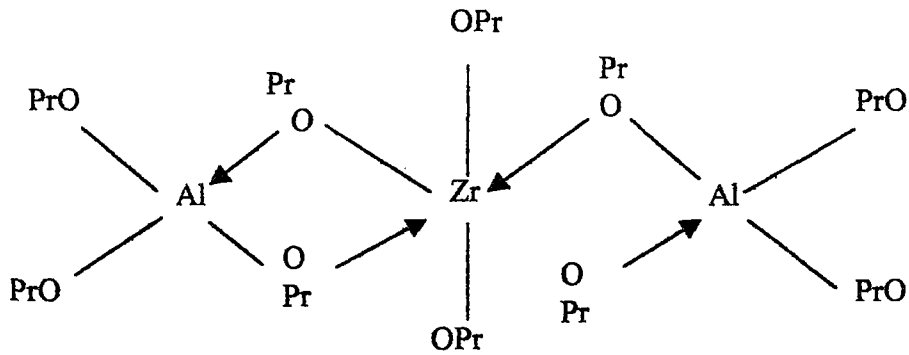
Farklı ön başlatıcılar karıştırılarak yapılan üretim için, iki alkoksitin karıştırılması sureti ile yapılan çalışmalar, benzerleri arasında muhtemelen üzerinde en çok çalışılanıdır. Daha da öteye, eğer ilk aşamada, çifte alkoksit diye adlandırılan ve çift metal içeren alkoksit ön başlatıcılar üretilirse, bu ön başlatıcılar ile hazırlanan sol-jel içerisinde, katyonlar daha iyi yayılarak homojen bir yapı oluşturacaklardır. Bu alkoksitlerden bazıları, ikisi bir arada

susuz bir çözücüde karıştırılarak elde edilebilirler. Buna benzer bir reaksiyon (eşitlik 3.5) aşağıda Al ve Mg çifte alkoksitleri için verilmiştir;



Bu reaksiyonda, R butil radikal C_4H_9 ve R' de metil radikal CH_3 tür. Al ve Mg'un sonuç çifte alkoksit oranları, MgAl_2O_4 ile eşdeğer olduğu için, metaller arası hiç bir yayılma olmadan bu üretim sağlanabilecektir.

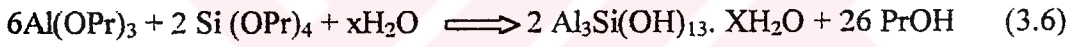
Şekil 3.3'de başka bir çifte alkoksit olan Zr ve Al nin kimyasal formülü verilmektedir. Son zamanlarda keşfedilen bazı çifte alkoksitlerin kayda değer bir kısmı, reaksiyon sırasında ayrılmayacak kadar kovalent bağlı ve kararlıdır. Bu yeni ürünler ve onların oluşumuna yol açan reaksiyonlar bir çok araştırma gerektirmekte ve bu araştırmalar sonucunda da yeni ürünlerin ortaya çıkacağı muhtemel görünmektedir.



Şekil 3.3. Karışık alkoksit $\text{ZrAl}_2(\text{OPr})$ nin teorik yapısı

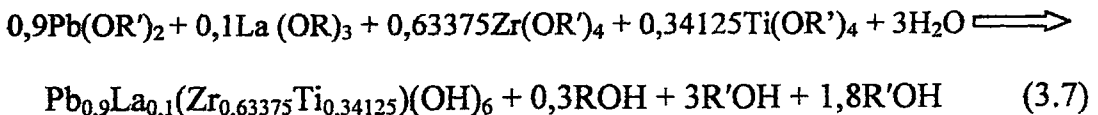
3.7.1.1. Basit alkoksitlerin kendiliğinden hidrolizi

Çoğu durumda iki yada daha fazla alkoksit organik bir çözücünde karıştırıldığı zaman birbirlerine hemen metaloksan bağları ile bağlanarak heteropolar yada homopolar kompleksleri oluşturarak alkoksi ligandlar tarafından dengeli hale getirilirler. Bu konuda, alüminyum silikatlar üzerine yapılmış olan bir çok çalışma vardır [35]. Al-O-Si şeklinde bağlanan karışık metaloksanların, karmaşık alkoksitler içerisinde bulunduğu tam olarak belirlenememesine rağmen, sulu amonyak çözeltilerinin hidrolizinden sonra çökelir. Reaksiyon (eşitlik 3.6) aşağıdaki gibidir;



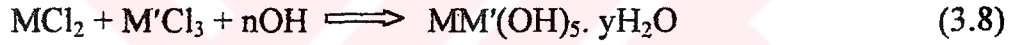
Bu karışım, ısıtılardan sonra kimyasal formülü $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ olan mullite dönüşür.

Karışık alkoksit olan PbTiO_3 ve BaTiO_3 gibi bazı titanatlarda, Ti isopropoksit ile Pb yada Ba amiloksinin isopropanolda yada benzende çözündürülmesi ile üretilebilir. Ayrıca lantanit izopropoksitler ile skandiyum propoksit, beraber karıştırıldıkları zaman titanyum alkoksit için aşılama malzemesi olarak kullanılabilirler. Karmaşık bir titanat olan PLZT çok ilginç elektro-optik özelliklere sahiptir ve Pb, La, Zr ve Ti alkoksitin ön başlatıcıları karıştırılmak sureti ile üretilebilir. Bu titanatın hidrolizi ve yoğunlaşması aşağıdaki reaksiyondaki (eşitlik 3.7) gibi ifade edilebilir;

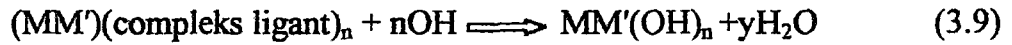


3.7.2. İki metal tuzunun karıştırılması

Metal tuzlarının birlikte karıştırılması ile elde edilen atomik dağılım, iki alkoksitin birlikte karıştırılması ile elde edilen kadar, homojen değildir. Çok metalli bileşiklerin üretimi için bir çok metal tuzu kullanılır. Nihai ürünün oluşumunda birlikte çökme, birlikte kompleks bozunumu, veya birlikte kristalizasyon mekanizmaları geçerli olabilir. Birlikte çökme mekanizmasında iki metalik tuz aşağıdaki reaksiyondaki (eşitlik 3.8) gibi aynı çözeltide karışır ve kendiliğinden çöker, sonuçta her iki metal de oluşan üründe mevcuttur.



Birlikte kompleks bozunumu işleminde ise, iki metal katyonunun aynı kompleks içerisinde bir kompleks ligantı vasıtası ile, bağ yapmaları gerekir. Bu reaksiyon da (eşitlik 3.9) aşağıdaki gibi olur;



Birlikte kristalizasyon mekanizması ise aşağıdaki reaksiyonda (eşitlik 3.10) belirlendiği gibi çözeltideki mevcut tüm bileşenlerin katı içerisinde bulunması ile oluşur.



DeneySEL olarak metal tuz ön başlatıcılarından çifte metaloksan bağları üretmek oldukça zordur. Bundan dolayı, ürün farklı kolloidal hidroksitlerin

karışımı olarak elde edilir. Bu ana sebepten dolayı, alkoksitler halen yaygın olarak kullanılmaktadır. $Ln_{1-x}M_x(OH)_3$ ($Ln = La, Y$ ve Nd ve $M = Ni, Fe, Cr$, ve Co) gibi bazı katı çözeltiler metal tuz çözeltilerinden hidroksit, nitrat ve siyanit ile üretilebilir [35].

3.7.3. Bir metal alkoksit ile bir metal tuzunun karıştırılması

Sol-jel ürünleri farklı tipteki ön başlatıcıların karıştırılması ile de elde edilebilir. Bu nedenle alkoksitlerden birinin bulunmadığı yada çözünmediği durumda metal tuzu yada bir organometaliği bir alkoksit ile karıştırarak kullanmak oldukça yaygındır. Çoğu durumda metal tuzları yapılacak olan üretim için kullanılacak yegane malzemeler olmaktadır. Mesela Bor, borik asit şeklinde çözeltide bulunmaktadır. $SrO-SiO_2$ üretimi için gerekli olan Sr, nitrat çözeltisinde $Sr(NO_3)_2$ şeklinde bulunmaktadır. NASICON, formülü $Na_9Zr_4Si_2PO_{12}$ olan ve farklı karakterlerdeki ön başlatıcılardan oluşan tipik bir malzemedir. Burada Zr, Zr-isopropoksitten, Si bir alkoksitten, Na ise ya bir bütoksitten ya NaCl gibi bir tuzdan yada NaOH gibi bir bazdan gelmektedir. Son olarak P ise ya $(NH_4)H_2PO_4$ 'tan yada herhangi bir organometalikten gelmektedir.

Metal tuzu ön başlatıcılarından gelen elementler ile oluşturulan yapıların homojen olmadıkları yönünde bir genel kanı vardır [35]. Homojen bir yapı için atomik seviyede iyi bir difüzyon gerekmektedir. Homojenlikten sapmayı azaltmak için tavsiye edilen en iyi yol, ince tozlar halindeki ön başlatıcıları karıştırarak üretim yapmaktır.

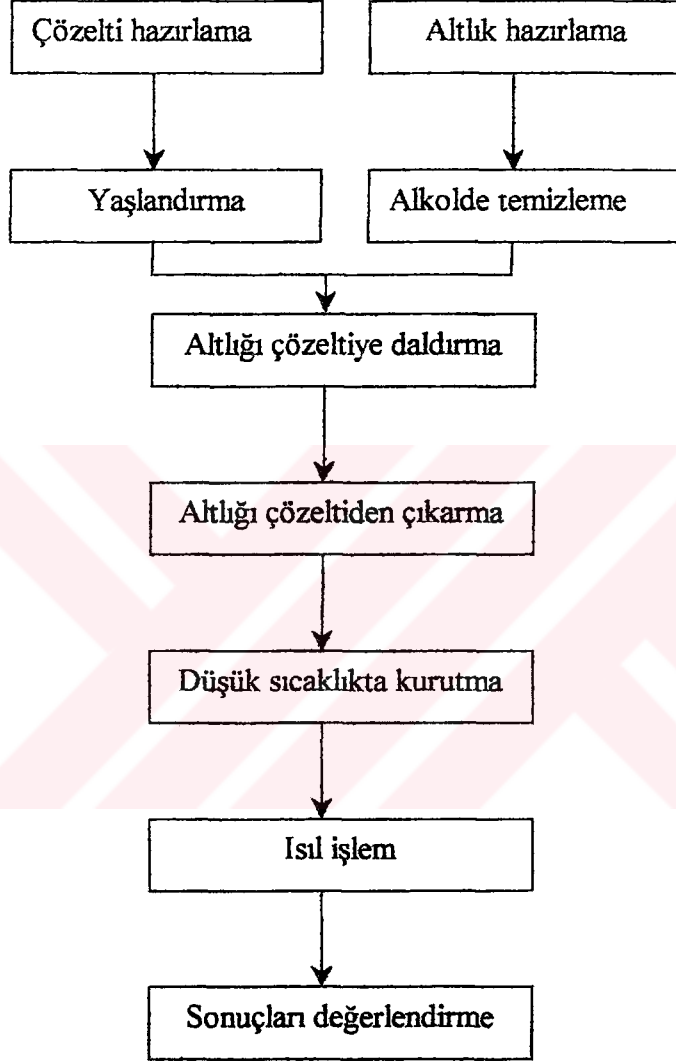
3.8. İnce Film Oluşumu

Akış diyagramı şekil 3.4'te gösterilen ince film, altlık malzemenin çözelti içerisine daldırılması, çözeltinin altlık malzeme üzerine dökülmesi yada içine altlık daldırılan çözeltinin döndürülmesi sonucu, altlık yüzeyinde kalan çözeltinin kurutulması ile kaplanır.

Kaplanacak çözeltiye daldırılan altlık, çözülden yukarı doğru çekildiğinde, üzerinde bir miktar çözelti kalır. Altlık üzerinde kalan çözeltinin miktarı kaplama kalınlığını belirler. Daha fazla çözelti daha kalın kaplama demektir. Bu çözeltinin miktarı dolayısı ile kaplama kalınlığı, bir kaç etkene bağlıdır. Bunlar; kaplanan altlık üzerinde kalan sıvının viskozitesi, altlık üzerinde kalan sıvının yüzey gerilimi, altlık çözelti içinden çıktıktan sonra oluşan buharlaşma ve diğer etkileşimler sebebiyle meydana gelen yüzey gerilimi farklılığı ve eğer kurutma yüksek sıcaklıkta yapılıyorsa, altlığın çözülden çıkması ile fırına girmesi arasında geçen zamandır.

Çözeltinin ölçülebilen fiziksel özellikleri; viskozitesi, yüzey gerilimi ve jelleşinceye kadar geçen zamandır. Viskozite, dönen bir silindir vasıtası ile ölçülür. Çözeltinin akıcılığını kaybetmesi çözeltinin kompozisyonu ve katalizöre bağlıdır. Düşük sulu çözümler akıcılığını kaybetmeden önce viskozitede kademeli bir artış gösterirken yüksek oranda su içeren çözümler akıcılıklarını birden kaybederler.

Jelleşme zamanı ise gözlem yapılarak ölçülür. Çözeltinin akmayı durdurup dengeli kaldığı an bir kriter olarak alınır. Başka bir kriter ise kaplanmış yüzeye dokunulduğu zaman yüzeyin parmak izini göstermesidir.



Şekil 3.4. İnce film oluşumunda işlem basamaklarını gösteren akış diyagramı

3.9. Sol-Jel İşleminin Avantaj Ve Dezavantajları

Avantajları;

1. Ham malzemelerden elde edilen iyi bir homojenlik
2. Ham malzemelerden elde edilen iyi bir saflık
3. Oldukca düşük hazırlama sıcaklığı
 - A. Enerji tasarrufu
 - B. Minimum buharlaşma kayıpları
 - C. Minimum çevre kirlenmesi
 - D. Reaksiyon kabı ile reaksiyon olmadığı için saflık
 - E. Faz ayrışması olmaması
 - F. Kristalizasyon olmaması
4. Jel'in bazı kendine has özellikleri ile daha iyi cam ürünler
5. Filmler gibi bazı istisnai ürünler

Dezavantajları;

1. Ham malzemenin yüksek maliyeti;
2. İşlem sırasında büyük miktarlarda çekme
3. Kalıcı ince gözenekler (Çoğu zaman)
4. Kalıcı hidrosiller (Çoğu zaman)
5. Kalıcı karbon (Çoğu zaman)
6. Organik çözeltilerin sağlık üzerine yaptığı tahribat
7. İşlem zamanının uzun olması

3.10. Uygulama Alanları

Sol-jel işlemleri monolitler, filmler, fiberler ve nano boyutlu tozlar gibi birçok malzemelerin üretiminde kullanılır. Diğer ticari metotlarla karşılaştırıldığında zaman, hammadde açısından ve üretim kapasitesi açısından, sol-jel metodu daha az miktarlara hitap etmektedir. Fakat mikroyapı kontrolü, düşük işlem sıcaklığı, kompozisyon kontrolü gibi özellikleri dolayısıyla, filtrasyon, yalıtım, ayrıştırma, sensörler, ve antirefleksiyon yüzeyler için oldukça avantajlıdır.

3.10.1. İnce film ve kaplamalar

Filmler ve kaplamalar sol-jel işleminin ilk olarak keşfedildiği anlardaki uygulama alanlarıdır. Kalınlığı 1 mikrondan az olan ince filmler, küçük ölçeklerdeki numuneleri çözeltiye daldırarak ya da çözeltide döndürerek sol-jel işlemleri ile çatlaksız ve homojen kaplanabilir. Ayrıca büyük altlıklar kullanılarak diğer ticari metotlarla kaplanması zor olan borular ve çubuklar kaplanabilir. İlk zamanlarda sol-jel işlemleri optik uygulamalar için kullanılmaktaydı fakat son zamanlarda elektronik uygulamalarda, koruyucu kaplamalarda, membran yapımında ve algılayıcı uygulamalarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [34].

3.10.1.1. Elektronik uygulamalar

Yüksek sıcaklık süperiletkenler de dahil olmak üzere, aktif elektronik ince filmler; iletken indiyum kalay oksitler (ITO) ve vanadyum pentaoksit [36-38] ferroelektrik baryum, kurşun titanat ve PLZT, elektrokronik tungsten (VI) oksit ve titanyum oksit filmler bu sınıfa girerler [39, 40]. Fotoğrafik filmler üzerine statik elektriği azaltmak için, kaplanan vanadyum oksit ticari bir uygulamadır.

Ferroelektrik $BaTiO_3$ filmler ilk defa Fufushima tarafından 1975 yılında bulunmuş ve günümüze kadar oldukça yaygın uygulama alanı bulmuştur.

BaTiO₃ bulunduktan sonra kurşun titanat, kurşun zirkonat ve kurşun lantanyum zirkonat da sol-jel metodu ile üreilmeye başlanmıştır. Süperiletken YBa₂Cu₃O₇ ve talyum bazlı süperiletkenlerinde sol-jel metodu ile üretimi bir çok grup tarafından çalışılmaktadır. Hem ferroelektrik hemde süperiletken filmler sol-jel işlemi ile üretimi esnasında çatlak kontrolü, stokiometri ve safsızlık kontrolü kolaylıkla yapılabilmektedir [41]. Fiziko kimyasal işlem esnasında epitaksiyel oluşum yada çekirdekleşme, süperiletken filmlerde kritik akım yoğunluğu açısından oldukça önemlidir.

3.10.1.2. Koruyucu filmler

Koruyucu filmler korozyon ve aşınma direncini artırır, malzemenin gerilme direncini artırır ve malzemede pasifleşme ve yüzeyinde düzleşme sağlar.

Optik uygulamalara ilaveten, yüzey düzgünlüğü, mikroelektronik uygulamalar için kullanılan çoklu katman uygulamalarında da önemlidir. Sol-jel işleminin mikron boyutunda düzleştirme özellikleri bilindiğinden, aşınmış malzeme yüzeylerine sol-jel kaplama, yüzey kusurlarını azaltıp dayanımı arttırmada kullanılmaktadır [42].

3.10.1.3. Gözenekli filmler

Gözenekli filmlerin gözenek hacmi, gözenek boyutu, yüzey alanı veya yüzey reaktifliği özel amaçlar için ayarlanabilir. Bu tip özellikler ön başlatıcı solların yaşlandırılması veya buharlaşma ve yoğunlaşma hızları kontrol edilerek sağlanabilir.

3.10.2. Diğer uygulamalar

Yukarıda açıklanan uygulama alanlarına ilaveten sol-jel işlemi aşağıda kısaca açıklanan uygulamalarda da kullanılmaktadır.

1. Aşındırma amacı ile kullanılan küresel ve karmaşık şekilli tozların üretiminde,
2. Tekstil makinalarının aşınmaya maruz kalan parçalarında makuvvetlendirici olarak kullanılan fiberlerin üretiminde,
3. Fiber ya da parçacık takviyeli kompozit malzemeler için, matriks malzeme üretiminde,
4. Yüksek yüzey alanına ve küçük gözenek boyutuna sahip inorganik gözenekli jellerin üretiminde.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş

Bu çalışmada yüzeye kaplanmış süperiletken YbBCO şeridin iyi kalitede (yüksek T_c (kritik geçiş sıcaklığı) ve J_c (kritik akım yoğunluğu)) ve vakumsuz ortamda, yani düşük maliyet ile, metrelerce uzunlukta üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla deneysel çalışma üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak altlık, yani kaplamada taşıyıcı malzeme olarak kullanılan Ni şeritler, indirgeyici atmosferde ısıtılma tabii tutularak, kristaloğrafik olarak yönlendirilmiş yapıda elde edilmiştir. Daha sonra istenen kompozisyonda çözelti hazırlanıp karıştırılarak şeffaf çözelti elde edilmiştir. Kristaloğrafik olarak yönlendirilmiş Ni şerit, hazırlanan çözeltiye daldırılıp, bölmeleri aşağıdan yukarıya doğru 550 °C, 600 °C ve 650 °C'ye ısıtılmış dikey fırında kurutulmuştur. Elde edilen amorf kaplama, yönlendirilmiş kristalize yapı elde edilmesi amacıyla, indirgeyici atmosferde yüksek sıcaklıkta tavlama tabii tutulmuştur. Bu şekilde kaplanan tampon tabakanın görevi, süperiletken ile Ni altlık arasında bariyer oluşturmak ve Ni altlıktaki kristaloğrafik yönlendirmeyi süperiletken tabakaya taşımaktır. Süperiletken malzeme (YbBCO) ile Ni şerit arasında bu tampon tabaka olmadığında, nikel şeritin süperiletken malzeme ile reaksiyonu yada nikelin süperiletken malzeme içerisine yayılımı sonucu YbBCO'nun süperiletkenlik özellikleri bozulmaktadır. Bu çalışmada tampon tabaka olarak Gd_2O_3 seramik tabaka/tabakalar kaplanmıştır. Son olarak, tampon tabaka ile kaplanmış olan 1 cm genişliğindeki Ni şerit üzerine ortalama 3 mikron kalınlığında süperiletken (YbBCO) malzeme sol-jel işlemi ile kaplanmıştır. Bu kaplamaların tamamı vakumsuz ortamda yapılmıştır.

4.2. Üretim

4.2.1. Nikel şeritin tavlama

Plastronic-EURUS firması tarafından temin edilen ve %99,99 saflıktaki Ni şerit % 95 oranında soğuk çekilmiş ve kalınlığı 60 mikrona düşürülmüştür.

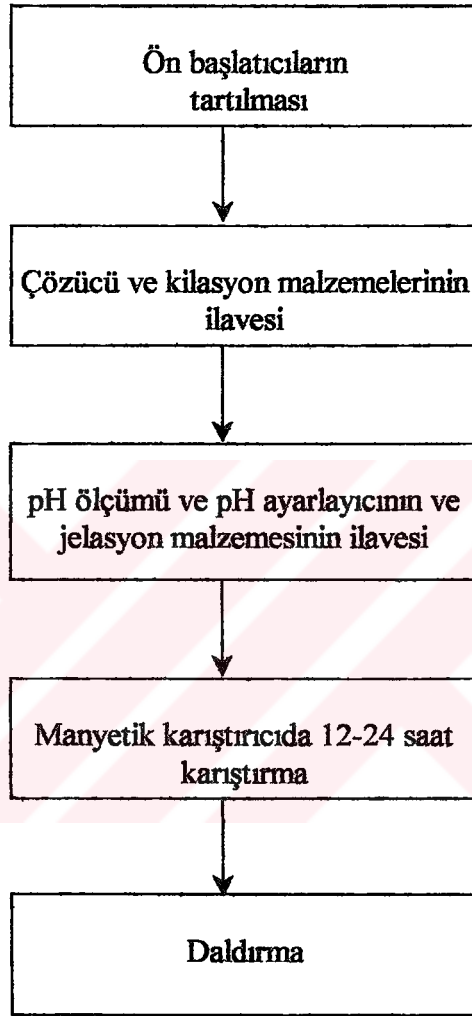
Genişliği 1 cm olan Ni şeritler çeşitli sıcaklık ve zamanlarda indirgeyici bir atmosferde tüp fırında tavlanaarak kristaloğrafik olarak yönlendirilmiş yapı elde edilmiştir.

4.2.2. zelti hazırlama

Hem tampon tabaka hem de süperiletken film kaplama için ayrı ayrı zelti hazırlanmaştır. zelti hazırlanmasında kullanılan akış diyagramı Şekil 4.1'de Şematik olarak verilmiştir. zelti hazırlanırken, bileşenler 1/10000 g hassasiyetli bir terazide tartılmıştır. Bu arada zelti hazırlanırken pH değerinin 4.5 ile 5.5 arasında olması ve üzücü miktarı ile n başlatıcı miktarı arasındaki ağırlık oranının 22 ile 30 arasında olması göz önünde bulundurulmuştur. Bu kıstaslar sol-jel işleminde homojen ve çatlaksız bir kaplama yapmak için istenenmektedir [34]. Tampon tabaka ve süperiletken tabaka kaplaması için hazırlanan zelti hazırlanan bazılarının bir listesi izelge 4.1'de verilmiştir.

4.2.3. Tampon tabaka kaplanması

Uygun sıcaklıkta tavlanan Ni şeritler, istenilen tampon tabaka için hazırlanmış olan zeltiye daldırılarak, 3 ayrı ısıtma bölgeli fırın içerisinde kurutulmuştur. Kurutma işlemi 550 C – 650 C arasında değişen sıcaklıklarda yapılmıştır.  bölgeli fırının bölgeleri numunenin girdiği alttan üste doğru 550 C, 600 C ve 650 C'ye ayarlanmıştır. Ni şeritlerin yüzeyi daldırma işleminden önce ultrasonik temizleyicide 10 dakika süre ile aseton içerisinde temizlenmiştir. İstenilen kaplamaya ve tabaka kalınlığına göre daldırma işlemi ve kurutma işlemi tekrarlanmıştır. Kurutma fırınında kurutulan tampon tabakalar daha sonra yüksek sıcaklık fırınında 1050 C ile 1150 C arasında 10-60 dakika arasındaki muhtelif sürelerde kristaloğrafik yönlendirme tavlmasına tabi tutuldu. Tavlama Ni şeridi oksidasyona karşı koruma amacı ile %4 H₂-Ar'dan oluşan indirgeyici atmosfer kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan akış diyagramının şematik gösterimi

Çizelge 4.1. Kaplama da kullanılan çözeltiler ve bileşenleri

Tampon Tabaka				
Nihai malzeme bileşimi	Başlangıç malzemesi	Kilasyon malzemesi	Çözücü	Ph ayarlayıcı ve jelasyon maddesi
Gd ₂ O ₃	Gd-2,4 Pentanedionate, Gd-isopropoksit, Gd-Asetat	Asetil Aseton, Glasiyel Asetik Asit	Metanol, Etanol, İsopropanol	NaOH, Etilendiamine, Trietanolamin
Süperiletken Film				
YbBCO	Yb-2,4 Pentanedionate, Yb-isopropoksit, Ba-isopropoksit, Ba etil hegzaonate, Cu-2,4 Pentanedionate, Ba-2,4 Pentanedionate, Cu-isopropoksit, Cu metoksit, Cu asetat,	Asetil Aseton Glasiyel Asetik Asit Trifluoro asetik asit Etilendiamine	Metanol, Etanol, İsopropanol-1, İsopropanol-2	NaOH, Etilendiamine, Trietanolamin

Kaplama yapılırken bazan her daldırıp kurutmadan sonra kristaloğrafik yönlendirme tavlama yapılmış, bazan da bir kaç daldırmadan sonra kristaloğrafik yönlendirme tavlama yapılmıştır. Bir kaç metre uzunluğundaki tampon tabaka ve kaplama iletkenlerin kristaloğrafik yönlendirme tavlama için geliştirilmiş bir tavlama fırını olmadığından, laboratuvardaki fırın, aşağıdaki gibi kullanılmıştır. Kurutulan tampon tabakalar, quartz bir boru üzerine spiral şeklinde sarılarak, uzun numunelerin daha kısa eş sıcaklık bölgesi mevcut fırında tavlabilmesi sağlandı.

