

Ag-Katkılı BiPbSrCaCuO Seramiklerinin SEM ve XRD Analizleri

Ali Uzunoğlu^{1*}, Gönül Bilgeç Akyüz¹

¹Adnan Menderes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 09100, Aydın, Türkiye

*Yazışılan yazar e-posta: a_uzun88@hotmail.com

Alınış: 05 Mayıs 2014, Kabul:11 Ağustos 2014

Özet: Bu çalışmada, $\text{Bi}_{1,64-x}\text{Pb}_{0,36}\text{Ag}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ bulk sistemlerine yapılan Ag-katkısının yapısal etkileri araştırıldı. Seramik süperiletken malzemeler, Ag'nin değişen oranları ($x = 0.00-0.16$) için katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlandı. Hazırlanan malzemelerin karakterizasyonu x-ışını difraksiyon yöntemi (XRD) ile gerçekleştirildi ve grainlere ait yapısal bilgi, saçılma elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. XRD analizleri oda sıcaklığında yapıldı ve malzemenin örgü parametreleri gözlenen pikler indisenerek belirlendi. XRD desenlerinden yüksek sıcaklık fazı Bi-(2223) ve düşük sıcaklık fazı Bi-(2212) olmak üzere iki farklı BSCCO fazı gözlemlendi. En yüksek Bi-(2223) hacim kesri, $x=0.16$ olan örnek içi elde edildi. Ayrıca SEM mikrofotograflarından Ag-katkısı arttıkça grain-boyutlarında önemli bir değişimin olduğu ve Ag'nin bulk malzemeler üzerinde belirgin etkiler oluşturduğu gözlemlendi.

Anahtar kelimeler: BSCCO, Ag-katkılama, SEM, XRD

XRD and SEM analysis of Ag-Doped BiPbSrCaCuO Ceramics

Abstract: The effects of Ag dopant on the properties of high temperature superconductor $\text{Bi}_{1,64-x}\text{Pb}_{0,36}\text{Ag}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ were investigated. The samples were prepared by doping Ag with changing ratios ($x = 0.00-0.16$) by a solid state reaction method. Characterization of the samples was carried out by powder X-ray diffraction (XRD) method and morphology of the grains in the samples were determined by using scanning electron microscope (SEM). The X-ray diffraction studies were done at room temperature and the lattice constants of the materials were determined by indexing all the peaks observed. In the patterns of XRD, we observed two different phases which are high- T_c (2223) and low- T_c (2212) phases in our samples. By using these patterns it was estimated volume fraction from the intensities of Bi-(2223) and Bi-(2212) phases. We obtained the highest volume fraction of the Bi-(2223) high- T_c phase at the samples with $x = 0.16$. Additionally, we observed a noticeable change of the grain size in the SEM analysis. The difference in the grain size and the distribution of grains in the samples indicate the influence of different wt% of Ag on the morphology of the samples.

Key words: BSCCO, Ag-dopant, SEM, XRD

1. Giriş

Yüksek sıcaklık süperiletkenliğinin (HTS) 1986 yılında keşfinden [1] günümüze kadar HTS grubunun teknolojide kullanılabilir hale getirilmesi için çalışmalar sürmektedir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, malzemelerin mekanik performansının ve süperiletkenlik özelliklerinin iyileştirilmesinde farklı yöntemler geliştirilmiştir ve günümüzde de kullanılmaktadır. Örneğin, bazı araştırmacılar süperiletken bileşiği oluşturan metalik elementlerin stokiyometrisinde, bazıları da malzemenin üretimi aşamasındaki ısıl işlemlerde ve üretim şartlarında (ortam basıncı ve gaz cinsi gibi) değişiklik yaparak süperiletkenliğin gelişimine katkıda bulunurken, bazı çalışma grupları, bu yöntemlerle üretilen HTS malzemelere farklı metalik elementleri ısıl veya elektro-difüzyon yoluyla katkılanmaktadır. Özellikle teknolojik öneme sahip olan ve günümüzde de çokça çalışılan malzemeler olan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO, $T_c \sim 92$ K) [2] ve BiSrCaCuO (BSCCO, $T_c \sim 110$ K) [3] yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin yabancı atom katkısı ile geçiş sıcaklığı başta olmak üzere süperiletkenlik özellikleri geliştirilmeye

çalışılmaktadır. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinden BSCCO örneklerinde 3 farklı faz bulunmaktadır. Bu fazların genel kimyasal gösterimleri $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ formundadır. Gösterimdeki n , sistemdeki CuO_2 düzlemlerinin sayısı olup her fazın farklı süperiletkenlik geçiş sıcaklığı bulunmaktadır. Örneğin, $n=1$ geçiş sıcaklığı $T_c=20$ K olan 2201 faz durumu, $n=2$ geçiş sıcaklığı $T_c=80$ K olan 2212 faz durumunu ve $n=3$ geçiş sıcaklığı $T_c=110$ K olan 2223 faz durumunu ifade etmektedir. Bugüne kadar üretilen malzemelerde genellikle tek başına 2223 fazını içeren malzemeyi (saf) sentezlemek hemen hemen mümkün olmamakta ve üretilen malzemelerin 2223 fazıyla birlikte, büyük oranda 2212 fazı içerdiği bilinmektedir. Dolayısıyla tek başına yüksek geçiş sıcaklığı 2223 fazına sahip örneklerin sentezlenmesi bilimsel ve teknolojik yönden büyük bir önem arz etmektedir. Bu malzemeler diğer tip-II süperiletkenlere göre daha esnek olduğundan teknolojiye tel, ince film kaplama, süperiletken mıknatıs yapımı gibi uygulamaları bulunmaktadır, ayrıca keşfinden itibaren Bi(Pb)SrCaCuO sistemi üzerine birçok çalışma yapılmıştır [4-6]. Yüksek sıcaklık faz oranını arttırmak için yapılan ilk çalışmalarda BSCCO örneklerine katkı maddesi olarak kurşun (Pb) katkılanmıştır. Stokiyometrideki Bizmut elementi belirli bir oranda azaltılmış ve yerine kurşun eklenerek ($\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) 2223 fazı önemli ölçüde artırılmıştır. Böylece malzemenin süperiletkenlik özelliklerinin iyileşmesi sağlanmıştır. Kurşun atomlarının CuO_2 düzlemleri içerisinde sadece deşik (hole) konsantrasyonunu artırmakla kalmayıp, +2 oksidasyon derecesine sahip oksijen atomları için boşluklar açılmasını da sağladığı saptanmıştır. Bu sebeple 2223 fazının oluşumuna yol açıldığı düşünülmektedir. Yapılan önceki çalışmalarda BSCCO sisteminde Bi-(2223) fazlarının artması için yapılabilecek en iyi Pb-katkılama oranının $x=0.3-0.4$ olduğu belirlenmiştir [7-9]. BSCCO örneği içerisindeki Pb'nin 2223 fazı oluşumundaki ikinci önemli rolü ise; faz oluşma sıcaklığını aşağıya çekerek, diğer oksitlerin kurşun içeren eriyik içerisindeki çözünülebilirliğini arttırmasıdır. Zira Pb katkılanması sonucunda malzeme içerisinde erime noktası 800°C olan Ca_2PbO_4 ara fazı oluşur. Bu faz 800°C civarında eriyerek sıvı hale geçer, Ca ve Cu gibi diğer elementlerin reaksiyona girebilmesi için bir ortam oluşturur. Bu şekilde 2223 faz oluşum hızı artarak tek fazlı sentezlenmiş malzeme elde edilir.

Yüksek sıcaklık fazının oluşmasına engel teşkil eden nedenlerden de bahsetmek yararlı olacaktır. Birincisi; BSCCO süperiletkeni Sr, Ca, Cu, Bi ve Pb gibi 5 adet katyon içermektedir. Tüm bu katyonların reaksiyon hızı ve mobiliteleri birbirlerinden farklı olduğundan sistem içerisinde homojen olarak dağılmaları oldukça zor olmaktadır. Birden fazla elementin yüksek sıcaklıklarda birbiriyle reaksiyona girmesi sonucunda 2223 fazının azalmasına neden olan safsızlık fazlarının oluşumuna neden olur. İkincisi ise 2223 fazının oluşabilmesi için gerekli sıcaklık aralığının oldukça sınırlı ve malzemenin stokiometrisine bağlı olmasıdır.