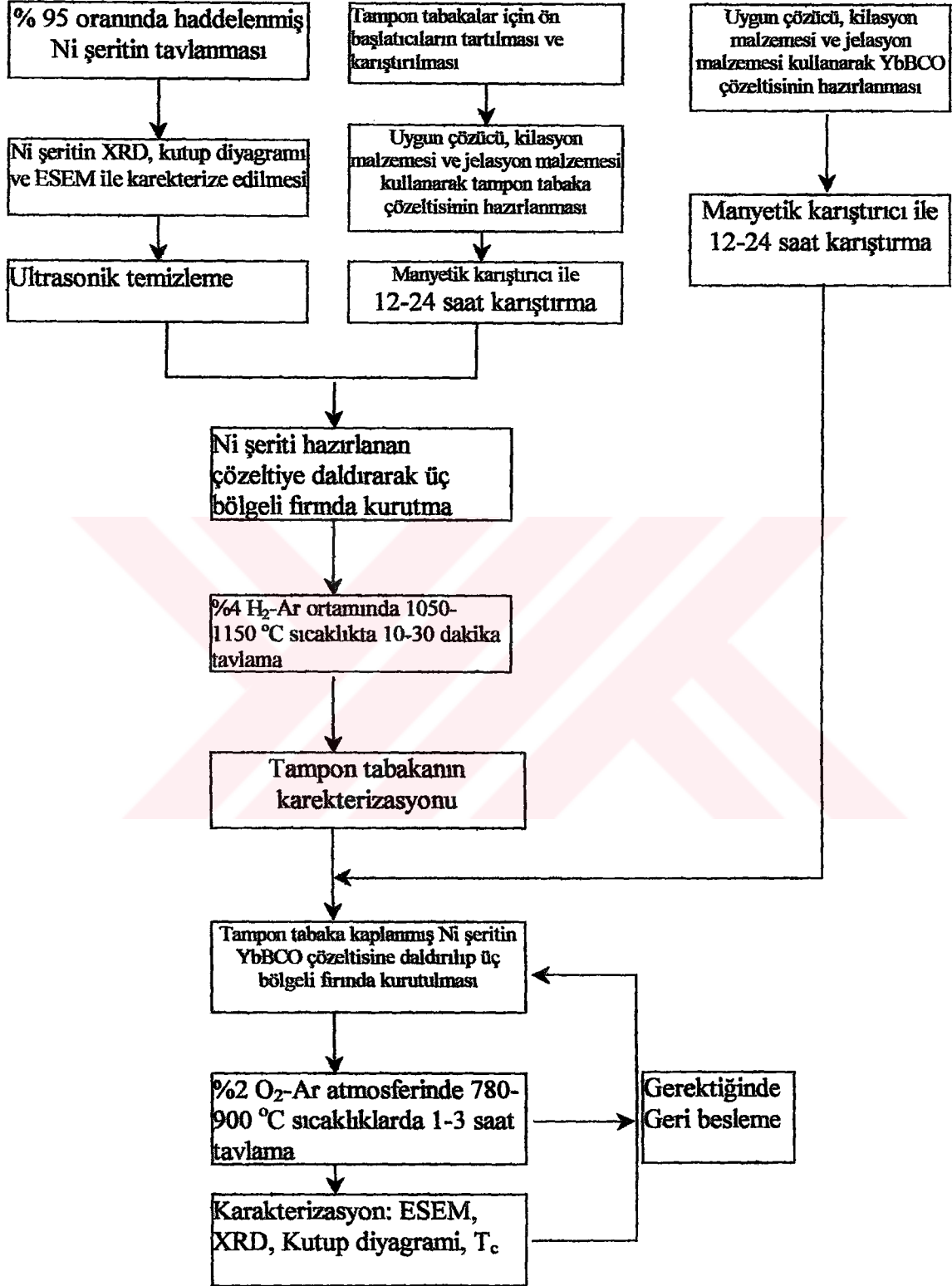
4.2.4. Süperiletken filmin kaplanması

Gadolinium oksit tampon tabaka, kaplanıp karakterize edildikten sonra, süperiletken kaplama yapılmıştır. Süperiletken fazın bileşenleri, Yb, Ba ve Cu, jelasyon malzemesi, çözücü ve kilasyon malzemesi ile uygun oranda tartılarak, pyreks tüp içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 12 saatlik karıştırma sonunda mavi şeffaf bir çözelti elde edilmiştir. Numune hazırlamanın genel akış diyagramı şekil 4.2'de verilmiştir.

Tampon tabaka kaplanmış Ni şerit, hazırlanan bu şeffaf çözeltiye daldırıldı ve sonra bölmeleri 550 °C, 600 °C ve 650 °C'ye ayarlanmış fırından geçirilerek kurutuldu. Kurutulan kaplamalar, tekrar çözeltiye daldırılarak aynı kurutma işlemine tabi tutuldu. Daldırma ve kurutmaların sayısı, gerekli kalınlık elde edilene kadar tekrar edildi. Daldırma işlemi ve fırında kurutmadan sonra, şekil 4.3' te şematik olarak gösterildiği gibi Ni yüzeyünde sol-jel film tabakası oluşmaktadır.

4.3. Tampon Tabaka, Süperiletken ve Ni Şeritin Karakterizasyonu

Ni şeritler tavlandıktan sonra yüzey kalitesi ve kristaloğrafik yönlendirmenin kontrolü yapılmıştır. Karakterizasyon, Ni şerit için, tavlama sıcaklığı ve tavlama zamanına göre, tampon tabakalar için ise çözeltinin derişimine, daldırma sayısına, kullanılan çözücü ve kilasyon

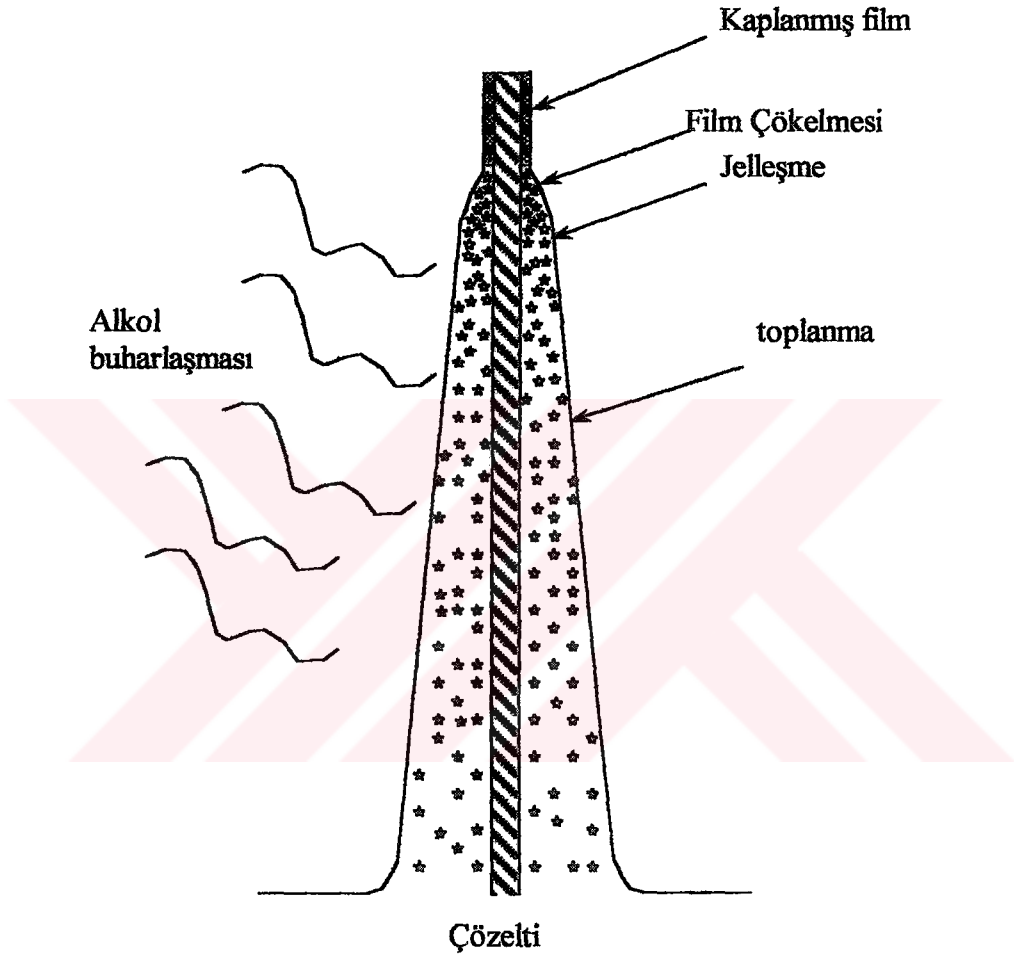


Şekil 4.2. Yüze kaplanmış YbBCO iletkenin üretim akış şeması

malzemesine, tavlama sıcaklığına ve zamanına göre X-ışınları kutup diyagramı, AFM (Atomic Force Microscopy), ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy), ve optik mikroskop ile yapılmıştır. Karakterizasyonda Cu K α yansıması kullanılarak Scintag marka X-ışınları cihazı, Philips marka X'pert kutup diyagramı makinası, Electroscan marka bir Tarama Elektron Mikroskobu ve Leica marka Optik Mikroskop kullanılmıştır.

Ayrıca süperiletkenliği test etmek için dört nokta ölçüm metodu kullanılmıştır. Kaplanmış olan YbBCO filmler, şekil 4.4'te resmi verilen üç bölgeyi fırında kurutulduktan sonra, YbBCO oluşum tavlamasına konmadan önce, yapılacak ölçümlerde, lehimleme işleminin uygulanabilmesi için, numune üzerine gümüş boya ile 4 nokta deseni işlenmiştir. Hazırlanan numuneler için farklı tavlama parametreleri uygulanmıştır.

Kaplanan süperiletken tabakaların kritik geçiş sıcaklığı ölçümleri şekil 4.5'de şematik olarak gösterilen 4 nokta ölçüm tekniği ile yapılmıştır. 4 nokta ölçüm sistemine bağlanan numune helyum tankına salınarak 4,2 K sıcaklığa kadar soğutulmuştur. Şekilde gösterildiği gibi iki nokta arasından akım geçirilmiştir. Bu akım numunenin ısınıp direncinin artmaması için, düşük tutulmuştur. Diğer iki nokta arasından ise gerilim ölçülmüştür.

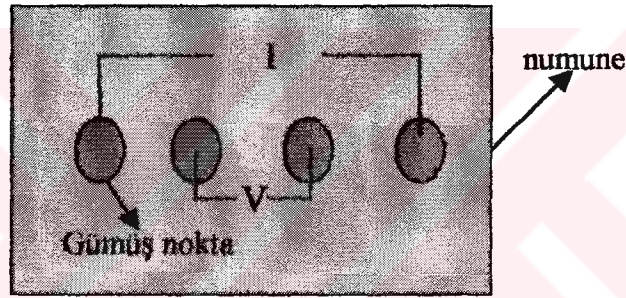


Şekil 4.3. Şeritin çözülden çekilişi ve film oluşum mekanizmasının şematik gösterimi



Şekil 4.4. Tampon tabakaların ve YbBCO süperiletken filmin daldırmadan sonra kurutulduğu 3 bölge fırın

Bir temokopul yardımı ile ölçülen her sıcaklık için gerilim değerleri ölçüldü. Ohm kanunu kullanılarak, direnç, R , sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplandı. Kritik akım ise 4.2 K'e soğutulan numunede, yine aynı düzene kullanılarak ölçüldü. Numuneye uygulanan akım kademeli olarak artırıldığında, numune süperiletken olduğundan direnç oluşana kadar gerilim de oluşmaz. Direncin oluşmaya başladığı anda gerilim artar ve bu artış noktası kritik akım değeri, I_c , olarak alındı.



Şekil 4.5. Süperiletken geçiş sıcaklığının ölçümünün şematik gösterimi

5. SONUÇLARIN İRDELENMESİ

5.1. Ni Şeritlerin Tavlanması

Kübik yapıda {001}<100> yönlenmesi, YMK metallerde birincil yeniden kristalleşme sonucunda oluşan bir yapı olarak bilinmektedir [43-45]. Ni şeritler, oksitlenmeye karşı dirençleri ve kolay şekillendirilebilir olmaları sebebi ile şu ana kadar yapılan çalışmalarda, kristaloğrafik yönlendirilebilirliği en iyi olduğundan, kaplama iletkenlerde, taşıyıcı olarak kullanılan en iyi aday kabul edilmektedir.

Ni şeritlerin tavlanması esnasında iki eksenli yönlenmiş yapı elde etmek için çeşitli sıcaklık ve zamanlarda deney yapılmış ve bunların bazıları başarılı olmuştur. Ni şeritlerin tavlanması esnasında daima %4 H₂-Ar bileşiminde indirgeyici atmosfer kullanılmıştır. Ni şerit, 800 °C ile 1050 °C arasında çeşitli sıcaklıklarda 15 dakika ile 4 saat arasında değişen zamanlarda tavlama tabii tutulmuştur.

Farklı sıcaklık ve zaman kullanılarak yapılan her yeniden kristalleştirme tavlama sonrasında her numune için, tane büyüklüğünü belirlemek amacıyla, tane sayımı yapılmıştır. Tane sayımı yapılırken çevresi 10 cm olan Hilliard çemberi, mikroyapı üzerine konarak tane sınırı sayısı en az 35 oluncaya kadar tane sınırı sayımı yapılmıştır. Ardından da aşağıda verilen formülle ASTM tane boyutu numarası, G, bulunmuştur.

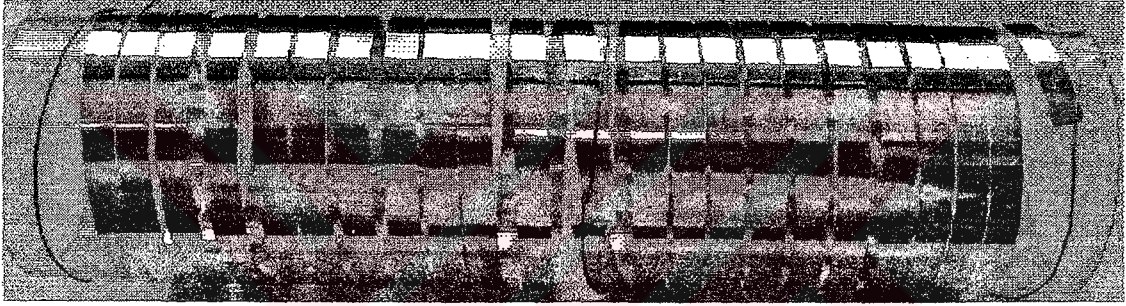
$$G = -10 - 6,64 \text{ Log } L_3$$

Burada L₃, tane sınırları arasındaki cm cinsinden ortalama uzunluk olup, aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$L_3 = [L_T/P * M]$$

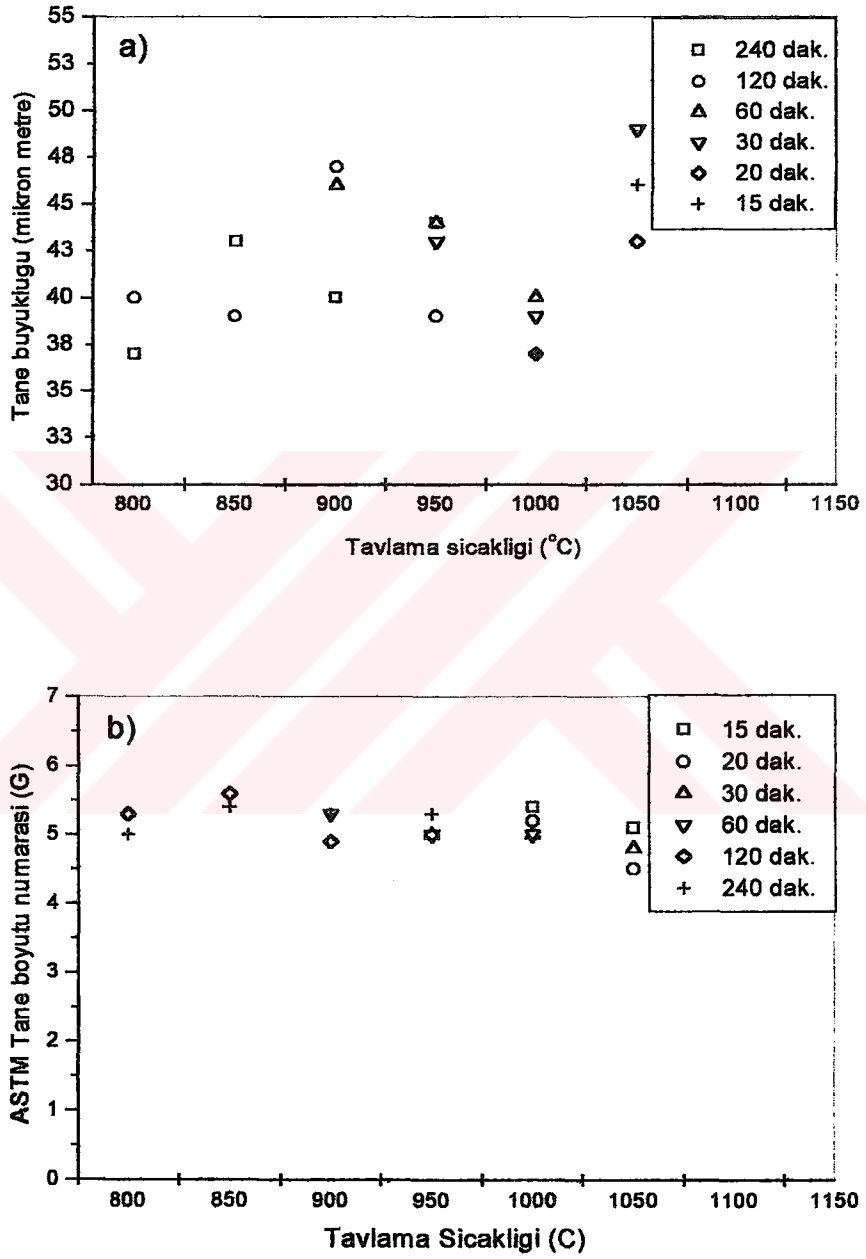
Burada L_T , toplam test çizgisi uzunluğu, P ; kesilen toplam tane sınırı sayısı, M ise büyütme miktarıdır.

Sürekli bir sistem geliştirilemediği için, 2 metre uzunluğundaki Ni şerit, şekil 5.1 de görüldüğü gibi kuvars boruya sarılarak tüp fırın içerisinde indirgeyici atmosferde tavlanaarak kristaloğrafik yönlü yapı elde edilmiştir.



Şekil 5.1. Tavlanaarak üzere kuvars tüp üzerine sarılmış Ni şerit

800 °C'de tavlanaan Ni şeritler, 50 ml HCl, 10 g CuSO₄ ve 50 ml H₂O'dan oluşan çözeltide dağlanarak, daha yüksek sıcaklıkta tavlanaan Ni şeritler ise, dağlama yapılmadan doğrudan, optik mikroskopta fotoğrafları alınmak sureti ile tane sayımına tabi tutulmuştur. Yüksek sıcaklıkta yapılan tavlamaalarda termal dağlamaya maruz kalan Ni şeritlerin, yüzeylerinin, dağlanmasına gerek kalmadan, mikroyapı fotoğrafı çekilebilmiştir. Tane sayımı sonucunda nikelin tane boyutunun; artan tavlama sıcaklığı ve tavlama zamanı ile hafifçe arttığı ancak düzenli bir değişim sergilemediği görülmüştür (şekil 5.2). Yapılan çalışmalardan da [5,18,43-45] anlaşıldığı gibi kristaloğrafik yönlendirilmiş yapılarda



Şekil 5.2. Tane boyutu (a) ve ASTM tane boyutu numarasinin, (G), (b) tavlama sıcaklığı ve zamanına göre değişimi

tane irileşmesinin artan tavlama sıcaklığından nerdeyse bağımsız olduğu görüşü bu çalışmada da teyid edilmiştir.

Şekil 5.2'de görüldüğü gibi, 800 °C ile 1000 °C arasındaki tavlamalarda tane boyutunda fazlaca bir değişim olmamış, ancak 1050 °C de tane boyutu diğer sıcaklıklara nazaran büyümüştür. Tane boyutunda belirgin bir artışın olmaması, Ni şeritte oluşan ve küçük açılı tane sınırını içeren küp yönelmenin normal tane irileşmesini yavaşlatması ve ikincil yeniden kristalleşmeye neden olmasıdır [43]. Ayrıca yüksek tavlama sıcaklıklarında tavlama zamanının nisbeten kısa, düşük tavlama sıcaklıklarında ise tavlama zamanının daha uzun olması ilave etkiler olarak açıklanabilir.

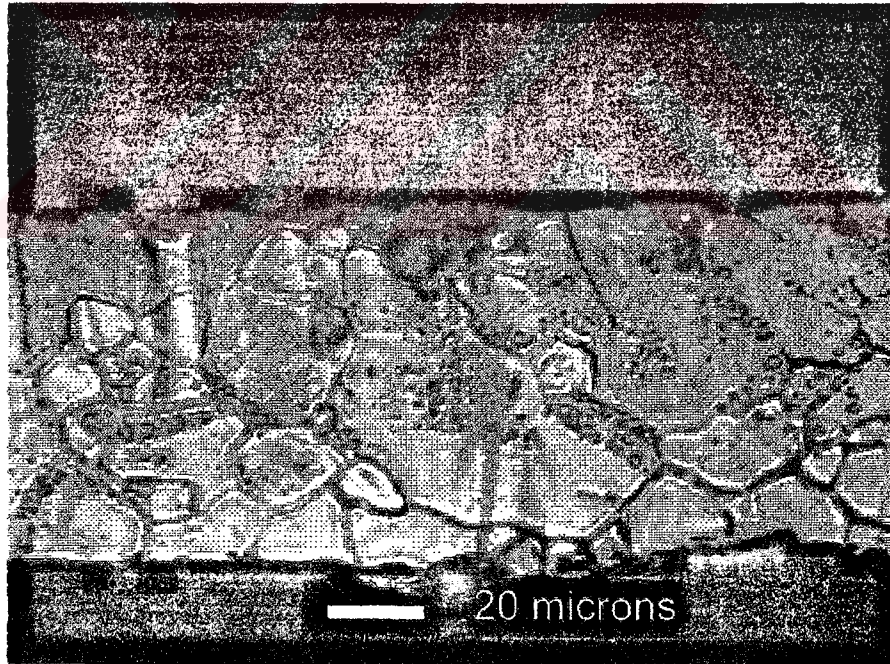
1050 °C de 30 dakika süre ile %4 H₂-Ar atmosferinde tavllanmış olan Ni şeridin optik mikroskopta çekilmiş olan boyuna kesit bir fotoğrafı şekil 5.3'de görülmektedir. Deneyde kullanılan Ni şeridin kalınlığı 60-70 mikron arasında değişmekte olup bu kalınlık optik mikroskopta ve ESEM de kolayca ölçülebilmektedir.

Kaplamalarda Ni şeritin yüzey kalitesi oldukça önemlidir. Yüksek akım yoğunluğu elde etmek için kaplanan yüzeylerin pürüzsüz olması gerekmektedir. Dolayısıyla pürüzsüz bir haddelendirme işlemi uygulanmalıdır. Bu çalışmada kullanılan Ni şeritlerin yüzey kalitesi iyi olmakla beraber, haddelendirmeden gelen hadde çizikleri yüzeyde mevcuttur (şekil 5.4 ve 5.5).