2. Materyal ve Metot

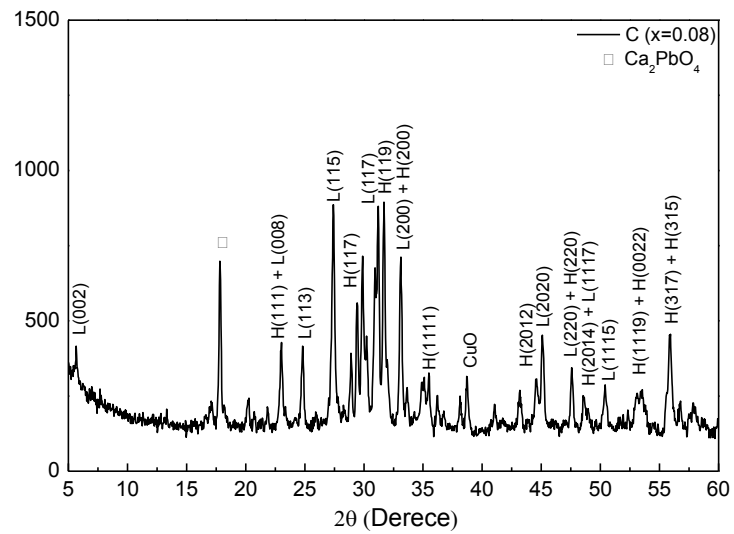
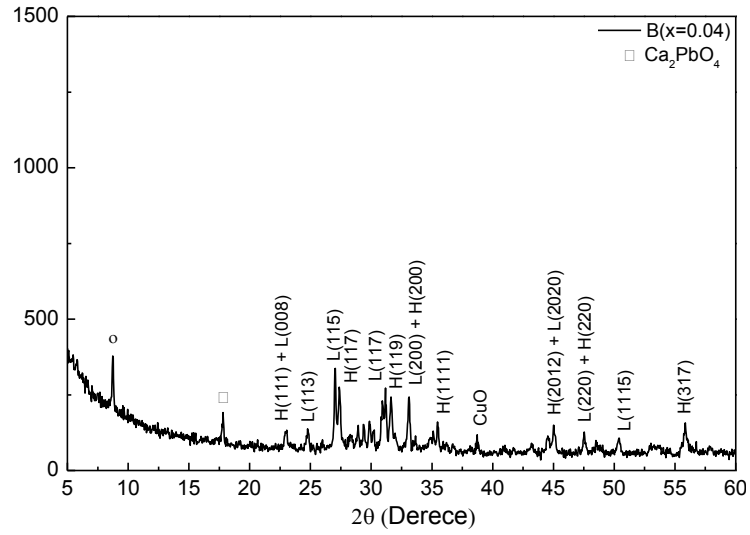
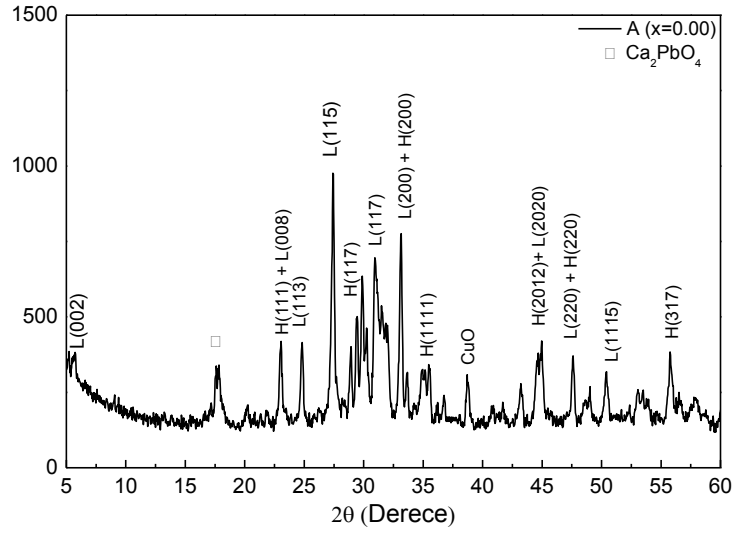
Süperiletken seramik örnekler, genelleştirilmiş $\text{Bi}_{1,64-x}\text{Pb}_{0,36}\text{Ag}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ sisteminde, $n=3$ alınarak, $\text{Bi}_{1,64-x}\text{Pb}_{0,36}\text{Ag}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0.00, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$) formülüne uygun olarak hazırlandı. Örnekler sırasıyla A($x=0.00$), B($x=0.04$), C($x=0.08$), D($x=0.12$), E($x=0.16$) olarak adlandırıldı. Bulk örneğin üretiminde bileşikler, oksit, karbonat, nitrat gibi başlangıç maddeleri kullanılarak katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlandı. Bu yöntemde başlangıç bileşikleri, uygun oranlarda karıştırılır ve