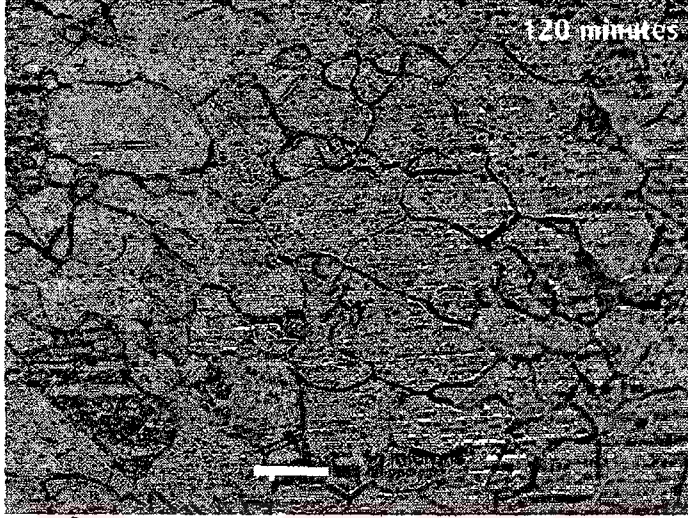
5.1.1. Nikel şeritte kristaloğrafik yönelme

Şekil 5.6 da görüldüğü gibi tavlamadan önceki XRD (X-ışını kırınımı) 2 θ taramalarında YMK yapıya sahip Ni şeritte (220) baskın olmak üzere (200) ve (111) pikleri de mevcuttur. Tavlamadan sonra ise, Ni şeritte sadece YMK yapıya sahip Ni (200) pikleri elde edilmiştir (şekil 5.7). Fakat bazı numunelerden alınan

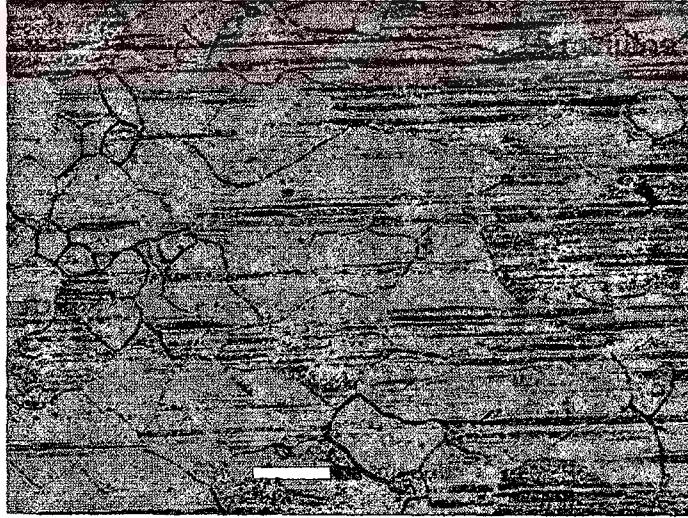
birden çok taramada, nikelde ait YMK (220) pikleri de görülmüştür. Bu, nikel şeritin her yerinde yönelmenin aynı kalitede olmadığını, kalitenin bölgeden bölgeye değiştiğini göstermektedir. Yapılan tavlama sonucunda tüm deneylerde Ni şeritte küp yönelme olduğu anlaşılmıştır. Ni şerite ait XRD taramaları 20° ile 80° 2θ açıları arasında yapılmıştır. Bu taramalarda $44,505^\circ$ de oluşan pik YMK Ni (111), $51,844^\circ$ de oluşan pik YMK Ni (200) ve $76,366^\circ$ de oluşan pik ise YMK Ni (220) olarak hesaplanmıştır. Tavlama öncesi en kuvvetli pik YMK Ni (220) piki olarak gözlenirken tavlama sonucunda sadece YMK Ni (200) piki gözlenmiştir.



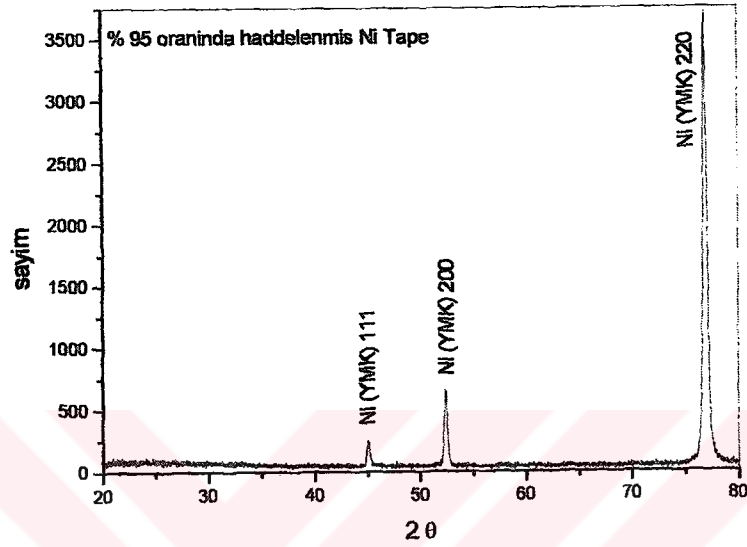
Şekil 5.3. 1050°C de 30 dakika süre ile %4 H_2 -Ar atmosferinde tavlama yapılmış olan Ni şeritin optik mikroskopta çekilmiş olan boyuna kesit bir fotoğrafı



Şekil 5.4. 800 °C de 2 saat tavllanmış Ni şeritin dağlamadan sonraki yüzeyinden optik mikroskopta alınmış mikroyapısı



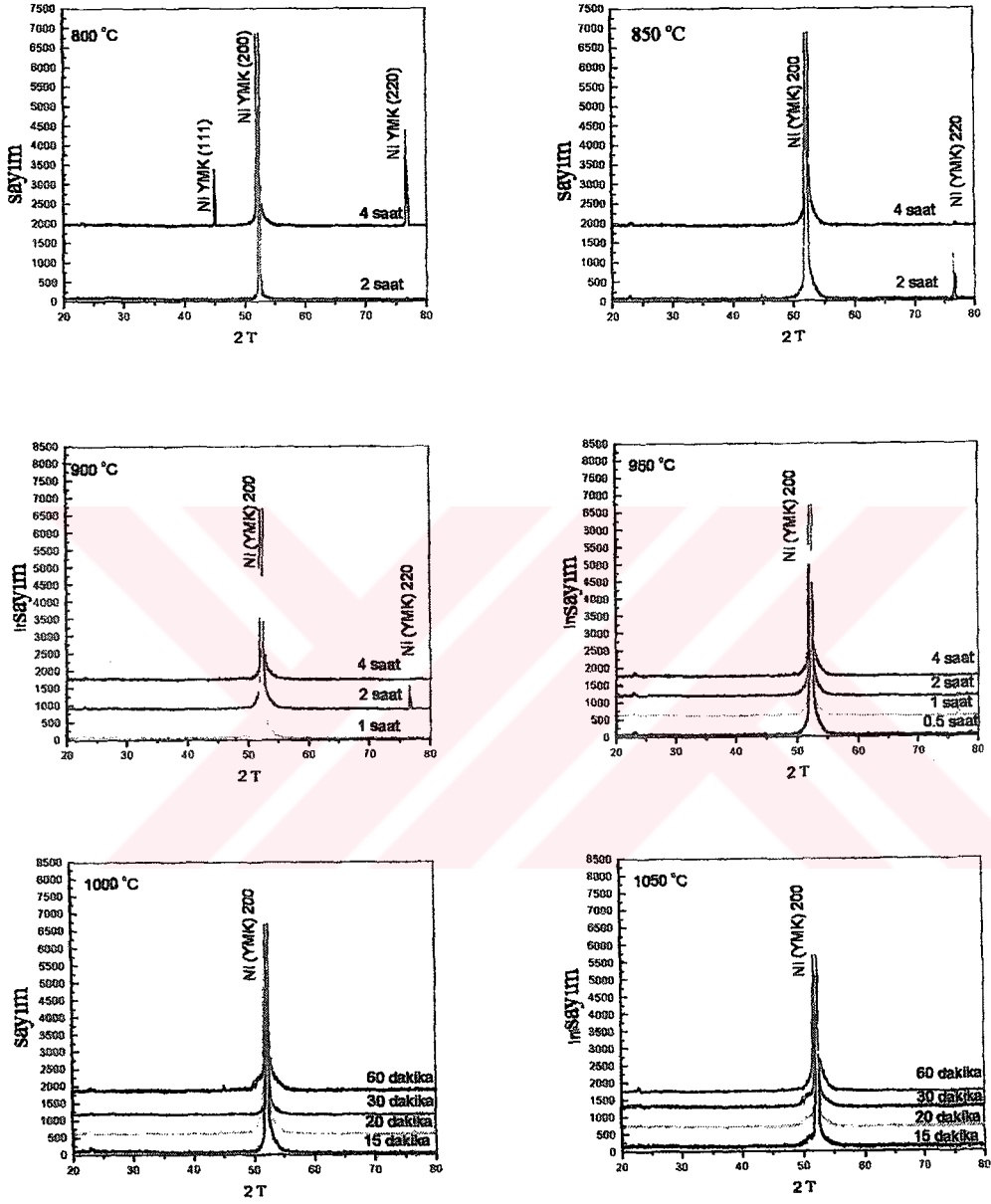
Şekil 5.5. 1050 °C de 15 dakika tavllanmış Ni şeritin dağlama yapılmadan optik mikroskopta alınmış mikroyapısı



Şekil 5.6. Ni şerit numunnein kristaloğrafik yönlenme tavlamasından önceki XRD 2 θ taraması

Nikel şeritin, yönlenmesini belirlemek amacı ile tavlamadan önce ve sonra, Ni [111], [200] ve [220] düzlemlerinin kutup diyagramları alınmıştır. (Kutup diyagramları ek kısmında verilmiştir.) Kutup diyagramları Ni şeritte tavlamadan sonra küp üzerine küp yönlenmiş yapı oluştuğunu açıkça göstermektedir. Düzlem içerisine dizilişin karakterini sayısal şekilde ifade edebilmek için ϕ (Phi) taramaları, düzlem dışına dizilişin karakterini sayısal şekilde ifade edebilmek için ω (Omega) taramaları alınmıştır. FWHM (full width at half maximum) hesaplaması ϕ tarama için en uzun pikin net şiddetinin, ω tarama için ise toplam net şiddetin yarı yüksekliğindeki toplam pik genişliği alınmıştır (şekil 5.8).

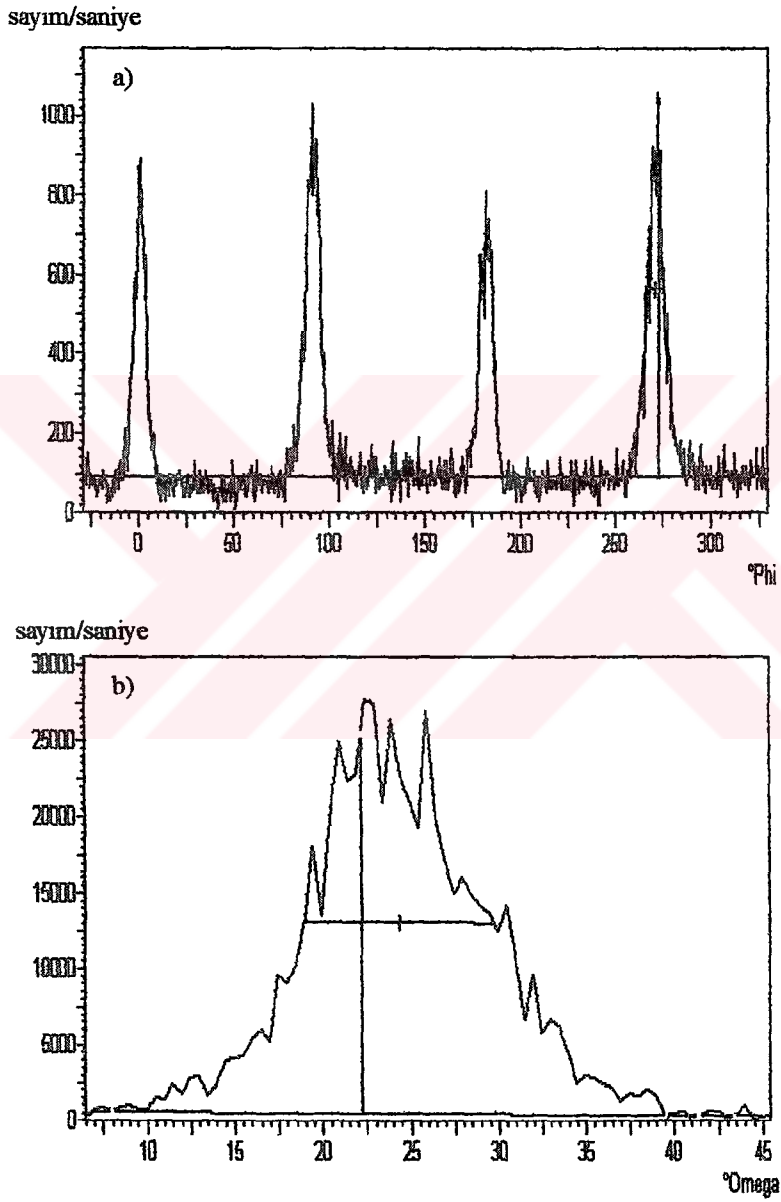
Elde edilen FWHM [ϕ] değerleri (şekil 5.9) taneler arasında küçük açılar göstermektedir. Ancak bu değerler yüksek akım yoğunluklu süperiletken filmler



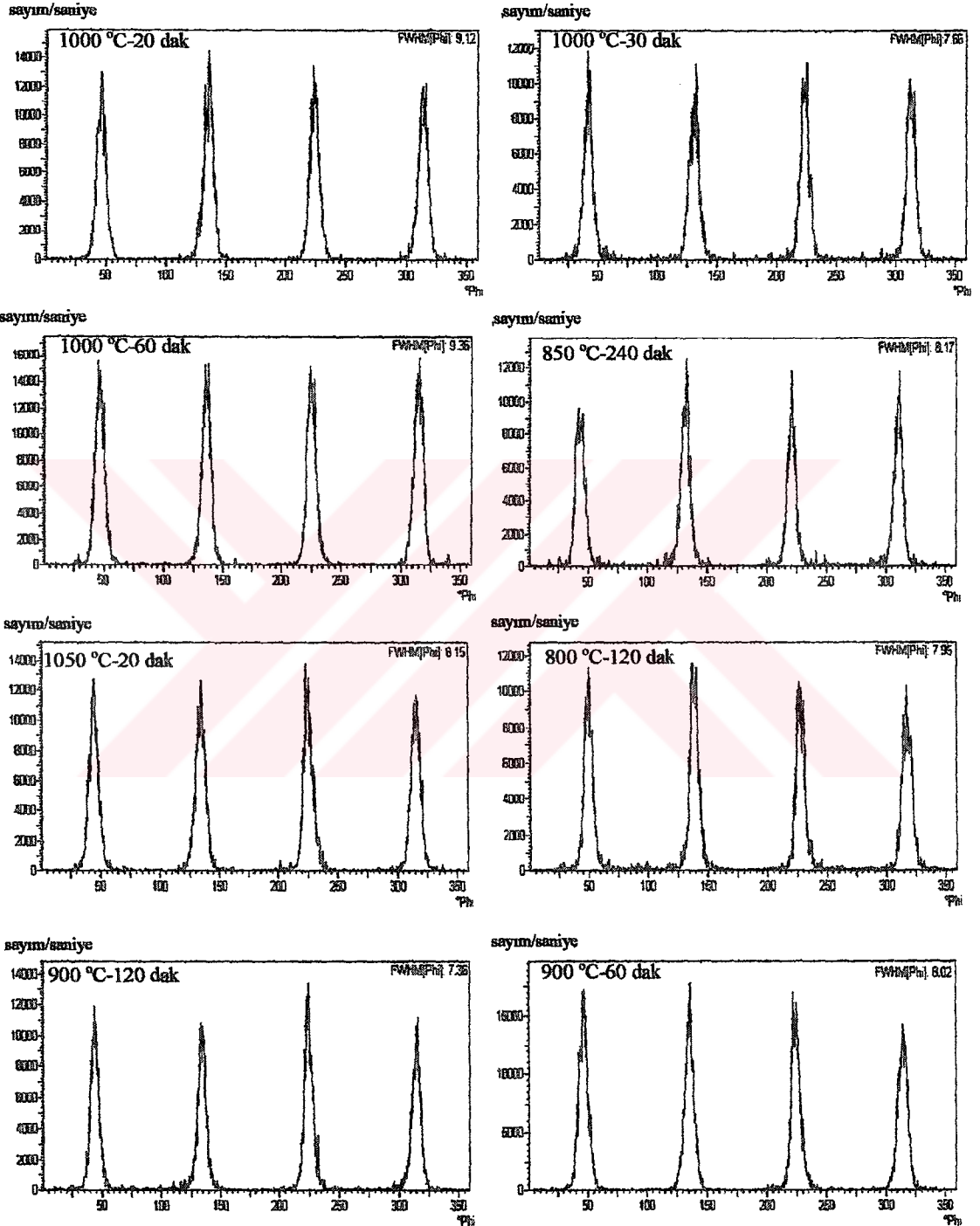
Şekil 5.7. Çizelge 1 de gösterilen deney parametreleri kullanılarak yapılan tavlama sonucunda elde edilen Ni şerit numunelerin XRD 2θ taramaları

için oldukça elverişli sınırlar içerisindedir [46]. Nikel şeritin düzlem dışarısına (out-of-plane textur) dizilişini kontrol etmek amacı ile Ni [200] düzleminin kutup diyagramı kullanılmıştır (EK). Bu dizilişin karakterini sayısal olarak ölçebilmek için alınan ω taramaları şekil 5.10'da verilmiştir. Elde edilen FWHM [ω] değerleri, tek kristal yapı ile karşılaştırıldığı zaman büyüktür, ancak bu değerler yüksek akım yoğunluklu süperiletken filmler için kullanılan altlık malzemeler için oldukça elverişli sınırlar içerisindedir [46]. Taramalardan elde edilen FWHM [ϕ] ve FWHM [ω] değerleri Çizelge 5.1 de toplu halde gösterilmiştir. ω ve Phi taramalarından çizelge 5.1 de gösterildiği gibi Phi için yarı maksimumda tam genişliğin (FWHM) $6,95^\circ$ ile $9,36^\circ$ arasında değiştiği ω için ise $7,30^\circ$ ile $12,12^\circ$ arasında değiştiği saptanmıştır. Bu değerler literatürle karşılaştırıldığı zaman oldukça başarılı değerlerdir. Yapılan bazı çalışmalarda Chirayel [9] FWHM [ϕ] ve FWHM [ω] için 7,5-8,1, Truchan [10] FWHM [ϕ] ve FWHM [ω] için 8,6 ve 8-10, Liu [11] FWHM [ϕ] ve FWHM [ω] için 6-12 ve 6-12 ve Gladstone da [12] FWHM [ϕ] ve FWHM [ω] için 10-17 ve 7-9 değerlerini bulmuşlardır.

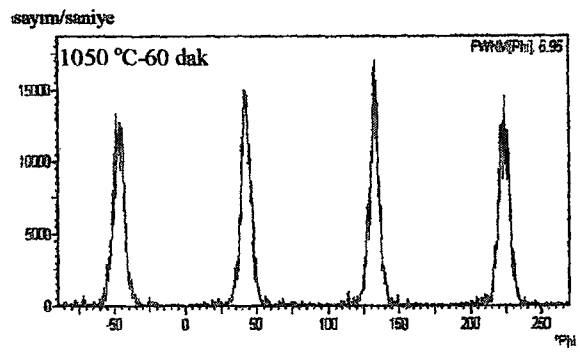
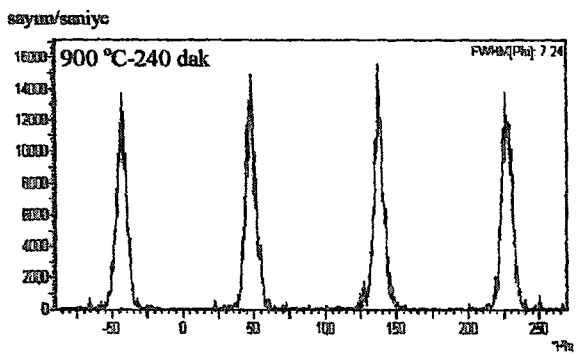
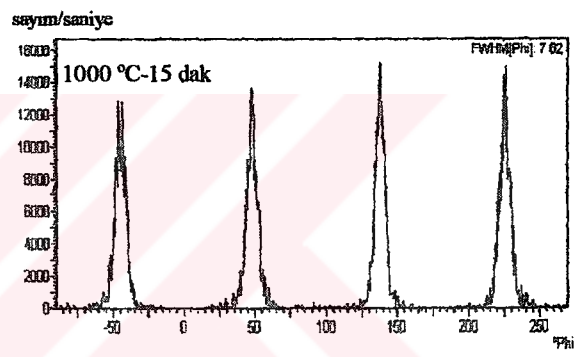
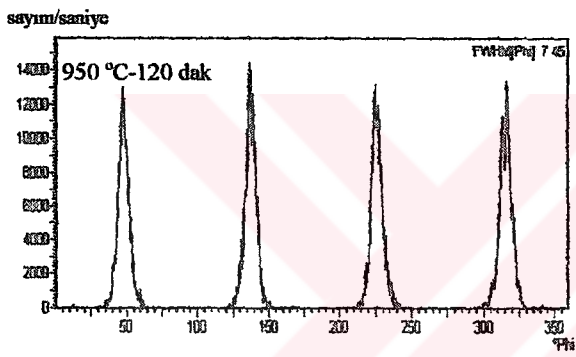
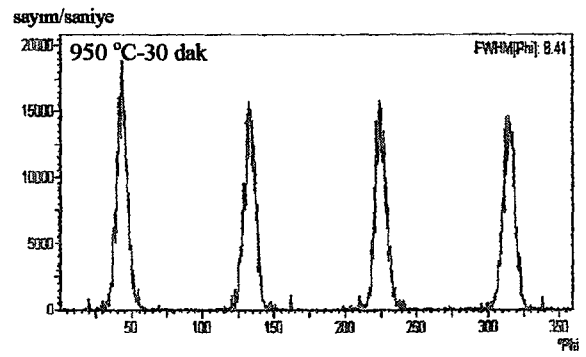
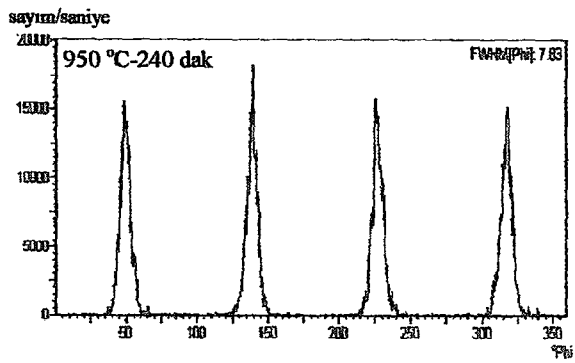
Tavlamadan sonra alınan kutup diyagramlarının analizlerinden; (200) kutup diyagramında maksimum olmak üzere, (111) ve (220) kutup diyagramlarında da yansımalar olduğu ortaya çıkmıştır. (200) kutup diyagramında kutubun merkezinde yani sıfır derece Psi açısı ve sıfır derece ϕ açısına denk gelen yansıma, <001> yönüne karşılık gelmektedir. (111) Kutup diyagramında 54 derecelik Psi açısı ve 45, 135, 225 ve 315 derecelik ϕ açılarna denk gelen yansımalar <100> yönlerine karşılık gelmektedir. (220) kutup diyagramında ise 45 derecelik Psi açısı ve 0, 90, 180 ve 270 deuce ϕ açılarna denk gelen yansımalar da yine <100> yönlerine karşılık gelmektedir. Bu da Ni şeritte küp üzerine küp yönelme olduğunu açıkça göstermektedir. Çizelge 5.1 den de görülebildiği gibi FWHM değerinde artan tavlama sıcaklığı ile ya da artan tavlama zamanı ile düzenli bir artıştan ya da azalıştan bahsetmek mümkün değildir.



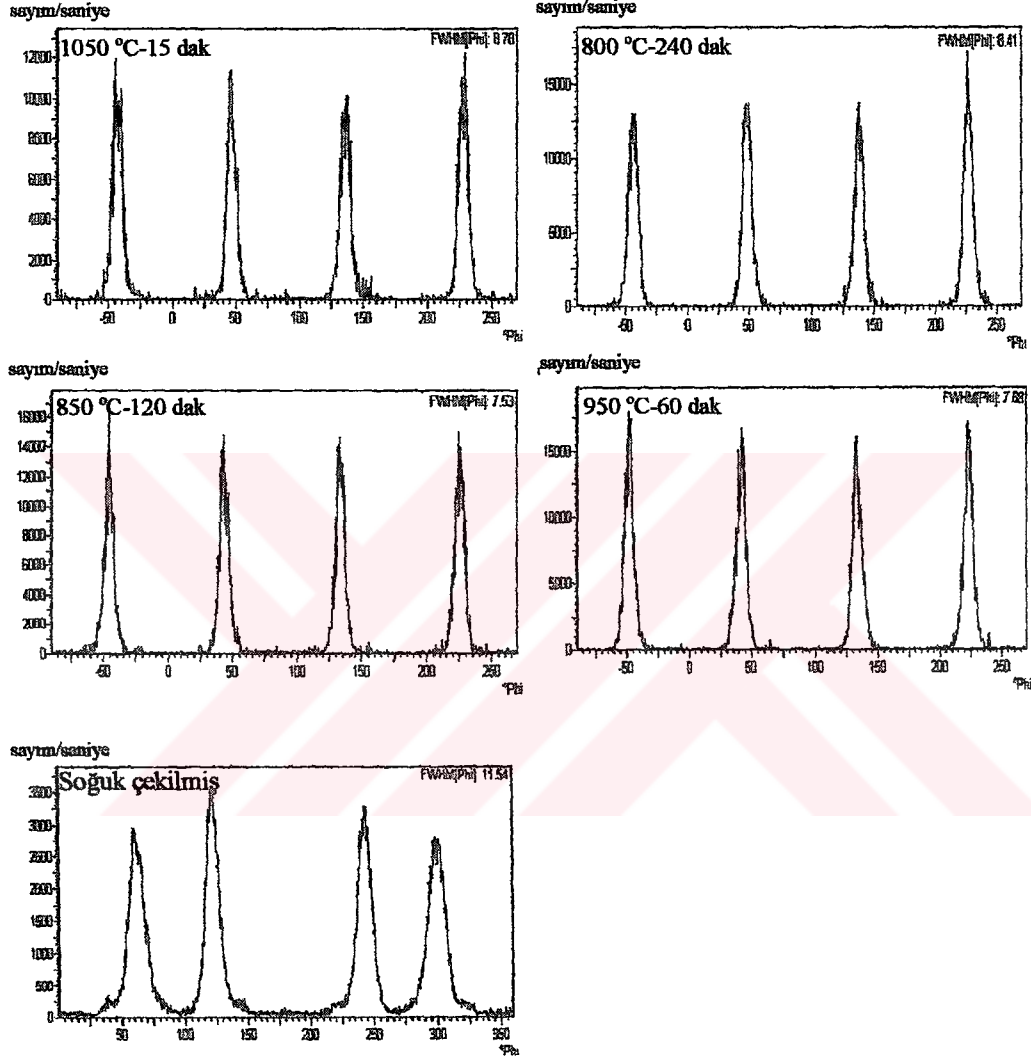
Şekil 5.8. FWHM (yarı maksimumda tam genişlik) değerinin a) Phi ve b) Omega taramaları için hesaplanma metodu



(a)



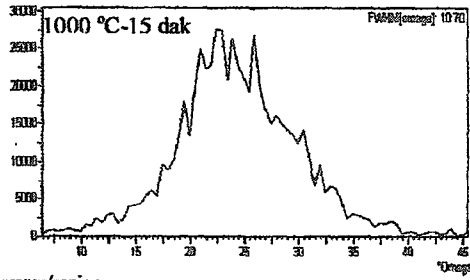
(b)



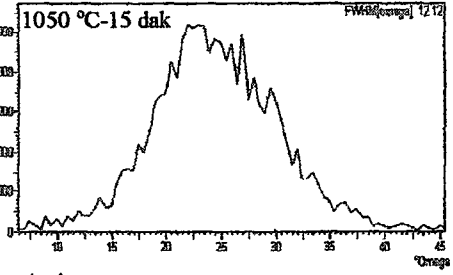
(C)

Şekil 5.9. Üzerlerinde yazıldığı gibi çeşitli ısı işlemlere tabi tutulmuş nikel şerite ait ϕ taramaları

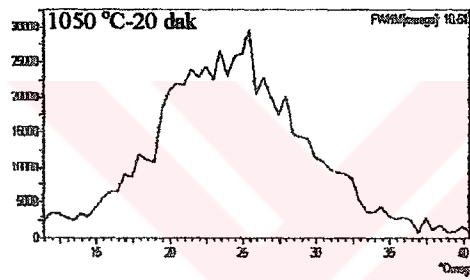
sayım/saniye



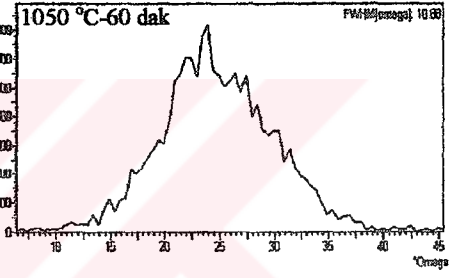
sayım/saniye



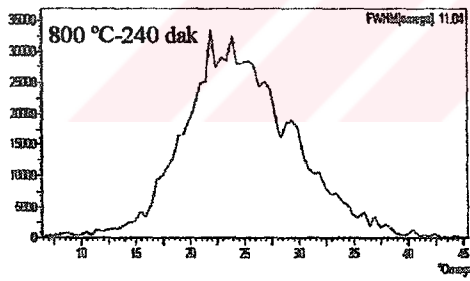
sayım/saniye



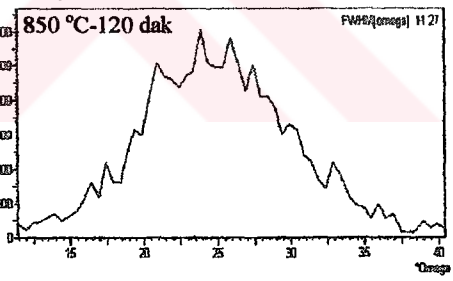
sayım/saniye



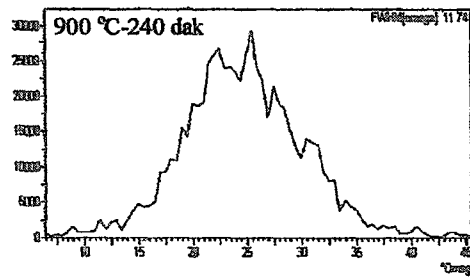
sayım/saniye



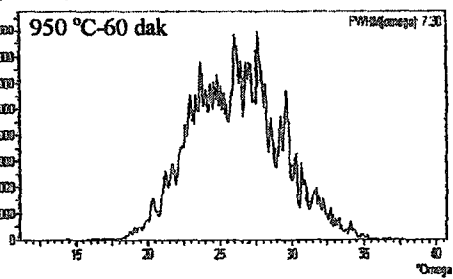
sayım/saniye



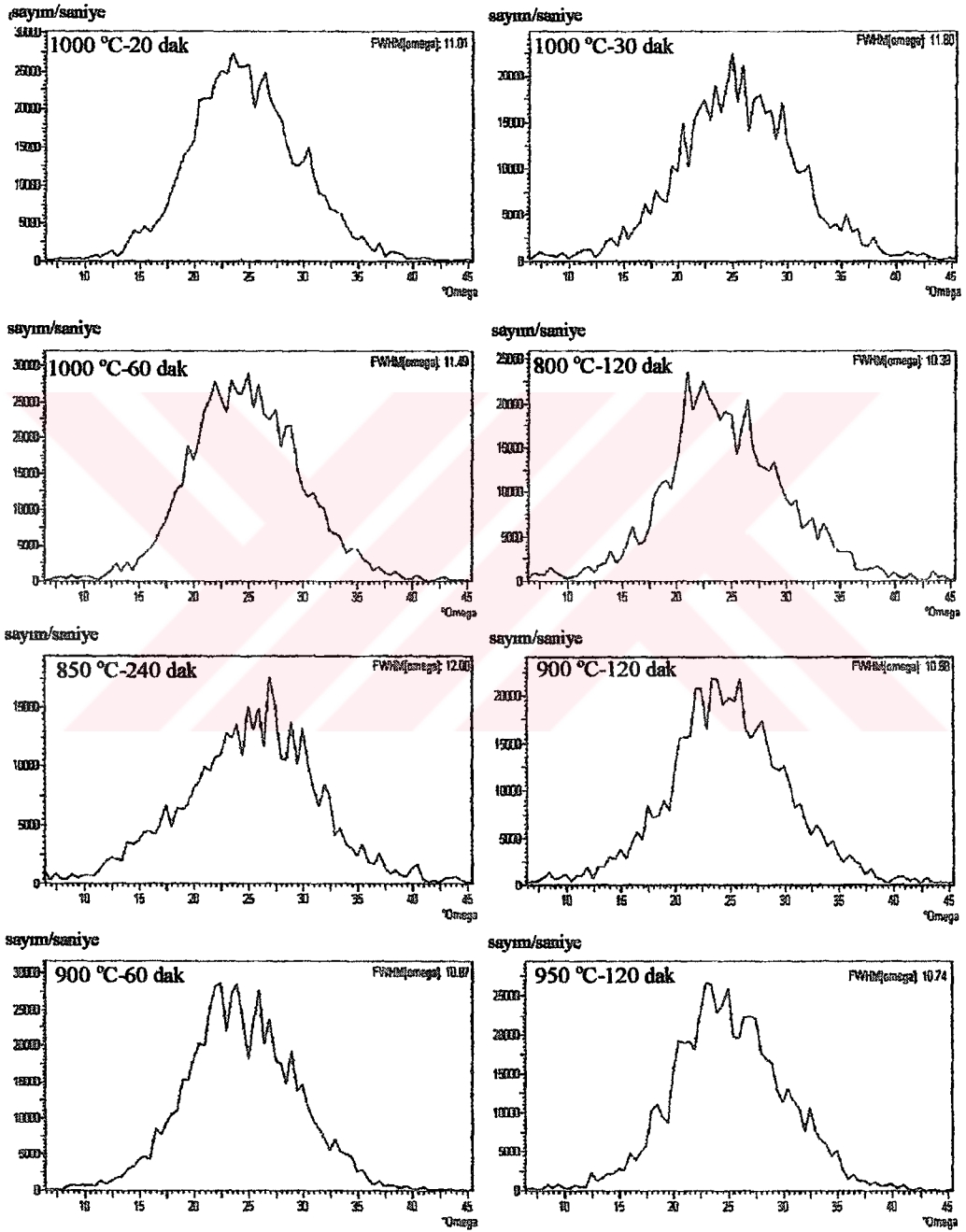
sayım/saniye



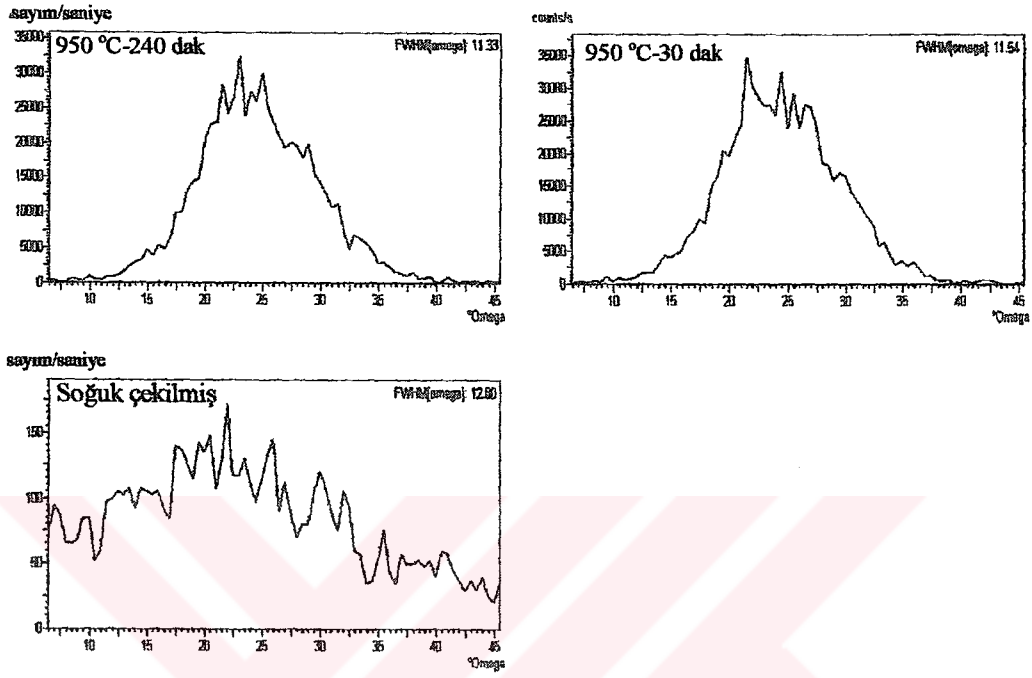
sayım/saniye



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.10. Üzerlerinde yazıldığı üzere çeşitli ısı işlemlere tabi tutulmuş Ni şerite ait ω taramaları

Çizelge 5.1. Farklı sıcaklık ve zamanlarda yapılan tavlama sonucu elde edilen Ni numunelerin ϕ ve ω taramalarının yarı maksimumda tam genişlik (FWHM) değerleri

T (dak) T (°C)	15		20		30		60		120		240	
	ϕ	ω	ϕ	ω	ϕ	ω	ϕ	ω	ϕ	ω	ϕ	ω
800									7,95	10,39	8,41	11,04
850									7,53	11,27	8,17	12,00
900							8,02	10,87	7,36	10,98	7,24	11,74
950					8,41	11,54	7,88	7,30	7,45	10,74	7,83	11,33
1000	7,82	10,70	9,12	11,01	7,66	11,60	9,36	11,49				
1050	6,95	12,12	8,15	10,51	8,75	11,21	6,95	10,88				

Ancak genelde daha uzun tavlama zamanlarında daha düşük FWHM değerlerinin elde edildiğinden bahsedilebilir. Bunun yanında, yapılan AFM yüzey profilometresi çalışması [47] yüksek sıcaklık ve uzun sürelerde yapılan tavlamalarda yüksek sıcaklık süperiletkenler için arzu edilmeyen tane sınırı yivleşmelerinin meydana geldiğini göstermiştir (Şekil 5.11). Bu durumda tavlama sıcaklığını, tane sınırı derinleşmesinin daha düşük olmasının beklendiği düşük sıcaklıklarda yapmanın ve FWHM değerlerinin daha düşük olduğu tavlama süreleri seçmenin daha doğru olacağı iddia edilebilir. En düşük FWHM $[\omega]$ değeri, 950 °C de 60 dakika süre ile yapılan tavlamadan elde edilen 7,3 ° olurken, en büyük FWHM $[\phi]$ değeri ise, 900 °C de 240 dakika süre ile tavlanan numuneden elde edilmiş olan 7,24 ° olmuştur. Elde edilen bu FWHM değerlerinin yapılan diğer çalışmalarla da [5,6,8,48] uyum içerisinde olduğu tesbit edilmiştir. Şekil 5.9-a, b, c de Ni şerite ait farklı parametrelerde yapılmış tavlama sonucu elde edilen numunelerden alınmış ϕ ve şekil 10-a, b, c de ise ω taramaları verilmiştir.

Şekil 5.9-c ve 5.10-c de görülebileceği gibi, tavlamadan önceki soğuk çekilmiş numunelere ait olan ϕ ve ω taramalarının şiddetleri oldukça düşüktür.

5.1.2. Nikel şeritte yüzey mikroyapısı

Ni şeritlerin yüksek sıcaklıklarda yapılan tavlamalarında, kaplama iletkenlerde süperiletkenlik üzerine olumsuz etki yapan tane sınırı derinleşmesi oluşmaktadır. Tane sınırı derinleşmesi süperiletkenlik üzerine olumsuz etki yaparken, yüksek sıcaklıklarda yapılan tavlamalarda azda olsa oluşan tane büyümesi ise toplam tane sınırı oranını azalttığı için olumlu bir sonuç olarak meydana çıkmaktadır. Şekil 5.11'de verilen AFM yüzey profilometresinden anlaşılacağı gibi, tane sınırlarında 150 nm gibi bir genişlik ve 200 nm kadar da bir derinleşme meydana gelmektedir. Bu derinleşme özellikle 30-40 angstrom

kalınlığındaki çok ince süperiletken kaplamalarda, süperiletkenliğin kalitesine olumsuz etki yaptığı için istenmemektedir. Bu durumda tane sınırı derinleşmesinin olmadığı ama kristaloğrafik yönelmenin de mümkün mertebe yüksek olduğu optimum bir sıcaklık ve zaman seçmek gereği ortaya çıkmaktadır.

Numunelerin AFM yüzey profilometresi, tavlama sıcaklığı ve tavlama zamanı arttıkça, tane sınırı derinleşmesinin arttığı göstermiştir. Ancak yapılan deneyler sonucunda uygulanan ısı işlemlerin yüzey pürüzlüğü üzerine olumlu ya da olumsuz herhangi bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Bu sonuç nikelin yüzey kalitesinin tamamen yapılan haddeleme kalitesine bağlı olduğunu göstermiştir. Nikelin bu şekilde yüksek sıcaklıklarda tavlama tane sınırı derinleşmesini arttırmakta, ancak düşük sıcaklıklarda yapılan yeniden kristalleştirme tavlamasında da yüksek sıcaklık süperiletkenler için gerekli olan yönelmiş yapı elde edilememektedir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerde altlık malzeme olarak kullanılan nikelin, kafes parametresi, mekanik dayanımı ve kimyasal denge gibi bir çok özellikleri arzu edilene oldukça yakın olmasına rağmen, böyle bir dezavantajının oluşu araştırmacıları Cr-Ni ve Cu gibi başka altlık arayışlarına yöneltmiştir.

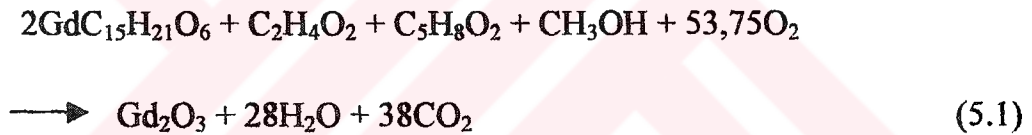


Şekil 5.11. 1050 °C ve %4 H₂-Ar atmosferinde 20 dakika süre ile tavllanmış nikelin AFM (Atomic Force Mikroskopy) yüzey profilometresi

5.2. Gadolinyum Oksit Tampon Tabakanın Kaplanması

5.2.1. Çözeltinin hazırlanması

Süperiletken kaplamalarda nikel üzerine tampon tabaka kaplanırken çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada, bir çözücü içerisinde çözünen organometalik bileşikler kullanılarak hazırlanan çözeltiliye, yüzeyi ultrasonik temizleyicide aseton ile temizlenmiş olan şeritin daldırılması ve kurutulması şeklinde kaplama yapılmıştır. Çözelti hazırlanırken kullanılan organometalik, Gadolinyum 2,4-pentanedionate ($Gd(CH_3COCHCOCH_3)_3$) olduğunda çözücü olarak metanol (CH_3OH) ve kilasyon malzemesi olarak glasiyel asetik asit ($C-H_3-C-O_2-H$) ve asetil aseton ($C_5H_8O_2$) kullanılmıştır. Bu durumda yanma ve çökeltme aşağıdaki reaksiyona göre oluşmaktadır.



Çözeltide çözücü olarak metanol kullanıldığı için, karıştırma sırasında buharlaşmayı önlemek amacı ile, karıştırma kapalı bir kaptadır yapılmıştır. Karıştırma işlemi 6-12 saat sürmüş ve bu karıştırma sonucunda pH değeri 4,5 olan, pembemsi renkte şeffaf bir çözelti elde edilmiştir.

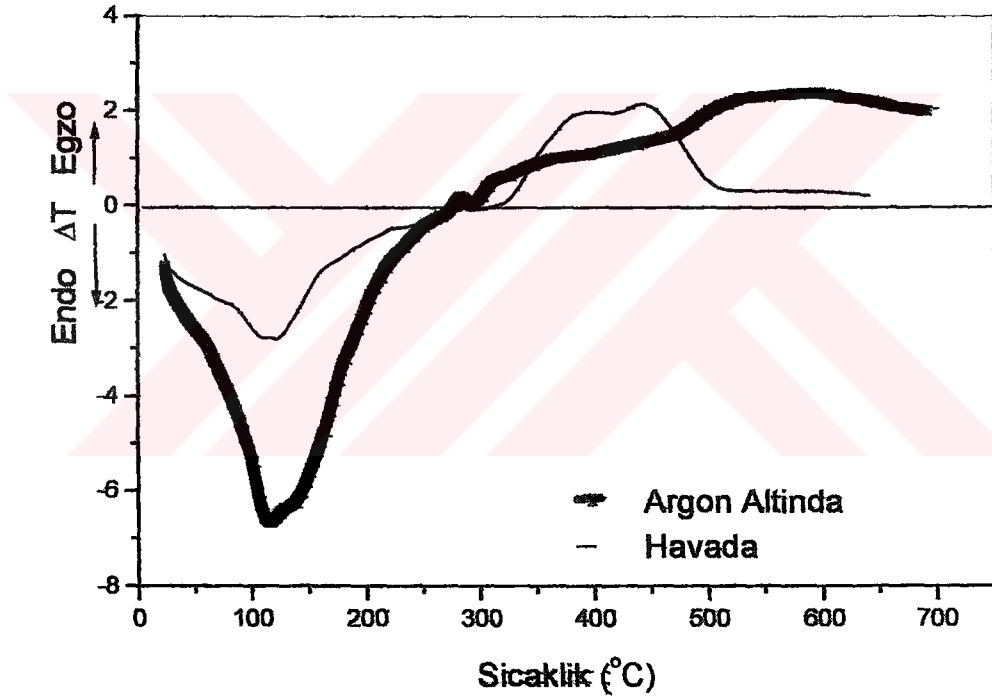
5.2.2. Kaplama ve kurutma

Her çözelti, uygun oranda çözücü, kilasyon malzemesi ve başlangıç malzemesi bir arada manyetik karıştırıcı ile 6-12 saat karıştırıldıktan sonra, Ni şerit, çözeltiliye daldırılıp sol-jel metodu ile kaplanmıştır. Gadolinyum oksit içeren sol-jel kaplı nikel şerit, 3 bölmeli fırında kurutulmuştur. Tampon tabaka oluşturmak için uygun kurutma sıcaklığını tesbit edebilmek için çözeltiliye DTA ve TGA testleri yapılmıştır.

Nikel şerit çözeltiliye daldırıldıktan sonra, kurutma sıcaklığı olarak, çözeltideki organiklerin tamamen yandığı ve kaplamada sadece Gd_2O_3 kaldığı sıcaklık

seçilmiştir. Bu sıcaklık DTA ve TGA testleri yapılarak tesbit edilmiştir. Bu çözeltinin tipik DTA sonuçları şekil 5.12'de verilmiştir.

DTA testi, kaplama için hazırlanan çözelti havada 1 hafta süre ile kurutulduktan sonra, kalan kütle üzerinde 25 °C- 650 °C aralığında yapılmış ve yanıcı maddelerin 650 °C'de tamamen yandığı gözlenmiştir.

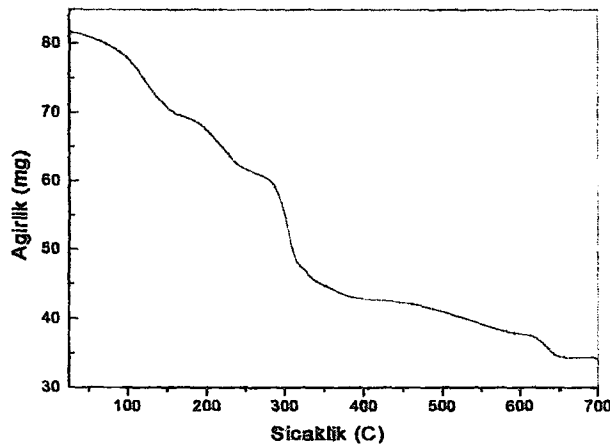


Şekil 5.12. Gd_2O_3 kaplama için kullanılan çözeltinin havada ve argon ortamındaki DTA sonuçları

DTA hem havada hem de argon atmosferinde yapılmıştır. Havada yapılan DTA eğrisinden de görülebileceği gibi organometalikler 350 °C'de yanmaya başlamış ve egzotermik bir reaksiyon meydana getirmişlerdir. 200 °C'nin altında meydana gelen endotermik reaksiyon ise çözeltinin ısınmaya başlaması ile 125 °C'de maksimumuna ulaşan su kaybı ve uçucu kimyasalların ortamdaki uzaklaşması, olarak açıklanabilir. Bu endotermik davranış her iki atmosferde de aynı sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Çünkü buharlaşma

için ortamda oksijene ihtiyaç yoktur. Ancak, egzotermik reaksiyonlar hem Ar atmosferinde hemde havada 280 °C'de başlamasına rağmen, havada egzotermik reaksiyon 510 °C'de tamamlanmış, yani organik maddeler tamamen uzaklaşmış ve Gd₂O₃ ortamda kalmıştır. Buna rağmen argon ortamında reaksiyonun 700 °C'de halen devam ettiği gözlenmiştir. Çünkü, ortamda oksijen yoktur ve oluşan reaksiyon, argon gazında bulunan sınırlı miktardaki oksijenle meydana gelmektedir.

Aynı çözelti havada 1 hafta kurutulduktan sonra, kalan kütle 25 °C ile 700 °C arasında havada TGA (Thermo Gravimetric Analysis) testine tabi tutulmuştur. TGA sonucu şekil 5.13'de verilmiştir. Havada yapılan TGA testinden anlaşılacağı üzere çözelti içerisindeki organik maddeler 650 °C de tamamen yanmış ve ortamda sadece Gd₂O₃ kalmıştır. DTA ve TGA sonuçlarındaki farklılık göz önüne alınarak, DTA ve TGA testleri tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlarda kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir. Farklı cihazlardan elde edilen farklı reaksiyon bitiş sıcaklığının, doğal sirkülasyona bırakılan havanın farklı akış hızlarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Sonuç olarak, Gd₂O₃ kaplamada, organiklerin tamamen yanmasından emin olabilmek için, daha yüksek sıcaklık olan 650 °C seçilmiştir.