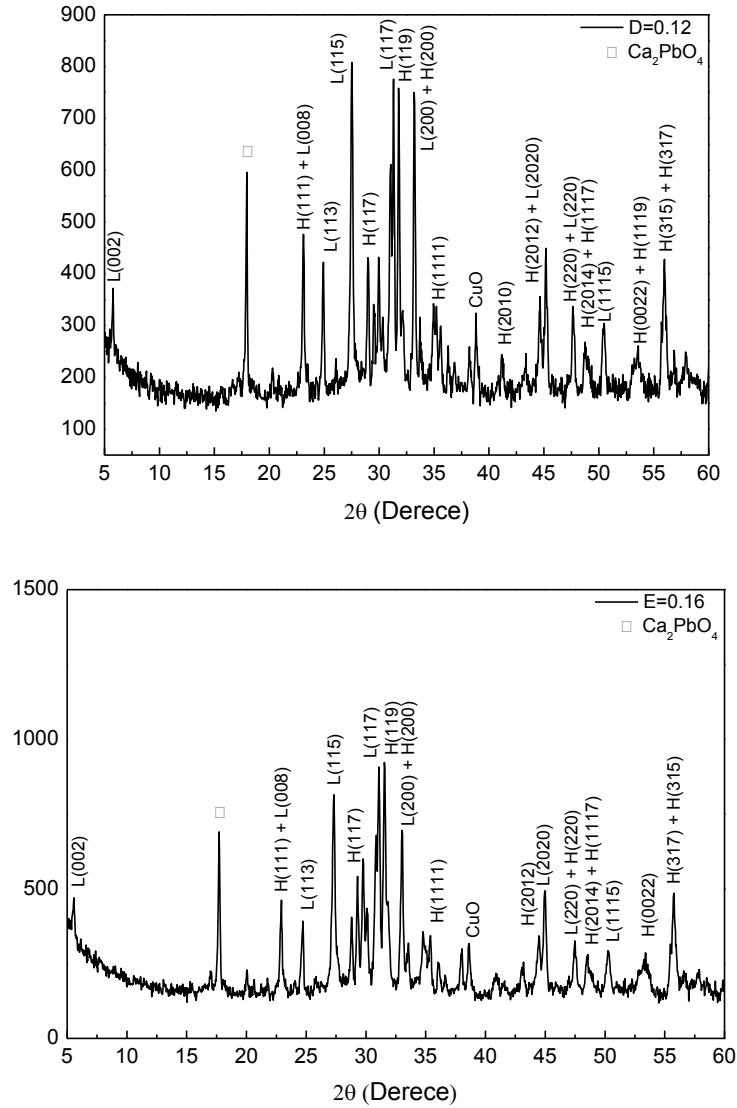
ince tozlar haline getirebilmek için agat havanda öğütülür. Burada amaç homojen bir karışım elde etmeye çalışmaktır. Öğütme işleminden sonra malzeme üzerindeki ilk ısı işlem olan kalsinasyon aşamasına geçilir. Kalsinasyonun amacı, öğütme sırasında toz karışım içerisine giren yabancı maddelerin, ayrıca oksit ve karbondioksitlerin sıcaklıkla ayrışmasını sağlamaktır. Bu da katıhal reaksiyon yönteminin temelini oluşturur. Kalsinasyon için tozlar bir potaya konularak sıcaklığı ayarlanabilir fırın içerisinde belirli sıcaklıklarda belirli sürelerde tutulur. Daha sonra fırından çıkarılan tozlar tekrar agat havan yardımıyla öğütülür (ara öğütme) ve bu işlem birkaç kez tekrarlanabilir. Biz çalışmamızda, kalsinasyon işlemini 800°C de 20 saat ve bir ara öğütme ile birlikte iki kez uyguladık. II. kalsinasyondan sonra son kez öğütülerek homojen hale getirilen tozlar Graseby Specac marka presleme aleti kullanılarak yaklaşık 450-500 MPa'lık basınç altında, 13 mm çapında ve 1.5-2.0 mm kalınlığında tabletler haline getirildi. Pellet haline getirilen malzemelerimizin sinterleme işlemi 845 °C de 150 saat olacak şekilde gerçekleştirildi. Bu işlem, süperiletken faz elde etmek, bileşiği oluşturan atomlar arasındaki bağları kuvvetlendirmek ve kristal kusurlarını ortadan kaldırmak için yapılmaktadır. Sinterlemenin bir başka amacı ise malzemenin daha yoğun hale gelmesini sağlamaktır.