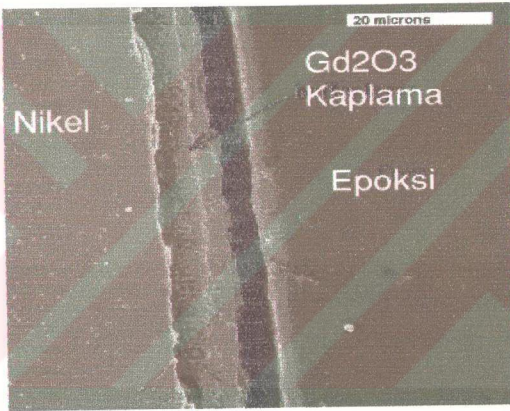


Şekil 5.13. Gd₂O₃ kaplama için kullanılan çözeltinin havada yapılan TGA sonucu

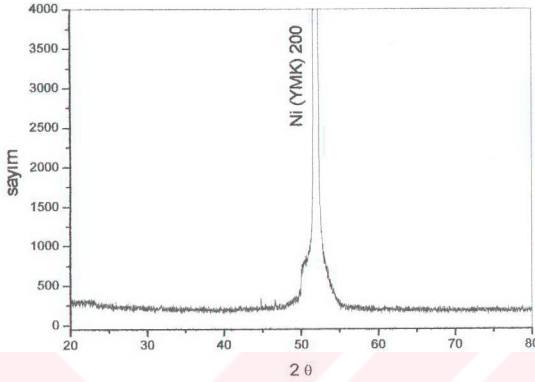
Tampon tabakalar hazırlanırken, Şekil 4.3'te şematik olarak gösterildiği gibi, çözültiden geçirilen şerit yüzeyinde kalan çözültinin bir kısmı yerçekimi etkisi ile aşağıya doğru akmaktadır, bir kısmı ise metal yüzeyine kaplanmaktadır. Daldırmadan kurutmaya kadar geçen süre içerisinde bir kısım çözücü de buharlaşmaktadır. Şerit yüzeyinde kalan çözülti sıcak ortama girdiği zaman hızla yanarak ortamda sadece Gd_2O_3 kalmakta, bu da film olarak Ni şerit yüzeyine çökelmektedir. Bu durumda, şerit çözültiye daldırıldıktan sonra fırın ortamına ne kadar çabuk girilirse kaplama kalınlığı o kadar fazla olmaktadır. Çözülti içerisinde bulunan çözücü ve kilasyon malzemesinin bir kısmı havada, yani fırına girmeden önce, buharlaşarak ortamdan uzaklaşmakta ve kalan kısmı ise 3 bölgeli fırın içerisinde yanmakta ve oksit tabakasının oluşumu gerçekleşmektedir. Kaplama kalınlığı 3-6 μm kalınlığında ve çok ince olduğu için buharlaşma/yoğunlaşma esnasında bir gözenek oluşumu meydana gelmemektedir. Film kalınlığı yada kaplama kalınlığı, belli limitler içerisinde, çözültinin viskozitesi, daldırma sayısı ve daldırıldıktan sonra fırına girme hızı değiştirilerek kontrol edilebilmektedir. Nikel şerit yüzeyine kaplanan filmin kalınlığı şekil 5.14'ten de görülebildiği gibi her daldırmada yaklaşık 3-5 μm artmaktadır. Şekil 5.14'te 2 defa daldırılmış ve tavllanmış filmin enine kesitinin SEM mikrofotografı görülmektedir. Şekil 5.14'ten görülebileceği gibi her daldırmadan sonra oluşan tabaka ayrı bir tabaka gibi oluşmasına rağmen, bu ayrı oluşum kristaloğrafik yönlenebilir etkilenebilir. Ancak dördüncü daldırmadan sonra rastgele yönlenebilir başlamaktadır. Bu sebepten dolayı kaplama kalınlığı sınırlı tutulmak durumundadır. Buna rağmen, bu kaplama kalınlığı, literatürde bir kaç yüz angstrom seviyesinde yapılmış [50-53] tampon tabakalarla karşılaştırıldığında, yeterli hatta bir çoğundan daha kalın olduğu görülmektedir. Kurutma fırınından çıkartılan kaplamaların XRD 2θ taramaları ve optik mikroskoptan alınan yüzey resimleri, kurutmadan sonra Ni şerit

yüzeyinde bir kaplama olduğunu, ancak bu kaplamaların kristalize olmadığını, amorf halde olduğunu göstermektedir (Şekil 5.15-5.16).

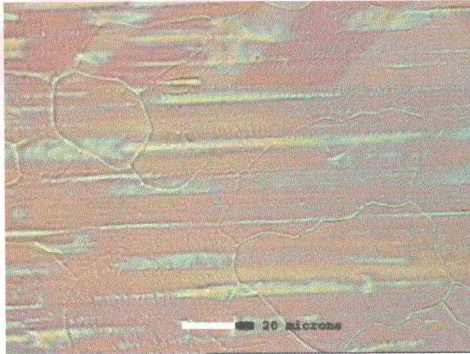
Nikel şerit yüzeyine kaplanan ince film morfolojisi, nikelin morfolojisine benzemektedir. Nikelin tavlansından sonra derinleşmiş olan tane sınırları ve soğuk çekmeden kalan çukurlar, kaplanan tampon tabakanın kurutulmasından sonra da halen görülebilmektedir (Şekil 5.17).



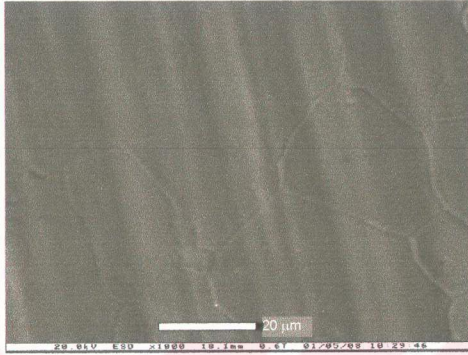
Şekil 5.14. Nikel şerit yüzeyine 2 defa daldırılarak kaplanmış Gd_2O_3 tampon tabakanın kristaloğrafik yönlendirme tavlamasından sonra enine kesitinin SEM fotoğrafı



Şekil 5.15. Kaplama çözeltisine daldırılıp 3 bölge fırında kurutulan Gd_2O_3 tampon tabaka kaplanmış Ni şeritin kristaloğrafik yönlenme tavlamasından önceki XRD 2θ sonucu



Şekil 5.16. Kaplama çözeltisine daldırılıp 3 bölge fırında kurutulan Gd_2O_3 tampon tabaka kaplanmış Ni şeritin tavlamadan önceki yüzeyinin optik mikroskopta çekilmiş fotoğrafı



Şekil 5.17. Kaplama çözeltisine daldırılıp 3 bölge fırında kurutulan Gd_2O_3 tampon tabaka kaplanmış Ni şeritin tavlama öncesi yüzeyinin ESEM fotoğrafı

Tampon tabakanın yüzey kalitesi, çözeltideki çözünen/çözücü oranına bağlıdır. Çözeltide, ön başlatıcının, çözücü, kilasyon maddesi ve jelasyon maddesi toplamına ağırlıkça oranının, 1/22'nin üzerine çıktığı zaman, kaplamada kurutma sonrasında çatlaklar oluşmaktadır. Bu çatlaklar, fazla kalın olan tampon tabakanın termal genleşme katsayısı ile nikelin ısı genleşme katsayısı arasındaki farktan yada kalın kaplamaların kurutma fırınında çok hızlı ısınmaya ve soğumaya maruz kalmasından kaynaklanabilmektedir. Kaplamada optimum oran yakalandığı zaman kaplamanın yüzeye bağlanma kuvveti, çatlakların oluşumuna izin vermemektedir. Çözeltide kullanılan ön başlatıcıların, kilasyon maddesi ve çözücü toplamına ağırlıkça oranı 1/22 ile 1/29 arasında olmalıdır [34].

Her daldırmadan sonra, kaplama, ısı işleme tabi tutulursa, nikel şerit ile film arasındaki bağlanma kuvveti artmakta ve daha sonraki daldırmaların da yüzeye kuvvetli bir şekilde bağlanabilmesi sağlanmaktadır. Ancak daldırmadan sonra yüksek sıcaklıkta indirgeyici atmosferde tavlama yapılmadan diğer daldırmalar yapılırsa, yani ard arda daldırmalar yapılırsa bu

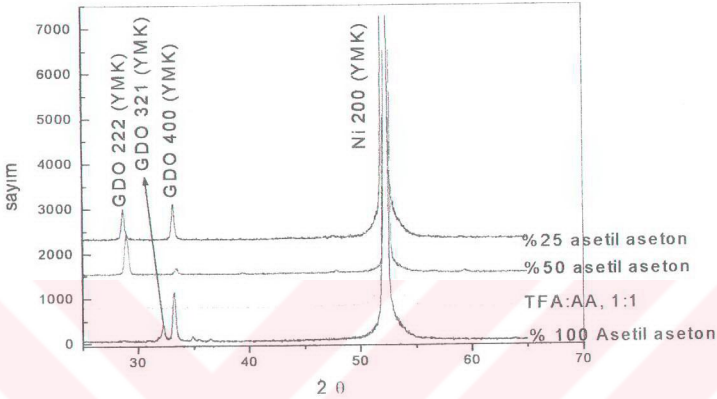
durumda yine bağlanma yeteri kadar kuvvetli olmadığı için çatlaklar oluşmaktadır.

5.2.3. Gadolinyum oksitte kristaloğrafik yönlenme oluşumu

Nikel şerit üzerine kristaloğrafik Gd_2O_3 film kaplamak için çeşitli çözeltiler denenmiştir. Genel olarak asetil asetonun kilasyon malzemesi olarak kullanıldığı çözeltilerde parlak, düz ve homojen kaplamalar elde edilmiştir. Ancak kristaloğrafik yönlendirme açısından istenilen sonuç bir çok çözelti ile yapılan kaplamada alınamamıştır. Şekil 5.18'de kilasyon malzemesi olarak farklı oranlarda glasiyel asetik asit, asetil aseton ve trifloro asetik asit ile hazırlanmış Gd_2O_3 tampon tabakaların $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 dakika ısıl işlemi sonucu, elde edilen XRD 2θ sonuçları verilmektedir. Şekil 5.18'den açık bir şekilde görüleceği gibi yapılan Gd_2O_3 kaplamalarda büyümeler hem (400) düzleminde olduğu gibi değer düzlemlerde de olmuştur. Bütün düzlemlerde büyüme YMK yapıdadır.

Asetil aseton ve Glasiyel asetik asitin 3:1 oranında kullanılması ile hazırlanan çözelti ile kaplanan tampon tabakalar $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ile $1150\text{ }^\circ\text{C}$ arasında 10 dakika süre ile tavllanmış ve kristaloğrafik yönlenme açısından en iyi sonuç $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de alınmıştır. Bu numunelere ait XRD sonuçları şekil 5.19'da verilmiştir.

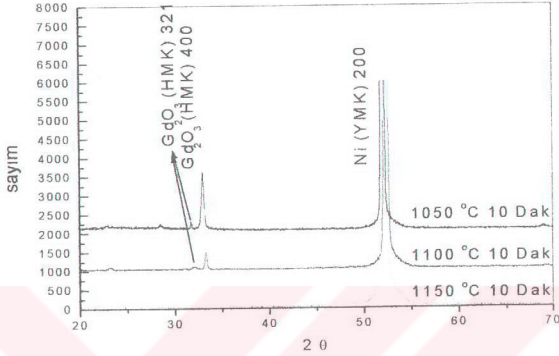
Gadolinyum oksit tampon tabaka kaplamada kristaloğrafik yönlenme oluşumu film kalınlığına bağlı olarak da değişmektedir. Ön başlatıcının ağırlıkça çözücü ve kilasyon malzemesine oranının $1/25$ olduğu çözelti ile yapılan kaplamada birinci, ikinci ve üçüncü daldırmalar sonucunda elde edilen x-ışınları taramasında Gd_2O_3 filmde sadece (400) düzleminde kristaloğrafik büyüme olduğu görülmüştür. Ancak şekil 5.20'den görüldüğü gibi, dördüncü daldırmadan sonra artan kalınlıkla beraber kristaloğrafik yönlenme kalitesi de bozulmaktadır ve (222) düzleminde de büyümeler başlamaktadır.



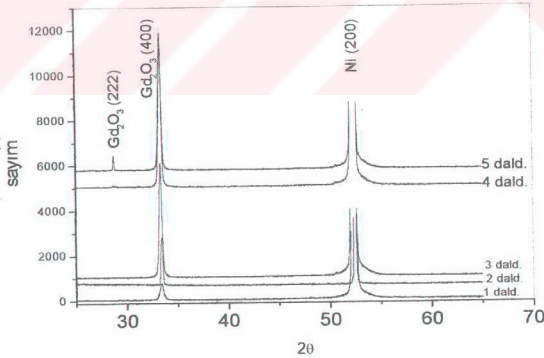
Şekil 5.18. Kilasyon malzemesi olarak farklı oranlarda GAA (Glasiyel Asetik Asit), AA (Asetil Aseton) ve TFA (Trifloro Asetik Asit) ile hazırlanmış Gd_2O_3 tampon tabakaların $1150\text{ }^\circ\text{C}$ de 10 dakika ısıtılması sonucu elde edilen XRD 2θ sonuçları

Şayet Gd_2O_3 tampon tabakada rasgele bir yönelme olsaydı, Gd_2O_3 'ün atomik saçılma faktöründen dolayı, XRD 2θ taramasından elde edilen sonuçtaki (222) pikinin büyüklüğünün (400) pikinin büyüklüğüne oranı 100/30 şeklinde olacaktı. Bu oranın böyle olmaması ve (400) pikinin çok yüksek olması kaplanan filmlerin oldukça büyük oranda kristaloğrafik yönelmiş yapıda olduğunu göstermektedir.

Asetil aseton ve Glasiyel asetik asitin 3:1 oranında kullanıldığı çözelti ile kaplanan tampon tabakaların $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 dakika tavlama ile elde edilen kaplamanın kutup diyagramı ile ϕ ve ω taramaları yapılmıştır. Gd_2O_3 in kutup diyagramı (EK) ölçümlerinden (400) kutup diyagramında merkezde oluşan yansıma, yapıda (400) düzleminin $\langle 001 \rangle$ yönünde büyüme gösterdiğini ve bu büyümenin diğer yönelmelere göre oldukça baskın olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.19. Kilasyon malzemesi olarak asetil aseton ve glasiyel asetik asitin 3:1 oranında kullanıldığı çözeltiden birer kere daldırılarak hazırlanmış numunelerin 1050-1150 °C arasında 10 dakika süre ile yapılan ısı işleminin sonradan elde edilen XRD 2θ sonuçları



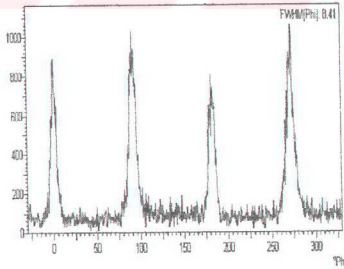
Şekil 5.20. Kilasyon malzemesi olarak asetil aseton ve glasiyel asetik asitin 3:1 oranında kullanıldığı çözeltiden farklı daldırmalarda hazırlanmış Gd₂O₃ tampon tabakalarının 1150 °C'de 10 dakika ısı işleminin sonradan elde edilen XRD 2θ sonuçları

(222) kutup diyagramında ise 54° lik ψ (Psi) ve 0° , 90° , 180° ve 270° lik ϕ açısına denk gelen şiddetler yine (222) düzleminin $\langle 100 \rangle$ yönlerinde büyüdüğünü işaret etmektedir. Bu sonuçlar, Gd_2O_3 ün küp üzerine küp şeklinde büyüme gösterdiğini ifade etmektedir. Elde edilen sonuçlar tampon tabakanın süperiletken Y, Yb ve diğer lantanit grubu-123 kaplamalar için uygun bir tampon tabaka¹ olduğunu göstermiştir.

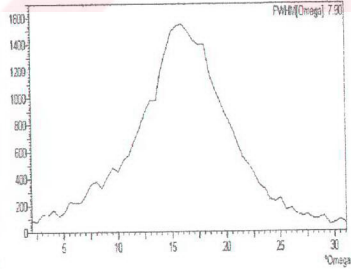
Şekil 5.21'de bir defa daldırılmış Gd_2O_3 'e ait ϕ ve ω taramaları verilmektedir. Bu taramalardan anlaşılacağı gibi düzlem dışına ((400) $\langle 001 \rangle$) ve düzlem içine ((222) $\langle 001 \rangle$) yönelmiş olan taneler içerisindeki düzlemlerin normaleri arasında azami 15 derecelik farklar bulunmasına rağmen bir çoğu arasındaki açı farkı bir kaç derecedir. Düzlem dışına ((400) $\langle 001 \rangle$) doğru yönelmiş düzlemlerin normaleri arasındaki açı farkı ise daha düşük olmuştur.

Şekil 5.21'de gösterilen taramalarda yarı maksimumda tam genişlik (FWHM) ϕ tarama için $8,41^\circ$ ve ω tarama için $7,90^\circ$ olmuştur. Bu değerler yüksek yoğunlukta akım taşıyacak yüksek sıcaklık süperiletkenler için gerekli sınırlar içerisinde [46].

Sayım/saniye



Sayım/saniye

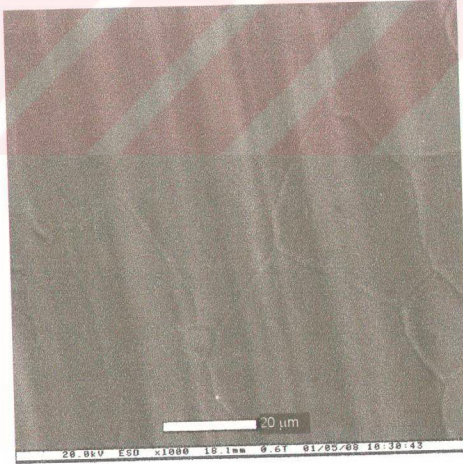


Şekil 5.21. Asetil aseton ve glasiyel asetik asit miktarının 3:1 oranında kullanıldığı çözeltiye bir defa daldırılarak $1150^\circ C$ 'de 10 dakika süre ile tavllanmış Gd_2O_3 tampon tabakanın ϕ ve ω taramaları

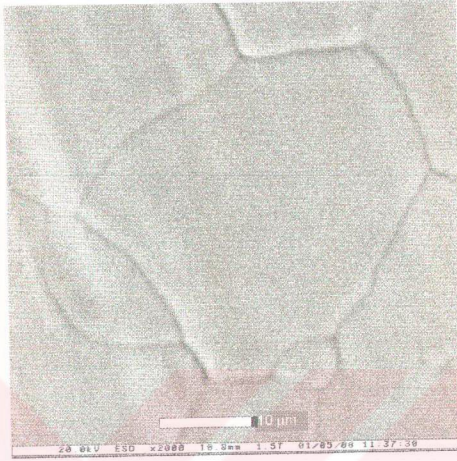
¹ Kişisel yazışma; A. D. Rollett, Materials Science & Engineering Department, Carnegie Mellon University, 5000 Forbes Ave. Pittsburgh, PA 15213 USA

5.2.4. Gd₂O₃ tampon tabakanın mikroyapı incelemesi

Düşük büyütme ve yüksek büyütme ESEM fotoğraflarından, (Şekil 5.22 ve 5.23) oluşan oksit kaplamanın Ni şeritin yüzey topolojisini koruduğu anlaşılmaktadır. Ancak oluşan ince (yaklaşık 3 mikron) film tabakası nikel mikroyapısının görülmesini engelleyemeyecek kadar ince ve şeffaftır. Daha önce verilen XRD incelemeleri (şekil 5.19 ve 5.20) şekil 5.22 ve 5.23'te verilen yüzeylerde Gd₂O₃ kaplama olduğunu göstermektedir. Fotoğraflarda, arka planda Ni şeritten gelen tane sınırlarının, aynen Ni şeritte olduğu gibi, yaklaşık 40 µm büyüklüğündeki tanelere ait olduğu ve tanelerin boyutlarını aynen muhafaza ettikleri anlaşılmaktadır. Kaplanan film; yoğun, gözeneksiz ve sürekli, yani nikel şerit yüzeyinin her tarafını kaplamış bir tabakadır. Bu yapı üzerine kaplanacak süperiletken filmler için gereken özelliklere sahiptir.



Şekil 5.22. Bir defa daldırılıp kristaloğrafik yönlendirme tavlamasına tabi tutulmuş gadolinyum oksitin ESEM yüzey mikroyapısı



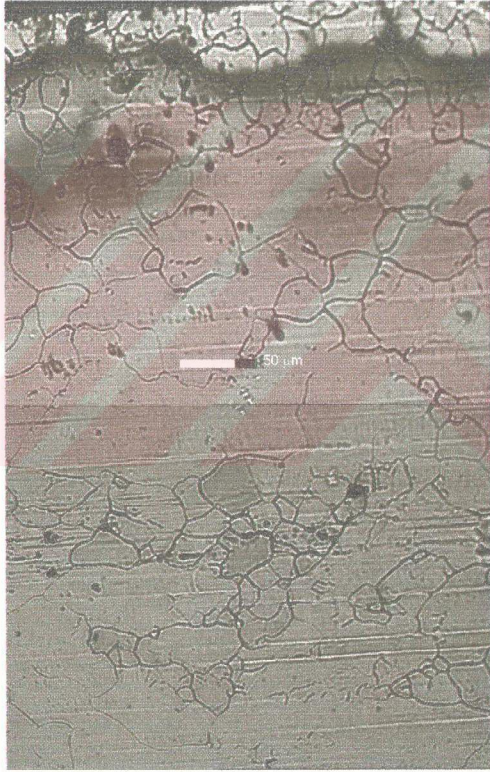
Şekil 5.23. Bir defa daldırılıp kristaloğrafik yönlendirme tavlamasına tabi tutulmuş gadolinium oksitin ESEM mikrofotografı

Gd_2O_3 film kaplandıktan sonra yüzeyde Ni şeritten gelen ve haddelemeden kalan hadde çizikleri halen farkedilebilmektedir. Optik mikroskopta alınan filmlerde (Şekil 5.24) yüzeyde görülen renk değişimi kaplama kalınlığının tam anlamıyla homojen olmadığını bazı bölgelerde daha kalın bazı bölgelerde daha ince olduğunu göstermektedir. Bunun, kaplama esnasında yüzeydeki çözeltinin, yüzey geriliminden dolayı bazı bölgelerde toplanmasının ve çözeltiye daldırılmış şeritin fırın içerisinde yukarı doğru çıkarken yerçekimi etkisi ile az da olsa aşağıya doğru akmasının bir sonucu olduğu düşünülebilir.

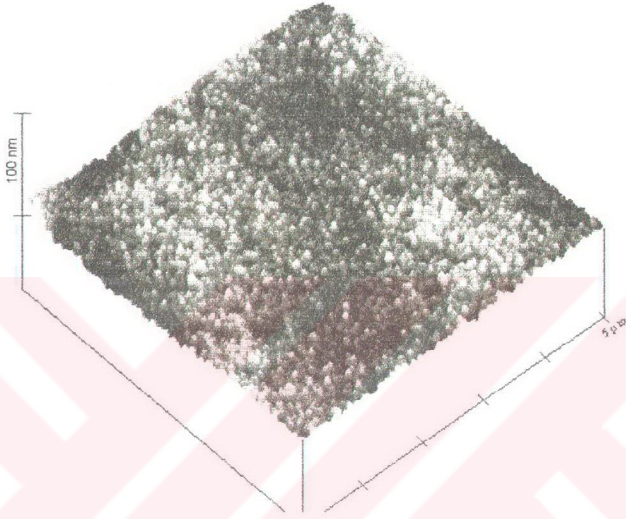
Nikel şeritin kenarlarında yaklaşık 10 mikron genişliğinde kaplanmamış yada iç kesimler kadar muntazam kaplanmamış alanlar kalmaktadır. Bu kaplanmamış alanların mevcudiyeti nikel şeritin kenar etkisinden kaynaklanmaktadır. Çözeltinin yüzey gerilimi bu tip bir oluşuma sebebiyet vermektedir (Şekil 5.24).

Şekil 5.25'de verilen, bir daldırma sonucu elde edilmiş Gd_2O_3 'ün $5 \times 5 \mu m$ AFM yüzey profilometresinden de anlaşılacağı gibi, Ni şerit yüzeyinde oluşan

Gd_2O_3 kaplama ortalama 100 nm çapındaki taneciklerden oluşmaktadır. Bu $5 \times 5 \mu m$ alanın AFM profilometresinden kalınlığın genel çerçevede oldukça homojen olduğu söylenebilir. Ortalama pürüzlülük ise yaklaşık 50 nm civarındadır. Bu orandaki pürüzlülük, sol-jel metodu ile süperiletken kaplamalar için üretilmiş Gd_2O_3 'in oldukça iyi bir tampon tabaka adayı olduğunu göstermektedir.



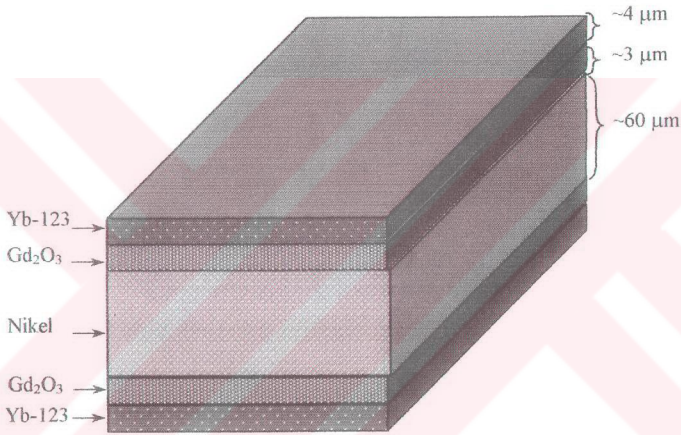
Şekil 5.24. Bir defa daldırılarak Gd_2O_3 kaplanmış Ni şeritin kenar kısmındaki kaplanmamış bölgenin optik mikroskopta alınmış fotoğrafı



Şekil 5.25. Nikel şerit yüzeyine, bir defa daldırılarak kaplanmış Gd_2O_3 tampon tabakanın $5 \times 5 \mu m$ AFM yüzey profilometresi

5.3. Süperiletken Film

Gd_2O_3 tampon tabaka kaplanmış Ni şerit üzerine, süperiletken tabaka olarak $YbBa_2Cu_3O_7$ (Yb-123) süperiletken film, vakumsuz ortamda, sol-jel metodu ile kaplandı. Bu kaplamaların şematik gösterimi şekil 5.26'de verilmiştir. Ayrıca bu dizilişin atomik konfigürasyonu EK kısmında verilmiştir.