3. Bulgular

3.1 XRD Analizleri

Üretilen malzemenin karakterini anlamının en iyi yollarından birisi x-ışını kırınım desenlerinin incelenmesidir. Bu desenlerden yararlanılarak, malzemenin kristal yapısı, örgü parametreleri, Miller indisleri hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca örnekteki farklı süperiletken fazları ve safsızlık fazlarını saptamak için x-ışını toz kırınım desenini elde etmek gerekir. Bu amaçla sinterleme işlemi tamamlanan malzemeleri agat havanda toz haline getirerek, XRD analizine hazırladık. Bu analizler, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezinde (MAM), Philips X'pert Pro difraktometresinde $CuK\alpha$ x-ışınlarından yararlanılarak $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ aralığında gerçekleştirildi. Hazırladığımız örneklerin toz XRD desenleri Şekil 1 de gösterilmiştir. Yüksek- T_c ve alçak- T_c fazlarının pikleri referans tablolar yardımıyla belirlendi [10-12]. Sonuçlar incelendiğinde, yüksek sıcaklık ve alçak sıcaklık piklerinin birlikte olduğu özellikle Bi-(2212) alçak- T_c fazının düşük Ag-katkılı malzemelerde daha baskın olduğu görülmektedir. Desenlerde Ag katkısı arttıkça yüksek- T_c , alçak- T_c pik şiddetlerinin birbirine yaklaştığı hatta yapı içindeki hacimsel oranları incelendiğinde E-örneğinde yüksek- T_c fazlarının yapıda baskın hale geldiği görülmektedir. BSCCO sisteminin karakteristik pikleri olan ve A-örneğinde gözlenen L(002) piki B-örneği dışındaki tüm örneklerde gözlenmiştir. Örneklerin tümünde gözlenen en belirgin pik L(115)(~27.5°) pikidir. Yüksek sıcaklık fazında en belirgin piklerin, H(117) ve H(119) olduğu gözlenir. XRD desenlerinde istenmeyen bir pik olan ve yaklaşık 17.8° de ortaya çıkan 2212-fazının oluşumunu hızlandıran Ca_2PbO_4 fazının pik şiddetinin katkılama oranına bağlı olarak değiştiği gözlenmektedir. Örneklerdeki yüksek- T_c (2223) ve alçak- T_c (2212) fazlarının hacim kesirlerinin hesaplanmasında XRD desenleri kullanılarak Tablo1 deki sonuçlar elde edildi. Bu analizlerden elde edilen sonuçlara göre, açık bir şekilde BPSCCO sitemine Ag-katkılamının, yüksek- T_c fazlarının oluşumuna pozitif bir etki oluşturduğu ve yapıdaki mevcut yüksek- T_c fazlarının pik şiddetlerini artırdığı açık bir şekilde söylenebilir.