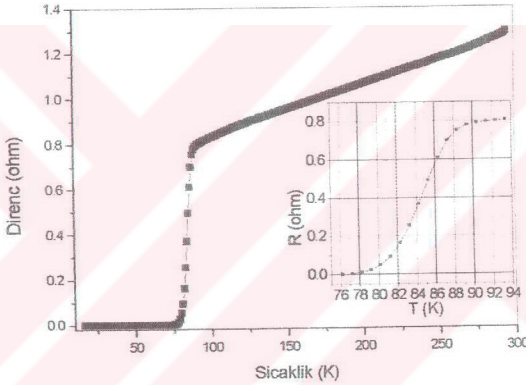


Şekil 5.26: Nikel üzerine kaplanmış Gd_2O_3 tampon tabaka ve Yb-123 süperiletken tabakaların şematik görünüşü

Süperiletken filmler için farklı ön başlatıcılar kullanılarak değişik çözeltiler hazırlanmış ve bunlardan iki çözeltide başarılı sonuç alınmıştır. Başarılı sonuç alınan çözeltilerden birincisi (A çözeltisi) baryum, yiterbium ve bakır asetat ön başlatıcılar kullanılarak hazırlanmıştır. İkinci çözelti (B çözeltisi) ise Yiterbium isopropoksit, baryum etilhekzonat ve bakır metoksit ön başlatıcılar kullanılarak hazırlanmıştır.

5.3.1 A çözeltisi ile kaplanan süperiletken film

Asetat ön başlatıcılar kullanılarak hazırlanan süperiletken filmde, T_c on-set (süperiletken dönüş) 90 K ve T_c -sıfır da (sıfır direncin okunduğu en yüksek sıcaklık), 77 K olarak ölçülmüştür (şekil 5.27). Bu filmden alınan XRD 2θ grafiği, filmde kısmen kristaloğrafik yönelme oluştuğunu göstermiştir (şekil 5.28).

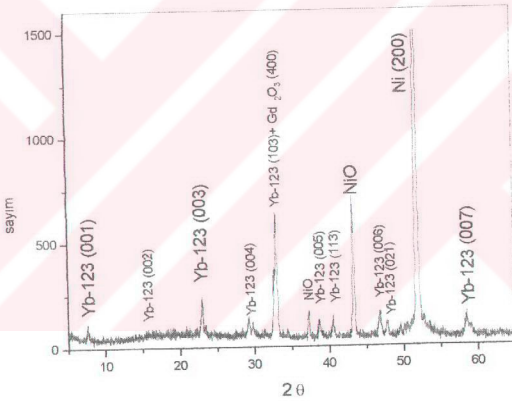


Şekil 5.27. A çözeltisi kullanılarak 2 daldırma Gd_2O_3 kaplanmış Ni şerit üzerine 10 defa daldırılarak hazırlanmış Yb-123 süperiletken şeritin süperiletkenlik geçiş grafiği. Süperiletkenlik geçiş bölgesinin grafiği ayrıca şekil içerisinde verilmiştir

Süperiletkenlik geçiş grafiğinden görülebileceği gibi, dönüş aralığı süperiletken dönüş başlangıç sıcaklığı ile, sıfır direncin ölçüldüğü en yüksek sıcaklık arası, 13 derecelik bir genişliğe sahiptir.

Şekil 5.28'de verilen Yb-123'ün XRD 2θ grafiğinde süperiletken Yb-123'e ait en yüksek pik, -c- yönünde yönelmemiş olan (103) pikidir. $33,14^\circ$ lik 2θ

açısında oluşan bu ortorombik Yb-123 (103) piki, aynı yerde oluşan YMK Gd_2O_3 (400) piki ile çakıştığı için, pik şiddetinin ne kadarının ortorombik Yb-123 (103) den, ne kadarının YMK Gd_2O_3 (400) geldiğini tesbit etmek güçtür. Bilindiği gibi Yb-123 süperiletken yapının kristaloğrafik yapısı ortorombikdir ve kaplama durumunda (OOC) verecek şekilde yönelmesi istenir. Böylece ortorombik yapının taban düzlemi, yani (001) düzlemi, kaplama düzlemine paralel olacak şekilde yapı oluşur. Yb-123 (103), yani (OOC) olmayan bu yönelme, kritik geçiş sıcaklığını olumsuz etkilememekle beraber, kritik akımı (I_c) olumsuz etkilemektedir.



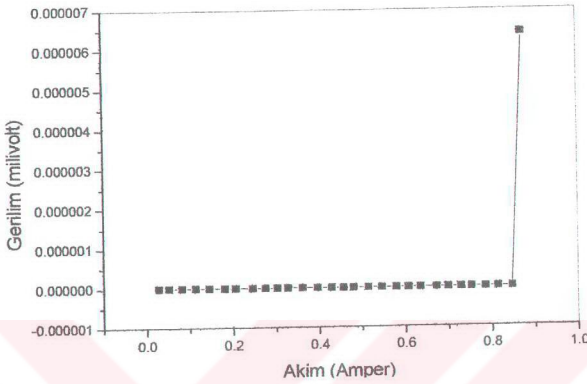
Şekil 5.28. A çözeltisi kullanılarak 2 daldırma Gd_2O_3 kaplanmış Ni şerit üzerine 10 defa daldırılarak hazırlanmış Yb-123 süperiletken şeritin XRD 2θ taraması

A çözeltisi ile kaplanan süperiletken filmin ölçülen kritik geçiş akımı 0,85 amperdir (şekil 5.29). Genişliği 1 cm olan süperiletken filmin kalınlığı yaklaşık 4 μm ise, bu durumda kritik akım yoğunluğu, J_c , kritik akım, süperiletken kesit alanına bölünerek hesaplanır. Bu çalışmada ölçülen 0,85 A lik kritik akım

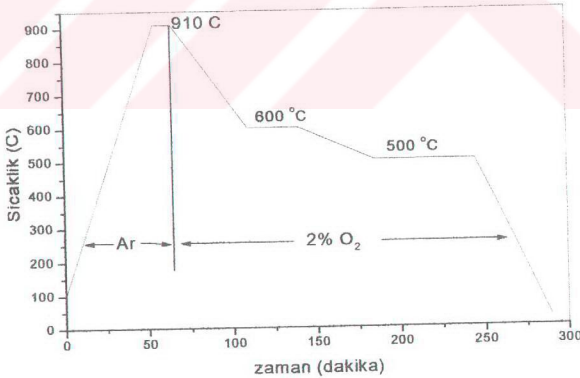
değeri, yaklaşık 2×10^3 A/cm² lik kritik akım yoğunluğuna denk gelir. Bu büyüklükte bir akım yoğunluğu elbette literatürde diğer metotlarla yapılmış filmlerin, 10^5 Amper/cm² lik sonuçları [15] ile karşılaştırıldığında düşüktür. Ancak tüm aşamaları sol-jel işlemleri ile vakumsuz ortamda yapıldığı göz önünde bulundurulursa bu alanda yapılacak çalışmalara ışık tutucu niteliktedir.

A çözeltisi ile kaplanan süperiletken filme uygulanan tavlama profili şekil 5.30'da şematik olarak verilmiştir. Profilde görüldüğü gibi, süperiletken film, süperiletken fazın oluşması için 910 °C'a ısıtılmış ardından YbBa₂Cu₃O_{7-δ} fazında oksijen sitokiyometrisinin en az 6,8 olacak şekilde oluşması için, 600 °C ve 500 °C seviyesinde yaklaşık 3 saat bekletilmiştir. Bu ısı işlem esnasında başlangıçta Ar atmosferi kullanılmış, daha sonra 910 °C dan soğutmadan itibaren Ar içerisinde %2 lik (15 Torr) oksijen atmosferi kullanılmıştır. Tavlamalarda ince bir tampon tabaka kullanıldığı için, Ni altlığı oksitlenmeden korumak amacıyla, oksijen basıncı düşük tutulmuştur.

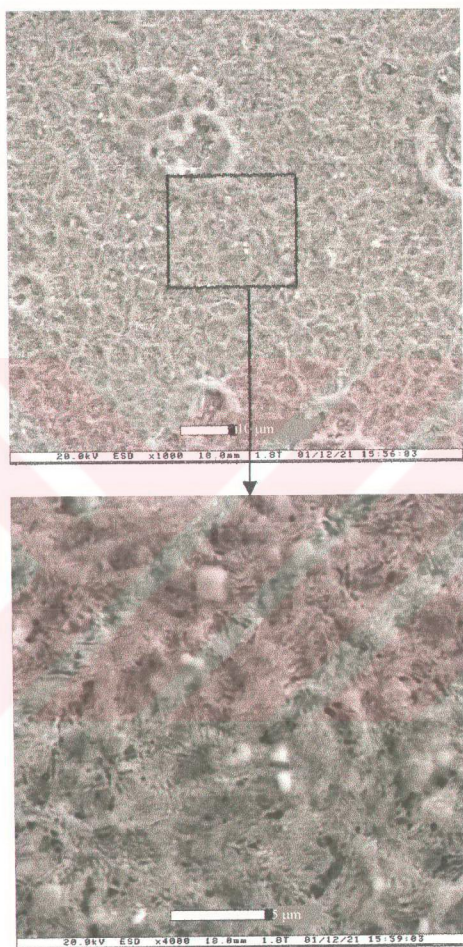
A çözeltisi ile kaplanan süperiletken filmlerin, tavlamadan sonra Gd₂O₃ yüzeyine homojen olarak kaplandığı, ancak kaplamada gözenekler oluştuğu ESEM fotoğraflarından anlaşılmaktadır (şekil 5.31). Süperiletken filmin yüzey kalitesi, tampon tabaka gibi düzgün ve parlak değildir. Gözenekli ve pürüzlü bir yüzey mevcuttur. Pürüzlülük süperiletkenliğe engel teşkil etmemekle beraber, gözenekler kritik akım yoğunluğunu olumsuz etkilemektedir [15].



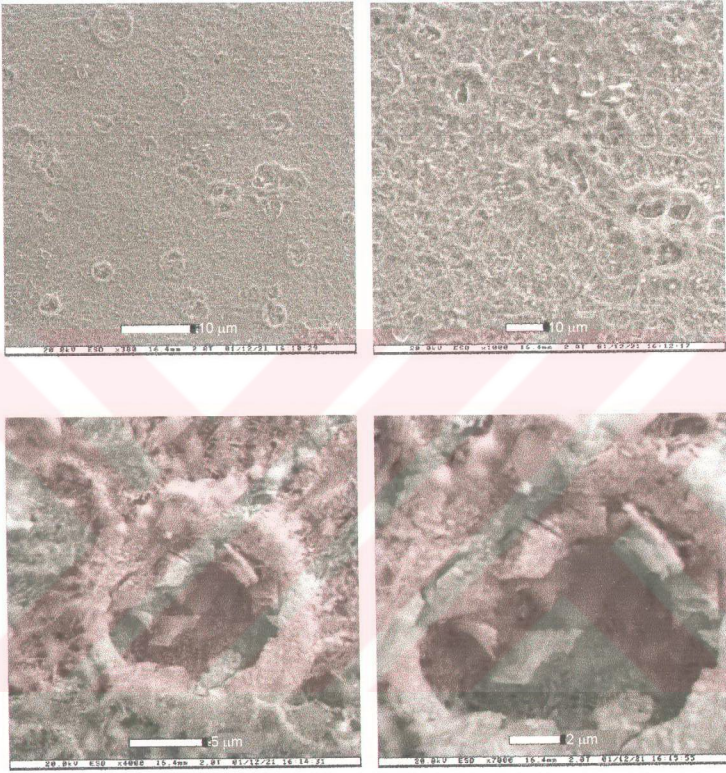
Şekil 5.29. 2 daldırma Gd_2O_3 tampon tabaka kaplanmış Ni şerit üzerine A çözeltilisine 10 defa daldırılarak hazırlanmış Yb-123 süperiletken filmin 4,2 K sıcaklıkta ölçülmüş I_c grafiği



Şekil 5.30. A çözeltilisi ile kaplanan süperiletken filme uygulanan tavlama profili



(a)



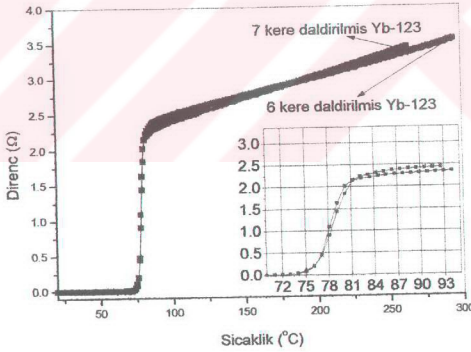
(b)

Şekil 5.31. Asetat ön başlatıcı kullanılarak kaplanmış Yb-123 süperiletken filmin, tavlama sonrası alınmış ESEM fotoğrafları. Fotoğraflar aynı bölgeden alınmıştır

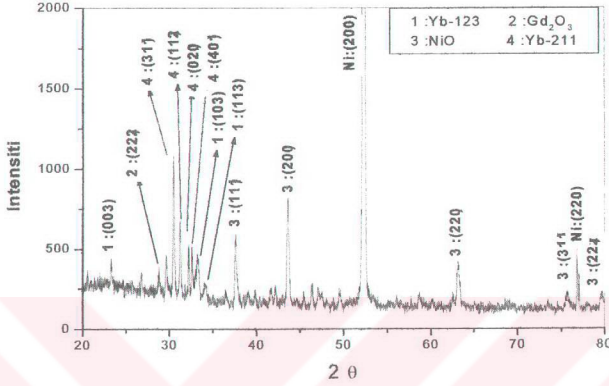
5.3.2 B Çözeltisi ile kaplanan süperiletken film

B çözeltisi kullanılarak hazırlanan süperiletken filmde, T_c başlangıç 82 K ve $T_{c-sıfır}$ da 74 K olarak ölçülmüştür (şekil 5.32). Burada T_c on-set değerinin 90 K'den 8 derecelik bir düşme göstermesi, $YbBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ fazında stokiyometrik oranların, Yb-123 şeklinde oluşmadığından kaynaklandığı söylenebilir. Yani Yb, Ba ve Cu oranlarının, formüldeki gibi, 1, 2 ve 3 şeklinde değilde daha farklı oluştuğundan bu düşme olabilir.

Bu filmde alınan XRD 2 θ grafiği, filmde kristaloğrafik yönlenme oluşmadığını, rastgele bir yönlenme oluştuğunu göstermiştir (şekil 5.33). Bu çözeltilerde kullanılan ön başlatıcılar, A çözeltisinde kullanılan ön başlatıcılardan farklı olduğu için, jelleşme ve katılma esnasında atomların farklı davranabileceği, dolayısı ile farklı bir yapı oluştuğu iddia edilebilir.



Şekil 5.32. İki defa daldırılarak Gd_2O_3 tampon tabaka kaplanmış Ni şerit üzerine B çözeltisine 6 ve 7 defa daldırılarak kaplanmış Yb-123 süperiletkenin süperiletkenlik geçiş grafiği. Süperiletkenlik geçiş bölgesinin grafiği ayrıca şekil içerisinde verilmiştir

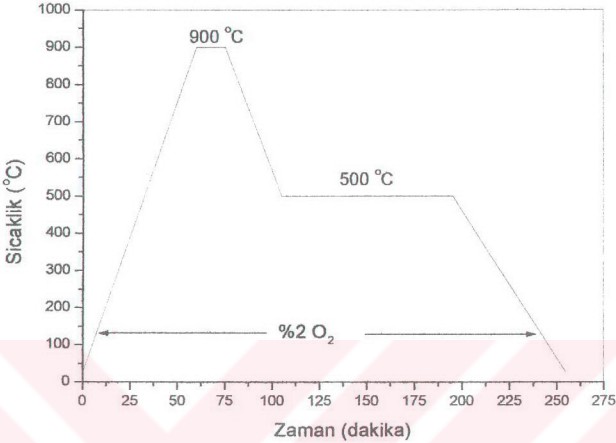


Şekil 5.33. İki defa daldırılarak gadolinyum oksit tampon tabaka kaplanmış Ni şerit üzerine B çözeltisi ile kaplanmış Yb-123 süperiletken (6 daldırma) filmin XRD 2θ sonucu

Bu filmde oluşan Yb, Ba ve Cu oranlarının farklılığı, XRD 2θ grafiğinde görüldüğü gibi, yapıda oluşan Yb-211 (Y_2BaCuO_x) fazıdır. Oluşan bu faz, diğer Yb-123'ün uygun stokiometrik oranlarını da bozmaktadır.

B çözeltisi ile kaplanan film, rastgele kristaloğrafik yönelme oluşumu nedeni ile istenen akım yoğunluğunu vermeyecektir [54]. Bu sonuç yapılan I_c ölçümleri ile teyit edilmiştir. I_c ölçümü için yapılan denemeler kritik akım geçişi göstermemiştir.

B çözeltisi ile kaplanan süperiletken film için farklı bir tavlama profili uygulanmıştır. A çözeltisi ile hazırlanan filme uygulanan tavlama profili, B çözeltisi ile hazırlanan süperiletken filme de uygulanmış ancak başarılı sonuç alınamamıştır. B çözeltisi ile hazırlanan filme uygulanan tavlama profili şekil 5.34'de verilmiştir.

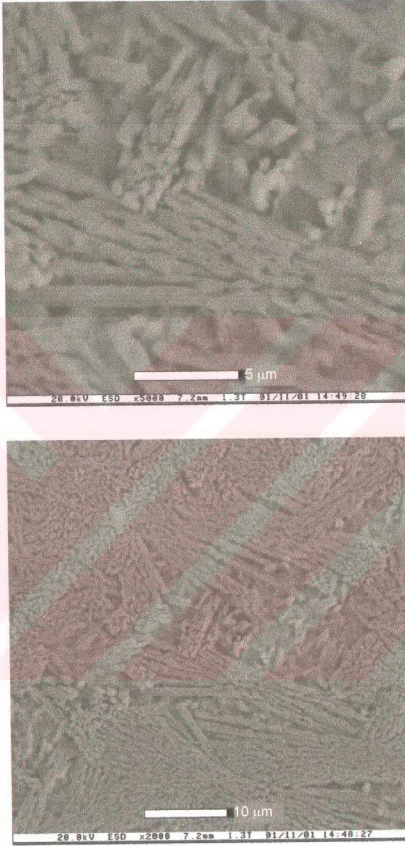


Şekil 5.34. B çözeltisi ile kaplanan film için başarılı ısıl işlem profili

Şekil 5.35'de B çözeltisi ile kaplanmış Yb-123'ün ESEM'de çekilmiş fotoğrafı görülmektedir. Yb-123 süperiletken film yüzeyi tampon tabaka kadar düz değildir. Tampon tabaka kaplanmış Ni şerit yüzeyine çökeltme kolonsal tanecikler halinde olmuştur. Ayrıca bazı gözenekler yapıda mevcuttur.

5.3.3 Süperiletkenlik sonuçlarının irdelenmesi

Genel bir değerlendirme ile bakacak olursak, asetat ön başlatıcılar kullanılarak hazırlanan çözelti (A çözeltisi) ile kaplanmış filmde T_c -on-set değeri, yani direncin normalden farklı olarak azalma eğilimi gösterme noktası, 90 K ve T_c -sıfır, yani sıfır direnç gösterdiği sıcaklık, ise 77 K olarak bulunmuştur (şekil 5.27). B çözeltisi ile kaplanan filmde T_c -on-set değeri 82 K, ve T_c -sıfır ise 74 K olarak bulunmuştur (şekil 5.32). Yb-123 süperiletken malzemelerde süperiletken geçiş sıcaklığınının 90 K olduğu bilinmektedir [54]. Bu durumda Gd_2O_3 üzerine kaplanan Yb-123 süperiletkenin, 90 K den daha aşağıda T_c göstermesi (şekil 5.27 ve 5.32) ile ilgili açıklama aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.35. B çözeltisine altı defa daldırılarak kaplanan süperiletken filmin farklı büyütmelerde ESEM fotoğrafları

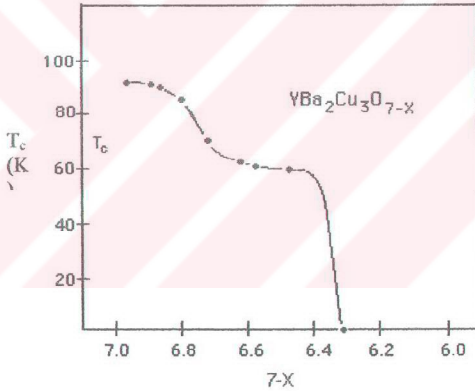
Bu şekilde yapılan süperiletken kaplamaların, herbirinde XRD 2 θ taramaları sonucunda NiO oluştuğu anlaşılmıştır (şekil 5.28 ve 5.33). Oluşan NiO, tampon tabakada ve süperiletken tabakada oluşan kristaloğrafik yönelmeyi olumsuz etkilemektedir. Bu da T_c değerini önemli ölçüde düşürürken, kritik akım yoğunluğunda da düşmeye sebep olmaktadır. Yb-123 tavlama esnasında oluşan NiO, tampon tabakada kırılmalara sebep olmakta, bu da hem istenen kristaloğrafik yönelmeyi engellemekte hemde T_c ve I_c değerlerini düşürmektedir.

NiO oluşumu, tampon tabakanın yeterli derece koruyuculuk görevi yapamadığından kaynaklanmış olabilir. Ancak, literatürde kullanılan tampon tabaka kalınlıklarının bu çalışmada kullanılan tampon tabaka kalınlıklarından daha az olduğu dikkate alınırsa, tampon tabakanın yeteri kadar koruyucu olduğu söylenebilir. Fakat bu çalışmada, uygulanan kaplama ve ısıtma işlem metodları yukarıda sözü edilen NiO kirlenmesine engel olamamıştır. Ayrıca kullanılan tampon tabakanın, Ni difüzyonuna izin verebileceği ihtimali gözönünde bulundurulmalıdır.

T_c değerlerinde düşmelere başka bir sebep ise; uygulanan ısıtma işlem sonucunda elde edilen Yb-123 süperiletken filmdeki oksijen stokiyometresi olabilir. Çünkü, Yb-123'te süperiletken geçiş sıcaklığı $YbBa_2Cu_3O_7$ fazındaki oksijen stokiyometresine göre de değişmektedir. Yb-123'e benzer davranışlar gösteren Y-123'ün süperiletken davranışının, oksijen stokiyometrisine bağımlılığı göz önünde tutularak, Yb-123'ün de benzer davranışlar göstereceği düşünülebilir. $YBa_2Cu_3O_7$ fazında oksijen stokiyometresi 7 den aşağıya düşerse, T_c 'de düşme meydana gelmektedir (şekil 5.36) [55]. Bilindiği gibi oksijen stokiyometresi 6.3'e düştüğünde $YBa_2Cu_3O_7$ süperiletkenlik özelliğini kaybetmektedir ve kristal yapısında ortorombikten tetragonale dönüşmektedir. Yb-123 içerisindeki O_2 stokiyometresinin mevcut imkanlarla belirlenememiş olması, bu konuda yapılacak tahmini güçleştirmektedir.

Dört defadan daha az daldırılarak yapılan kaplamalarda süperiletken geçiş elde edilememiştir. Ayrıca 1, 2, 3, defa yapılan daldırmalarda tamamen kaplanmayan yüzeyler de görülmektedir.

Tamamen kaplama elde edildikten sonra, daldırma sayıları ile T_c de bir değişim meydana gelmemektedir. Ancak kalınlık arttıkça kritik akım yoğunluğunda, (I_c) kristaloğrafik yönelme bozulmasından dolayı, bir düşme meydana gelecektir. Şekil 5.33'de 6 defa ve 7 defa daldırılarak yapılan süperiletken filmin kritik geçiş sıcaklıkları arasında önemli bir fark görülmemektedir.



Şekil 5.36. YBCO süperiletken malzemenin kritik geçiş sıcaklığının oksijen içeriğine bağlı olarak değişimi

6. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada nikel şerit yüzeyine kaplanmış yüksek sıcaklık Yb-123 süperiletkenlerin vakumsuz ortamda sol-jel tekniği ile kaplanması çalışılmıştır.

Taşıyıcı malzeme olarak kullanılan soğuk çekilmiş nikel şeritler kristaloğrafik yönlendirme tavlamasına tabi tutulmuş ve yüksek sıcaklık süperiletkenler için gerekli olan küp üzerine küp şeklinde kristaloğrafik yönlenme elde edilmiştir. Nikel şeritlerin XRD taramaları, Phi ve omega taramaları ile kutup diyagramı analizleri çeşitli sıcaklık ve tavlama süreleri için yapılmıştır. Taramaların sonuçları literatür ile uyum içerisindedir. Nikel şeritin yüzey pürüzlülüğü AFM yüzey profilometresi ile yapılmış ve artan tavlama sıcaklığı ile tane sınırı derinleşmesi olduğu anlaşılmıştır. Yapılan tavlama sonuçlarında nikel şeritin yüzey pürüzlülüğüne tavlama sıcaklığı ve tavlama süresinin olumlu ya da olumsuz herhangi bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Dolayısıyla, nikel şeritin yüzey kalitesi öncelikle soğuk çekme sırasındaki oluşuma bağlıdır.

Tampon tabaka olarak kaplanan Gd_2O_3 tabakası başarılı bir şekilde nikel yüzeyine kaplanmıştır. Bu kaplamada yüksek sıcaklık süperiletkenlerde önemli olan kristaloğrafik yönlenme elde edilmiştir. Gd_2O_3 tampon tabakanın, kristaloğrafik yönlenme taramaları, kaplanan tabakanın yüksek sıcaklık süperiletken kaplamalarına uygun ve literatürde verilen sınırlar içerisinde olduğunu göstermiştir. Kaplanan tampon tabaka, vakumsuz ortamda kaplanmış olup, uygulanan yöntem diğer yöntemlerden daha ucuz ve metrelerce uzunluktaki filmlerin üretimine uygundur.

Tampon tabaka üzerine vakumsuz ortamda yapılmış olan süperiletken tabakalar, süperiletken geçiş sıcaklığı göstermiştir. Yapılan süperiletken kaplamalarda süperiletken geçiş sıcaklığı 77 K olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ışığında, süperiletken tabaka kaplamasının geliştirilmeye ihtiyacı vardır. Özellikle süperiletken tabaka tavlamasında NiO oluşumu ve elde

edilen ürünlerdeki oksijen stokiyometrisine yönelik tavlama çalışmalarına devam edilmelidir.



7. ORİJİNAL KATKILAR

Şu anda dünyada ticari olarak üretilen yüzeye kaplanmış süperiletkenler, vakum altında ve en fazla 10 -15 cm uzunluğunda üretilebilmektedir. Uzun şeritlerin üretim maliyeti ise oldukça yüksek olmakta ve 20-30 cm uzunluğa kadar üretim yapılabilmektedir. Ancak süperiletken teknolojisinin endüstriye girmesi bu tip malzemelere olan ilgi ve ihtiyacı artırmış ve bu alanda yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmada amaçlanan, vakumsuz ortamda sol-jel tekniği ile uzun nikel şerit üzerine süperiletken kaplanması önemli oranda gerçekleştirilmiştir. Bu çerçevede aşağıda sıralanan orijinal katkılar yapılmıştır.

Nikel şerit üzerine tampon tabaka olarak kullanılan Gd_2O_3 tabaka vakumsuz ortamda üretildi. Bu üretim, bu konuya emsal teşkil edecek çalışmalar arasında ilk defa başarılıdır. Üretilen tampon tabaka yüzeye kaplanmış süperiletkenler için gerekli olan kristaloğrafik yönlendirme kriterlerini karşılayacak kalitededir. Yani gözeneksiz, düzgün, kristaloğrafik yönlendirilmiş yapı ve düşük açılı tane sınırları ve yüzeyde homojen ve sürekli kaplama sağlanmıştır.

Süperiletken tabaka da yine vakumsuz ortamda ve sol-jel tekniği ile kaplanmıştır. Yapılan deneyler vakumsuz ortamda atmosfer kontrollü fırınlarda yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırıldığı zaman film kalitesi açısından diğerleri ile mukayese edilemez yani kritik geçiş sıcaklığı daha düşüktür. Ancak vakumsuz ortamda yapıldığı göz önünde bulundurulursa gelecek vadede bir çalışmadır. Ayrıca, metrelerce uzunlukta süperiletken film ve tampon tabaka üretimine yönelik bir metot geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Bednorz, J. G. and Müller, K. A., 1986, High Temperature Superconductivity in the Cuprates, **Phys. Rev. B** 64, 189.
2. Shelden, T. P., 1994, Introduction to High-Temperature Superconductivity," **Plenum Press**, New York.
3. Krause, C., 1996, **Oak Ridge National Laboratory Review**, 29, 3&4 2.
4. De Boer, B., Eickemeyer, J., Reger, N., Fernandez, G.-R L., Richter, J., Holzapfel, B., Schultz, L., Prusseit, W. and Berberich, P. May 2001, Cube textured nickel alloy tapes as substrates for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors, **Acta Materialia**, Volume 49, Issue 8, , Pages 1421-1428.
5. Truchan, T.G., Rountree, F.H., Lanagan, M.T., McCellan, S.M., Miller, D.J., Goretta, K.C., Tomsic, M., Folley, R., 2000, Preparation of Nickel Substrates for coated Conductors, **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, Volume 10, Issue 1, , Pages 1130-1133.
6. Gladstone, T. A., Moore, J.C., Wilkinson, A.J. and Grovenor, C.R.M., 1999, Fabrication of Biaxially Textured Ni Substrates and LaNiO_3 Buffer Layers for TI-1223 Thick Films, **IEEE Transactions on Applied Superconductivity** 9 2252-2255.
7. Makita, H., Hanada, S., and Izumi, O., 1988, Recrystalization in Cold-Rolled Pure Nickel, **Acta Metallurgica**, vol.36, no.2 p. 403-412.
8. Jin, M., Han, S. C., Sung, T. H. and No, N., June 2000, Biaxial texturing of Cu sheets and fabrication of ZrO_2 buffer layer for YBCO HTS films, **Physica C: Superconductivity**, Volume 334, Issues 3-4, Pages 243-248.
9. Mutlu, I. H.; Celik, E., Ramazanoglu, M. K.; Akin, Y., Hascicek, Y. S., 2000, Non-vacuum YBCO films on buffer layered Ni tapes: Processing, growth and properties", **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, Volume 10, Issue 1, , Pages 1154-1157.
10. Yang, C. Y., Ichinose, A., Babcock, S. E., Morrell, J. S., Mathis, J. E., Verebelyi, D. T., Paranthaman, M., Beach, D. B., and Christen, D. K., April 2000, Microstructure of a high J_c , laser-ablated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sol-gel deposited NdGaO_3 buffer layer/(001) SrTiO_3 multi-layer structure, **Physica C: Superconductivity**, Volume 331, Issue 1, 1, Pages 73-78.

11. Chirayil, T. G., Paranthaman, M., Beach, D. B., Lee, D. F., Goyal, A., Williams, R. K., Cui, X., Kroeger, D. M., Feenstra, R., Verebelyi D. T., and Christen, D. K., July 2000, Epitaxial growth of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thin films on rolled Ni-substrates by sol-gel process for high T_c superconducting tapes, **Physica C: Superconductivity**, Volume 336, Issues 1-2, 1, Pages 63-69.
12. Kim, H., Yoo, J., Jung, K., Lee, J., Oh, S., Youm, D., Fabrication of YBCO coated conductors using nickel tapes textured in single crystalline qualities, **Superconductor Science & Technology**, vol.13, no.7 p. 995-8.
13. Malozemoff, A.P., Annavarapu, S., Fritzeimer, L., Li, Q., Prunier, V., Rupich, M., Thieme, C., Zhang, W., Goyal, A., Paranthaman, M., Lee, D.F., May 2000, Low-cost YBCO coated conductor technology, **Supercond. Sci. Technol. (UK) Superconductor Science & Technology**.
14. Ichinose, A., Daniels, G., Yang, C. -Y., Larbalestier, D.C., Kikuchi, A., Tachikawa, K., Akita, S., June 1999, Preparation and characterization of Y_2O_3 buffer layers and YBCO films on textured Ni tape, **IEEE Trans. Appl. Supercond. (USA), IEEE Transactions on Applied Superconductivity**.
15. Shi, D., 1995, High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering, **Pergamon Press**, New York, USA.
16. Kurosaki H.; Yuasa T.; Maeda T.; Yamada Y.; Kim S.B.; Watanabe T.; Wada K.; Hirabayashi I., 2001, Fabrication of buffer layers and seed layers on biaxially textured Ni tapes for YBCO superconducting wire, **Physica C: Superconductivity**, Volume 357-360 Supplement 1, , Pages 938-941.
17. Chirayil, T. G., Paranthaman, M., Beach, D. B., Lee, D. F., Goyal, A., Williams, R. K., Cui, X., Kroeger, D. M., Feenstra, R., Verebelyi, D. T. and Christen, D. K., July 2000, Epitaxial growth of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thin films on rolled Ni-substrates by sol-gel process for high T_c superconducting tapes", **Physica C: Superconductivity**, Volume 336, Issues 1-2, 1, Pages 63-69.
18. Mori, Z., Nakagama, T., Higo, S., Doi, T., Koba, S. and Hakuraku, H., April 2000, Epitaxial SrTiO_3 Buffer Layers for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Superconducting Thin Films on MgO Substrate, **International Journal of Modern Physics B**, Volume 14, Issue 9, 10, Pages 1007-1016.
19. Carlson, C. M., Price, J. C., Parilla, P. A., Ginley, D. S., Niles, D., Blaugher, R. D., Goyal, A., Paranthaman, M., Kroeger D. M., and

- Christen, D. K., August 1998, Laser-ablated epitaxial LaAlO_3 buffer layers on biaxially textured Ni substrates for superconducting tapes, **Physica C: Superconductivity**, Volume 304, Issues 1-2, 1, Pages 82-88.
20. Panková, M., Vávra, I., Gai, S., Machajdik, D., Chromik, K. Fröhlich, L., Hellemans L. and Nacka, N., September 2000, Growth and recrystallization of CeO_2 thin films deposited on R-plane sapphire by off-axis RF sputtering, **Journal of Crystal Growth**, Volume 218, Issues 2-4, 15, Pages 287-293.
21. Kim, S. M., Song, S. C., and Lee, S. Y., April 2001, Effect of CeO_2 , BaTiO_3 and $\text{CeO}_2/\text{BaTiO}_3$ double buffer layers on the superconducting properties of $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ grown on metallic substrates by pulsed laser deposition, **Physica C: Superconductivity**, Volume 351, Issue 4, 15, Pages 379-385.
22. Okuyucu, H., Celik, C., Ramazanoglu, M. K., Akin, Y., Mutlu, I. H., Sigmund, W., Crow, J. E., Hascicek, Y. S., March 2001, Textured Buffer Layers for YBCO Coated Conductors by Continuous Sol-Gel Processing, **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, Vol. 11 No. 1.
23. Khodan, A. N., Contour, J. -P., Michel, D., Durand, O., Lyonnet, R and Mihet, M., February 2000, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ and $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ film growth on oxide substrates and their applications in oxide heterostructures, **Journal of Crystal Growth**, Volume 209, Issue 4, Pages 828-841.
24. Hur, C. H. and Lee, S. L., November 2001, Fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting film with $\text{CeO}_2/\text{BaTiO}$ double buffer layer, **Thin Solid Films**, Volumes 398-399, Pages 444-447.
25. Fabbri, F., Annino, C., Boffa, V., et. all, 2000, Properties of biaxially oriented Y_2O_3 based buffer layers deposited on cube textured non-magnetic Ni-V substrates for YBCO coated conductors, **Physica. C, Superconductivity**, 341, 2503.
26. Chirayil, T.G., Paranthaman, M., Beach, D.B., Morrell, J.S., Sun, E.Y., Goyal, A., Williams, R.K., Lee, D.F., Martin, P.M., Kroeger, D.M., Feenstra, R., Verebelyi, D.T., Christen, D.K., 1999, Epitaxial growth of Yb_2O_3 buffer layers on biaxially textured-Ni (100) substrates by sol-gel process, **Materials Research Society Symposium - Proceedings**, Volume 574, Pages 51-56.
27. Khodan, N., Contour, J. -P., Michel, D., Durand, O., Lyonnet, R. and Mihet, M., February 2000, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ and $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ film growth on

- oxide substrates and their applications in oxide heterostructures, **Journal of Crystal Growth**, Volume 209, Issue 4, 2 Pages 828-841.
28. Yang, C. Y., Ichinose, A., Babcock, S. E., Morrell, J. S., Mathis, J. E., Verebelyi, D. T., Paranthaman, M., Beach, D. B. and Christen, D. K., April 2000, Microstructure of a high J_c , laser-ablated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sol-gel deposited NdGaO_3 buffer layer/(001) SrTiO_3 multi-layer structure, **Physica C: Superconductivity**, Volume 331, Issue 1, Pages 73-78.
 29. Lockman, Z., Qi, X., Berenov, A., Nast, R., Goldacker, W. and Judith MacManus-Driscoll, March 2001, Study of thermal oxidation of NiO buffers on Ni-based tapes for superconductor substrates, **Physica C: Superconductivity**, Volume 351, Issue 1, Pages 34-37.
 30. Monk, P. M. S., Janes, R., and Partridge, R. D., 1998, Electrochemical deposition of the Hydroxide Precursors to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and related phases, **J. Mater. Chem.**, 8(8), 1779-1781.
 31. Miller, J. H. and Claycomb, J. R., February 1997, Classical and High Temperature Superconductivity, Proceedings of Summer School Workshop on **Condensed Matter Physics**, ed. By M. P. Das, Canberra, Australia.
 32. Vineet, K., Lasradoö, B., December 1998, Scale Evaluation of Solution-Growth Based Techniques for Manufacturing HTS Wire/Tapes, A Thesis Presented for the Master of Science Degree, **The University of Tennessee Space Institute**.
 33. Yılmaz, Y., Erzan, A. and Pekcan. Ö., December 1998, Critical Exponents and Fractal dimension at the sol-gel phase transition via in-situ fluorescence experiments, **Physical Review E**, Vol. 58, Number 6, Part B.
 34. Brinker, C. J., 1990, Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", **Academic Press**, San Diego, CA.
 35. Pierre, A. C., 1998, Introduction to Sol-Gel Processing, **Kluwer Academic Publishers**, USA.
 36. Qiang W., Haixing Z. and Yuhong H., June 2001, Direct patterning ITO transparent conductive coatings, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Volume 68, Issues 3-4, Pages 383-390.

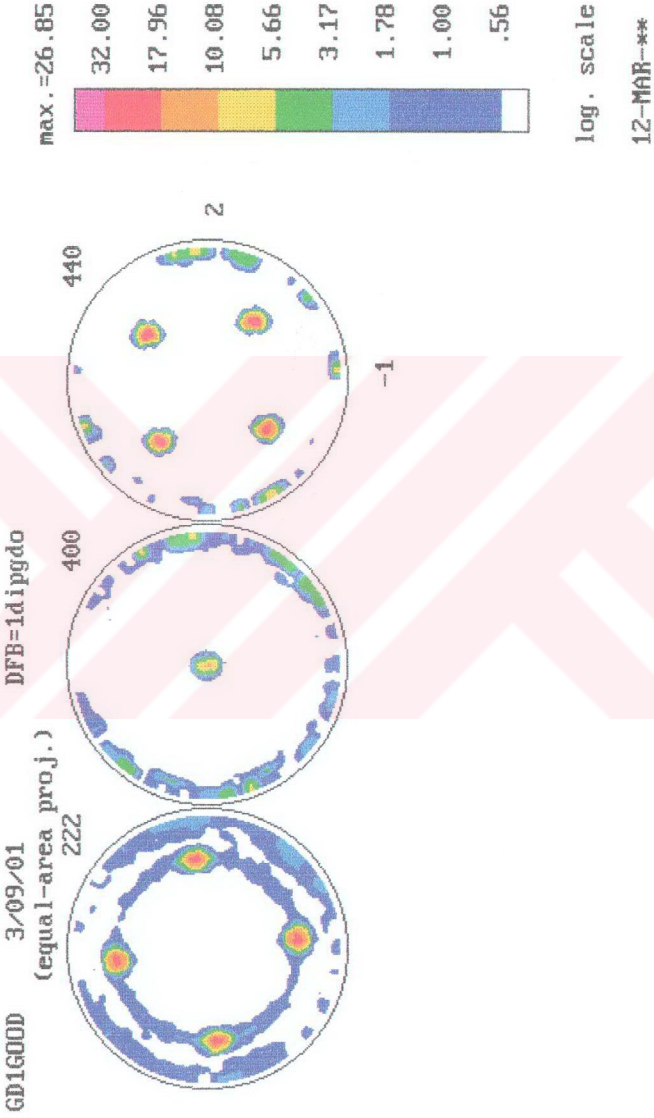
37. Livage J. and Lemerle, J., 1982, Transition-Metal Oxide Gels and Colloids", **Ann. Rev. Mater Sci.**, 12, 103-122.
38. Dislich, H. and Hinz, P., 1982, History and Principles of The Sol-Gel Process, and Some New Multicomponent Oxide Coatings, **J. Non-Cryst. Solids**, 11.
39. Fukushima, J., Kodaira, K. and Matshushita, T., 1984, Preparation of Ferroelectric PZT Films by Thermal-Decomposition of Organometallic Compounds, **J. Mar. Sci.**, 19, 595-598.
40. Lipeles R. A. and Coleman, D. J., 1988, Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, **Wiley**, New York, p. 919.
41. Strehleow, P., Schmidt, H., Berkahn, M., 1988, Better Ceramics Through Chemistry III, **Mat. Res. Soc.**, Pittsburgh, Pa., p. 791.
42. Reed S. T., and Ashley, C. S., 1988, Better Ceramics through Chemistry III, **Mat. Res. Soc.**, Pittsburgh, PA.
43. Makita, H., Hanada, S. and Izumi, O., 1988, Recrystallization in cold-rolled Pure Ni, **Acta Metall.**, Vol. 36, pp. 403-412.
44. Borodkina, M. M. and Orekhova, T. S., 1982, On the Mechanism of Formation of a Cubic Texture in Materials with FCC Lattice, **Phys. Met. Metall.**, Vol. 54, pp. 155-158.
45. Ledcek, P., and Sima, V., 1983, Orientation Relationships in the secondary recrystallization of Pure Nickel, **Mater. Sci Eng.**, Vol. 60, pp. 121-124.
46. Dimos, D., Chaudhari, P., and Mannhart, J., 1990, Superconducting Transport Properties of Grain Boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Bicrystals, **Phys. Rev B**, 41, 4038.
47. Okuyucu, H., Ramazanoglu, M., Akin, Y., Sigmund, W., Crow, J.E., Alp, T., and Hascicek, Y.S., July 16-20 2001, Systematic Study of Grain Boundary Grooving on Textured Ni Substrates for HTS and LTS Conductors, **CEC/ICMC 2001 Conference**, Madison, WI.
48. Liu, C. F., Wu, X., Wang, F. Y., Yang, Z. J., Feng, Y., Zhang, P., Wu X. Z., and Zhou, L., July 2000, Preparation and Evaluation of Cube Texture Ni Substrate for YBCO-Coated Superconductor, **Physica C: Superconductivity**, Volume 337, Issues 1-4, 1, Pages 83-86.

49. Belousov, I., Svechnikov, V., Pan, V., Buzaneva, E., Linzen, S., Seidel P. and Zandbergen, H. W., March 2001, Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films on silicon buffered by CoSi_2 layers, **Physica C: Superconductivity**, Volume 351, Issue 1, , Pages 29-33.
50. Kim, S-M., and Lee, S. Y., March 2001, Role of CeO_2 and BaTiO_3 buffer layers on the crystallization and the electrical property of $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin film, **Physica C: Superconductivity**, Volume 351, Issue 1, , Pages 42-44.
51. Chiba, K., Makino, S., Mukaida, M., Kusunoki, M. and Ohshima, S., January 2001, Critical thickness of BaSnO_3 buffer layer for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films on MgO substrates, **Physica C: Superconductivity**, Volume 349, Issues 1-2, , Pages 35-39.
52. Biegel, W., Klarmann, R., Stritzker, B., Schey, B. and Kuhn, M., December 2000, Pulsed laser deposition and characterization of perovskite thin films on various substrates, **Applied Surface Science**, Volume 168, Issues 1-4, 15, Pages 227-233.
53. Aytug, T., Wu, J. Z., Kang, B. W., Verebelyi, D. T., Cantoni, C., Specht, E. D., Goyal, A., Paranthaman, M. and Christen, D. K., November 2000, An all-sputtered buffer layer architecture for high- J_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors, **Physica C: Superconductivity**, Volume 340, Issue 1, Pages 33-40.
54. Athur, S.P., Putman, Ph., Balachandran, U., Salama, K., January 1998, Phase formation and melt processing of Yb-123 , **Applied Superconductivity**, Volume 6, Issue 1, Pages 11-18.
55. Cava, R. J., et. all., 1987, Single-phase 60-K bulk superconductor in annealed $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ ($0.3 < x < 0.4$) with correlated oxygen vacancies in the Cu-O chains, **Physical Review B**, Vol. 36, No.10.



EKLER

Ni Şerit Üzerine Üzerine 2 daldırma Kaplanmış Gd₂O₃ Tampon Tabakanın Kutup Diyagramı



Soğuk çekilmiş Nikelin Kutup Diyagramı

ROLLEDNI 5/18/01

DFB=Nidef

(equal-area proj.)

111

RD

200

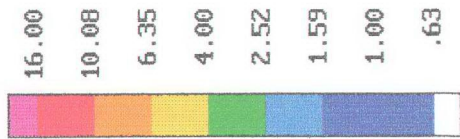
RD

220

TD

-1

max. = 15.99

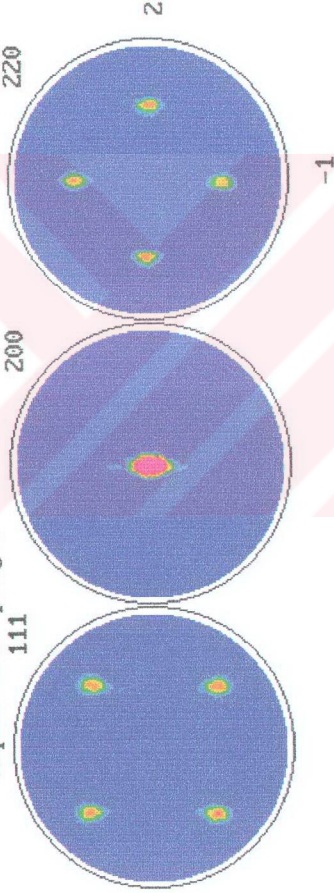


log. scale

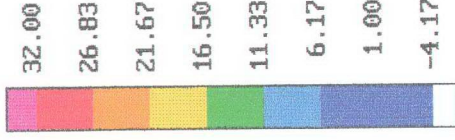
24-MAY-88

Ni şeritin Kutup Diyagramı

(equal-area proj.)



max. =30.81



lin. scale

Tavlama sıcaklığı: 800 °C

Tavlama süresi: 120 dakika

15-MAY-***

Ni şeritinin Kutup Diyagramı

(equal-area proj.)

111

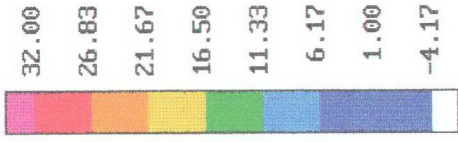
200

220

2

-1

max. =44.65



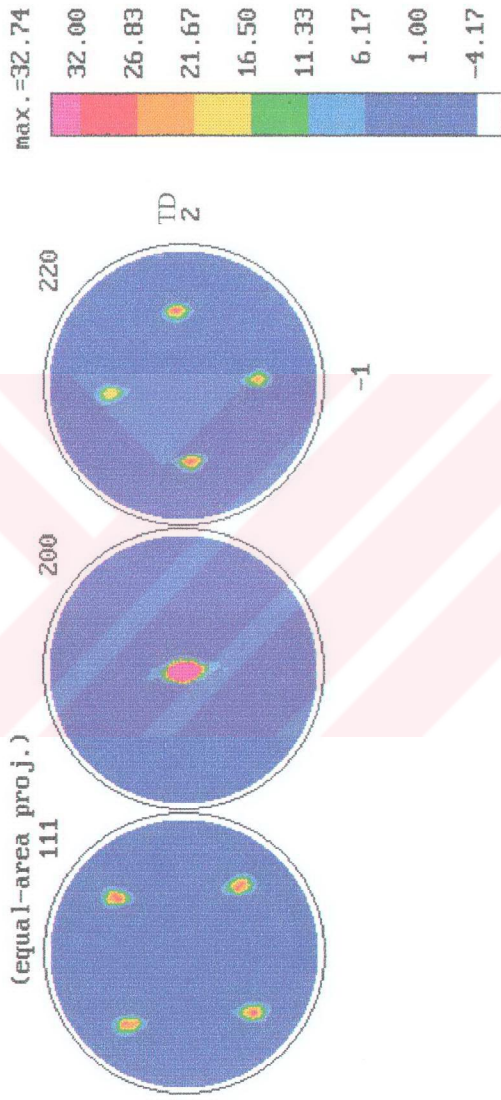
lin. scale

15-MAY-***

三

Tavlama sıcaklığı: 800 °C
Tavlama süresi: 240 dakika

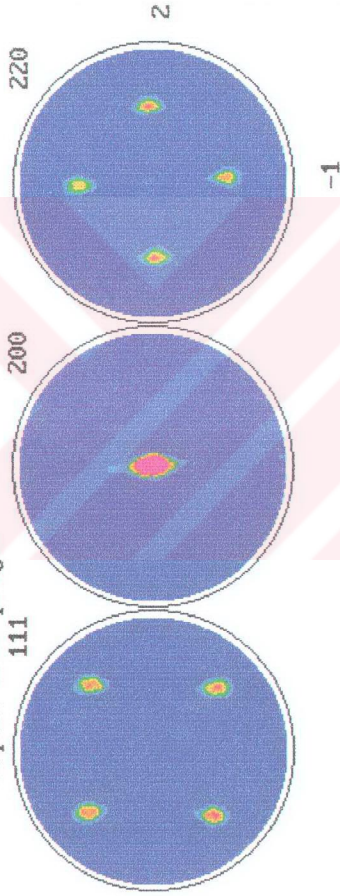
Ni şeritinin Kutup Diyagramı



Tavlama sıcaklığı: 850 °C
Tavlama süresi: 240 dakika

Ni şeritin Kutup Diyagramı

(equal-area proj.)



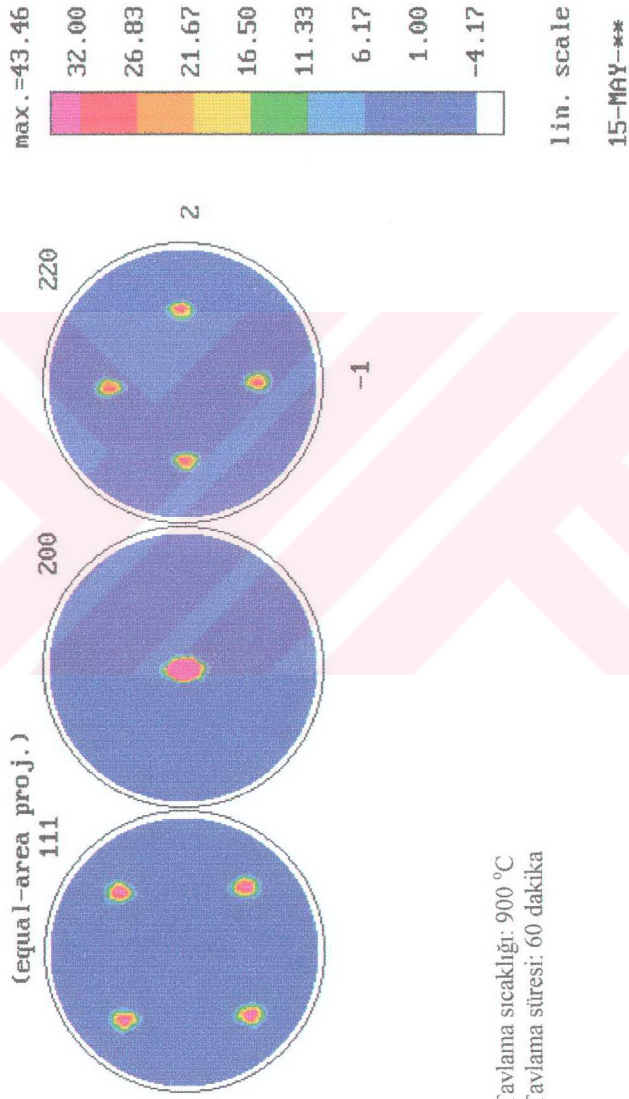
lin. scale

15-MAY-***

Tavlama sıcaklığı: 850 °C

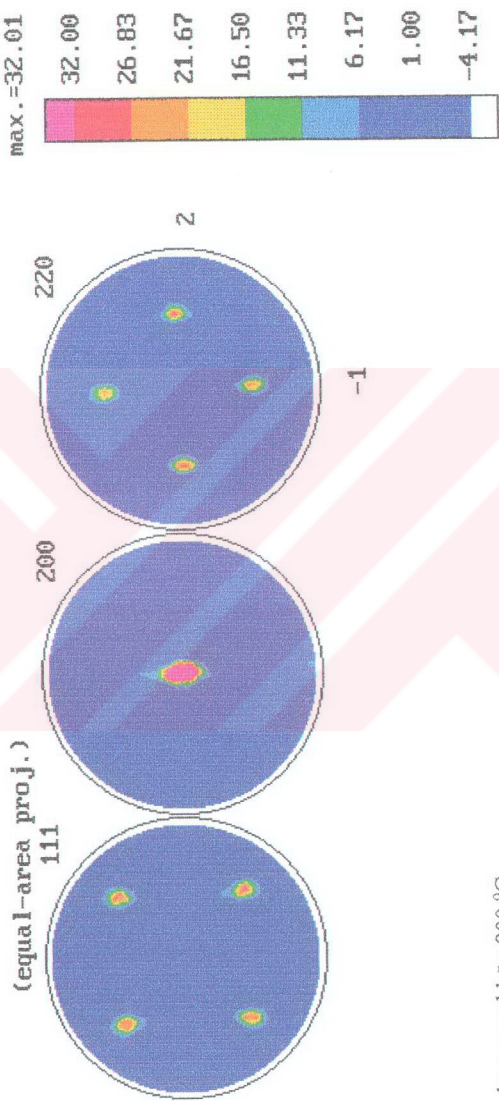
Tavlama süresi: 120 dakika

Ni şeritin Kutup Diyagramı



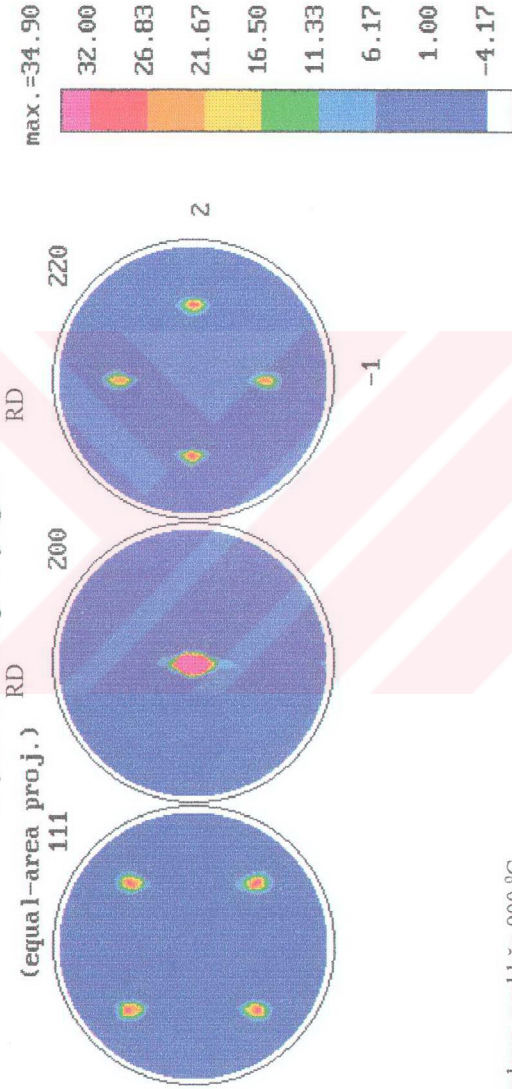
Tavlama sıcaklığı: 900 °C
Tavlama süresi: 60 dakika

Ni şeritinin Kutup Diyagramı



Tavlama sıcaklığı: 900 °C
Tavlama süresi: 120 dakika

Ni şeritin Kutup Diyagramı



Tavlama sıcaklığı: 900 °C
Tavlama süresi: 240 dakika

Ni şerhlin Kutup Diyagramı

NI9560

3/09/01

DFB=Nidef

(equal-area proj.)

111

200

220

2

-1

max. =44.60



lin. scale

15-MAY-***

Tavlama sıcaklığı: 950 °C
Tavlama süresi: 30 dakika

Ni şeritin Kutup Diyagramı

NI950120

4/07/01

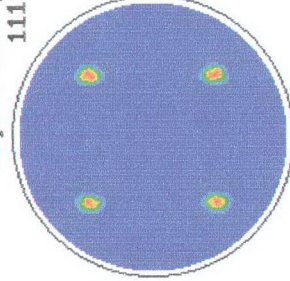
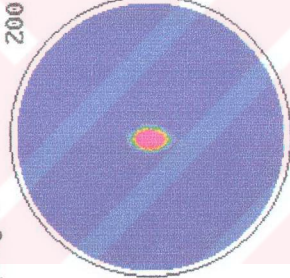
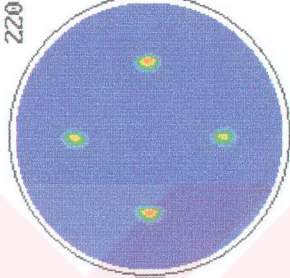
DFB=Nidef

(equal-area proj.)

111

200

220



2

-1

max. =45.35

46.00

38.50

31.00

23.50

16.00

8.50

1.00

-6.50



lin. scale

15-MAY-88

10

Tavlama sıcaklığı: 950 °C

Tavlama süresi: 60 dakika

Ni şeritin Kutup Diyagramı

NI950120

4/07/01

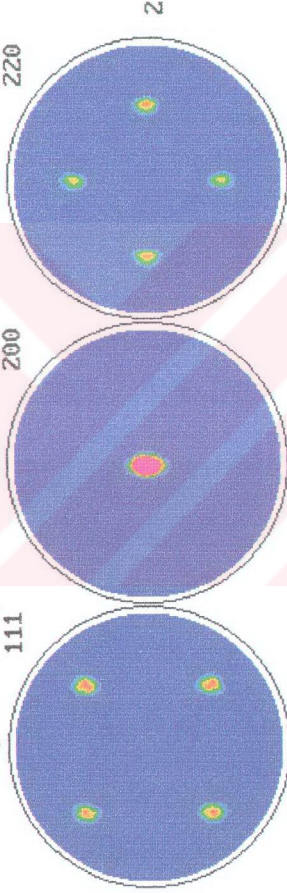
DFB=Nidef

(equal-area proj.)

111

200

220



max. =45.35



46.00

38.50

31.00

23.50

16.00

8.50

1.00

-6.50

Tavlama sıcaklığı: 950 °C

Tavlama süresi: 120 dakika

lin. scale

15-MAY-01

Ni şeritinin Kutup Diyagramı

NI950240 5/30/01

DFB=Nidef

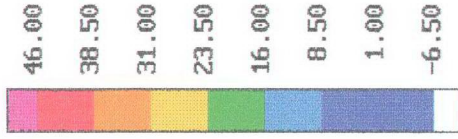
(equal-area proj.)

111

200

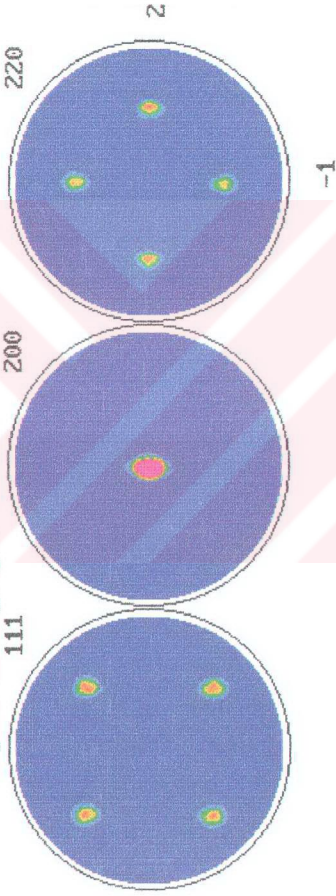
220

max. =44.25



lin. scale

15-MAY-88



Tavlama sıcaklığı: 950 °C

Tavlama süresi: 240 dakika

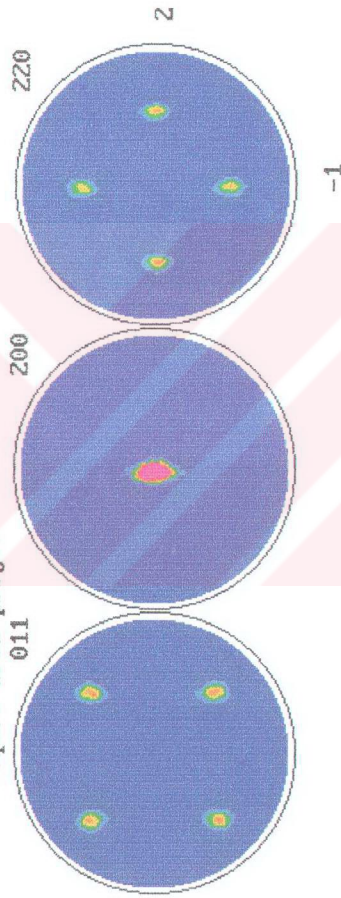
Ni şerhlin Kutup Diyagramı

NI10015

3/23/01

DFB=Nidef

(equal-area proj.)



max. =34.73



Tavlama sıcaklığı: 1000 °C
Tavlama süresi: 15 dakika

lin. scale

15-MAY-***

Ni şerhlin Kutup Diyagramı

NI100020 4/07/01

DFB=Nidef

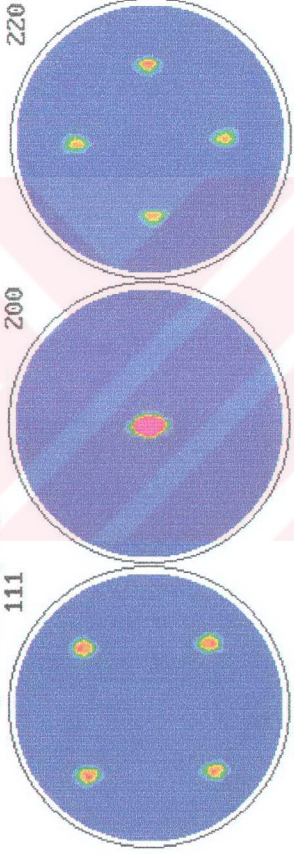
(equal-area proj.)

111

200

220

max. =40.95



-1

2

lin. scale

15-MAY-88

Tavlama sıcaklığı: 1000 °C

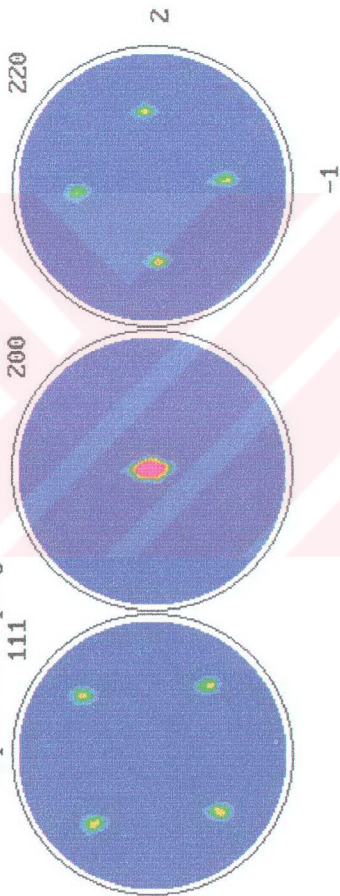
Tavlama süresi: 20 dakika

Ni şeritin Kutup Diyagramı

NI110030 5/30/01

(equal-area proj.)

DFB=Nidef



lin. scale

15-MAY-***

Tavlama sıcaklığı: 1000 °C

Tavlama süresi: 30 dakika

Ni şeritinin Kutup Diyagramı

NI110060

5/31/01

DFB=Nidef

(equal-area proj.)

111

200

220

2

-1

max. =25.38



lin. scale

15-MAY-**

Tavlama sıcaklığı: 1000 °C
Tavlama süresi: 60 dakika

Ni şeritinin Kutup Diyagramı

NI10515

3/23/01

(equal-area proj.)

111

DFB=Nidef

RD

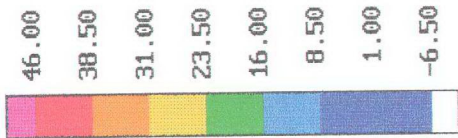
200

220

2

-1

max. =34.52



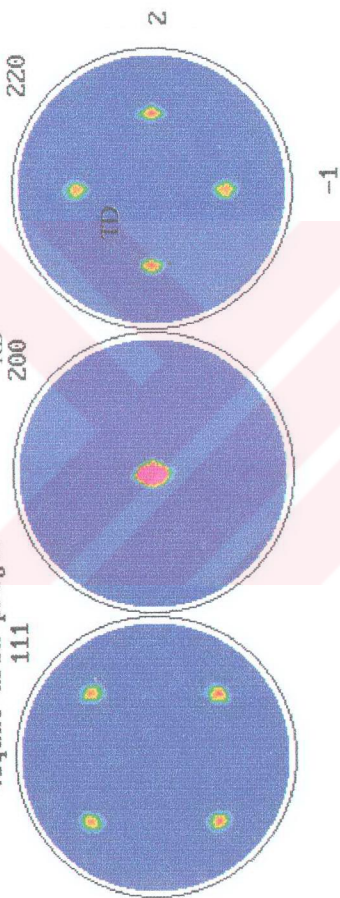
lin. scale

15-MAY-88

Tavlama sıcaklığı: 1050 °C

Tavlama süresi: 15 dakika

Ni şerhlin Kutup Diyagramı
(equal-area projeksiyonu)



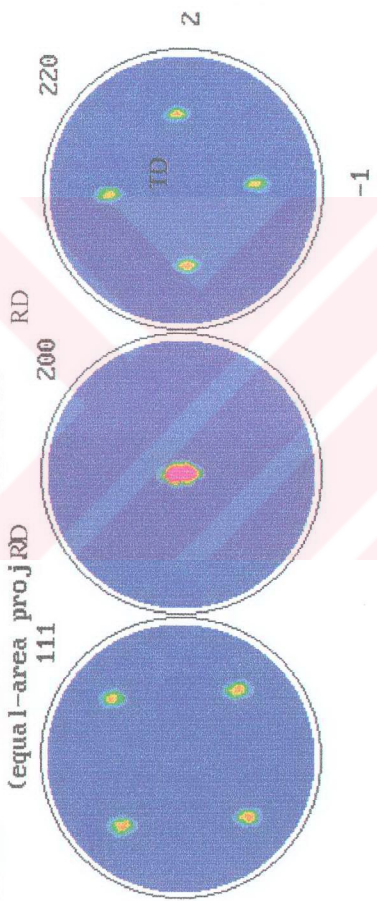
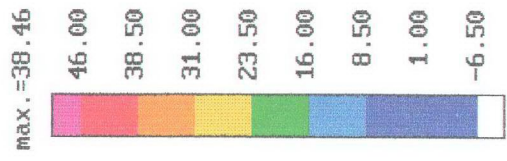
Tavlama sıcaklığı: 1050 °C
Tavlama süresi: 30 dakika

lin. scale

15-MAY-88

Ni şeritinin Kutup Diyagramı
DFB=Nidef

NI10560 3/23/01
(equal-area proj)RD



Tavlama sıcaklığı: 1050 °C
Tavlama süresi: 60 dakika

15-MAY-99

Ni şeritinin Kutup Diyagramı

NIASROLL 5/30/01

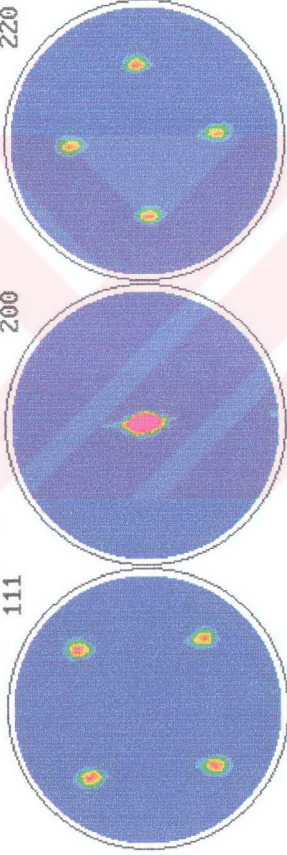
(equal-area proj.)

111

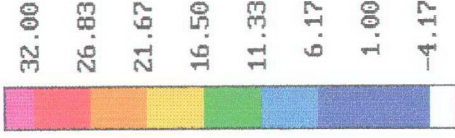
200

220

DFB=Nidef_{RD}



max. =33.96



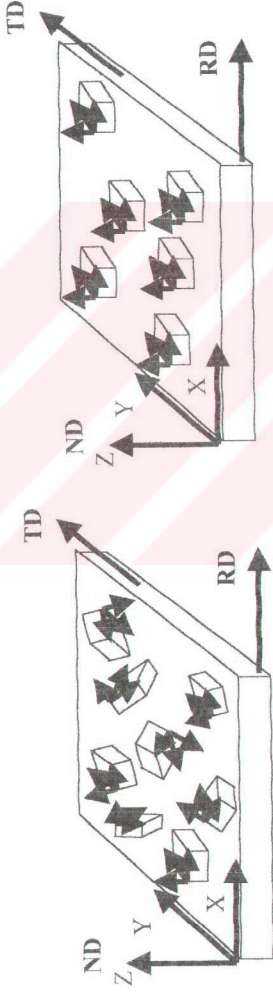
lin. scale

15-MAY-***

Tavlama sıcaklığı: 1050 °C

Tavlama süresi: 20 dakika

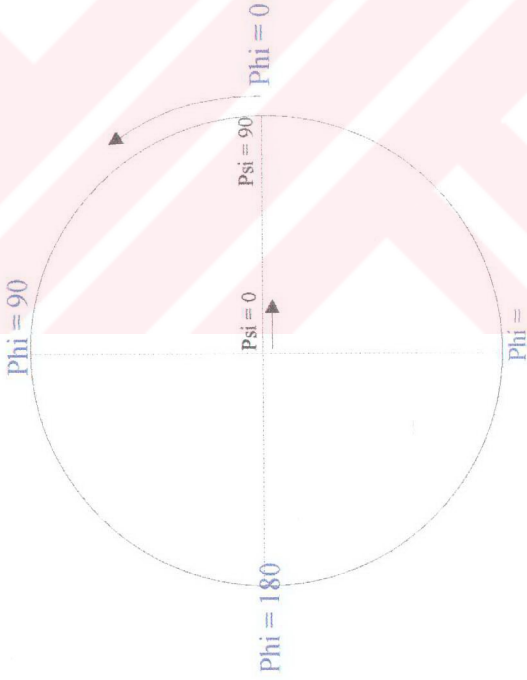
Tercihli ve Rasgele Yönlennmiş Tanelerin Şematik Gösterimi

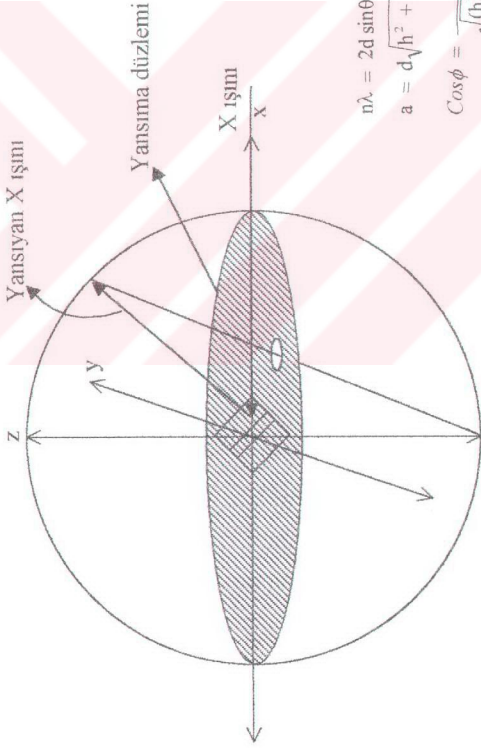


Metal bir tabakada Rasgele yönlennmiş tanelere örnek

Metal bir tabakada tercihli yönlennmiş (Tekstir) tanelere örnek

Kutup Diyagramında Phi ve Psi Açılarının Gösterimi





$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

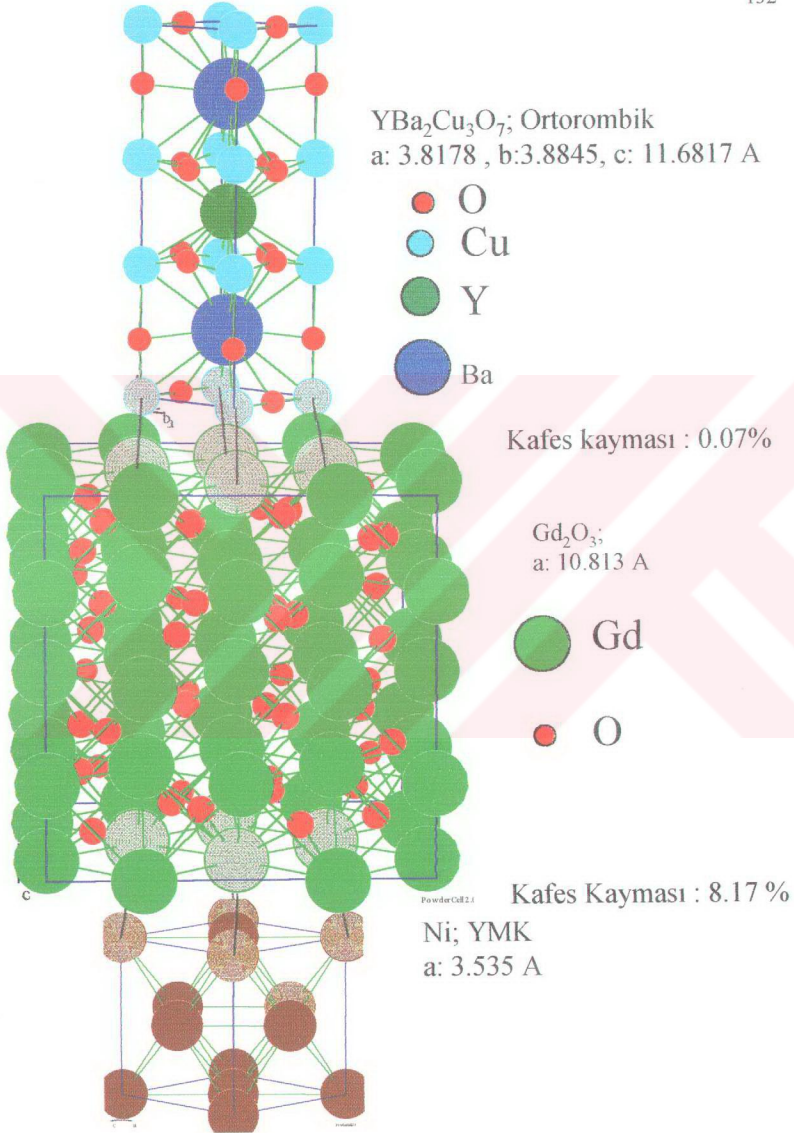
$$\cos\phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

λ = dalga boyu

a = kafes parametresi

d = iki düzlem arası mesafe

ϕ = iki düzlem arasındaki açı



ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Yozgat'ta doğan Hasan OKUYUCU, 1991 yılında İTÜ Sakarya Mühendislik Fakültes'inden Metalurji Mühendisi olarak mezun oldu. 1994 yılında Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde 1997 yılında master çalışmasını tamamladı. 1997 yılında Gazi üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde başladığı doktora çalışmasını, 2002 yılında tamamladı. Doktora çalışması sırasında 2.5 yıl süre ile Amerika'da National High Magnetic Field Laboratory'de Doktora tezi ile alakalı çalışmalarda bulundu.

Hasan OKUYUCU evli ve 1 çocuk babasıdır.