Şekil 1. $\text{Bi}_{1.64-x}\text{Pb}_{0.36}\text{Ag}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0.00, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$) örnekleri için sırayla XRD sonuçları- (o, bilinmeyen faz)

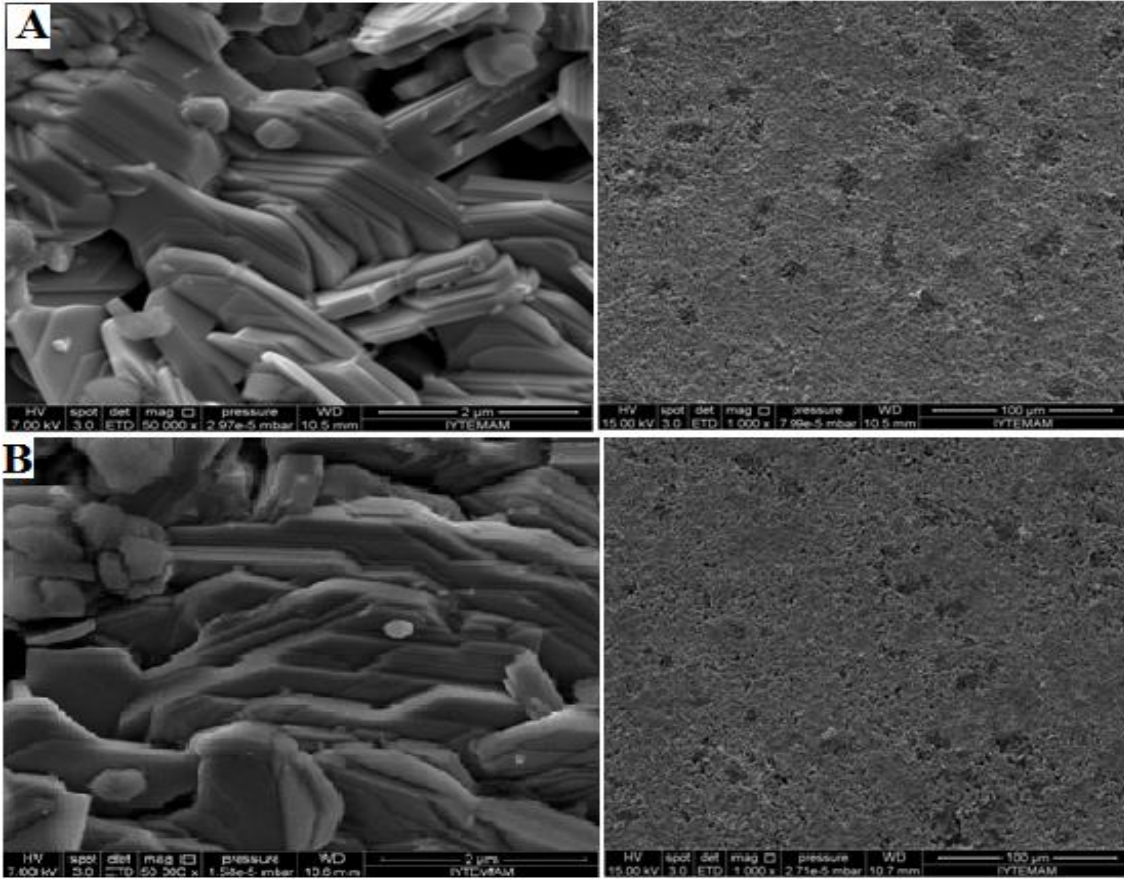
Tablo 1. XRD piklerinin şiddetlerini kullanarak hesaplanmış yüksek- T_c (2223) ve alçak- T_c (2212) fazlarının hacim kesirleri

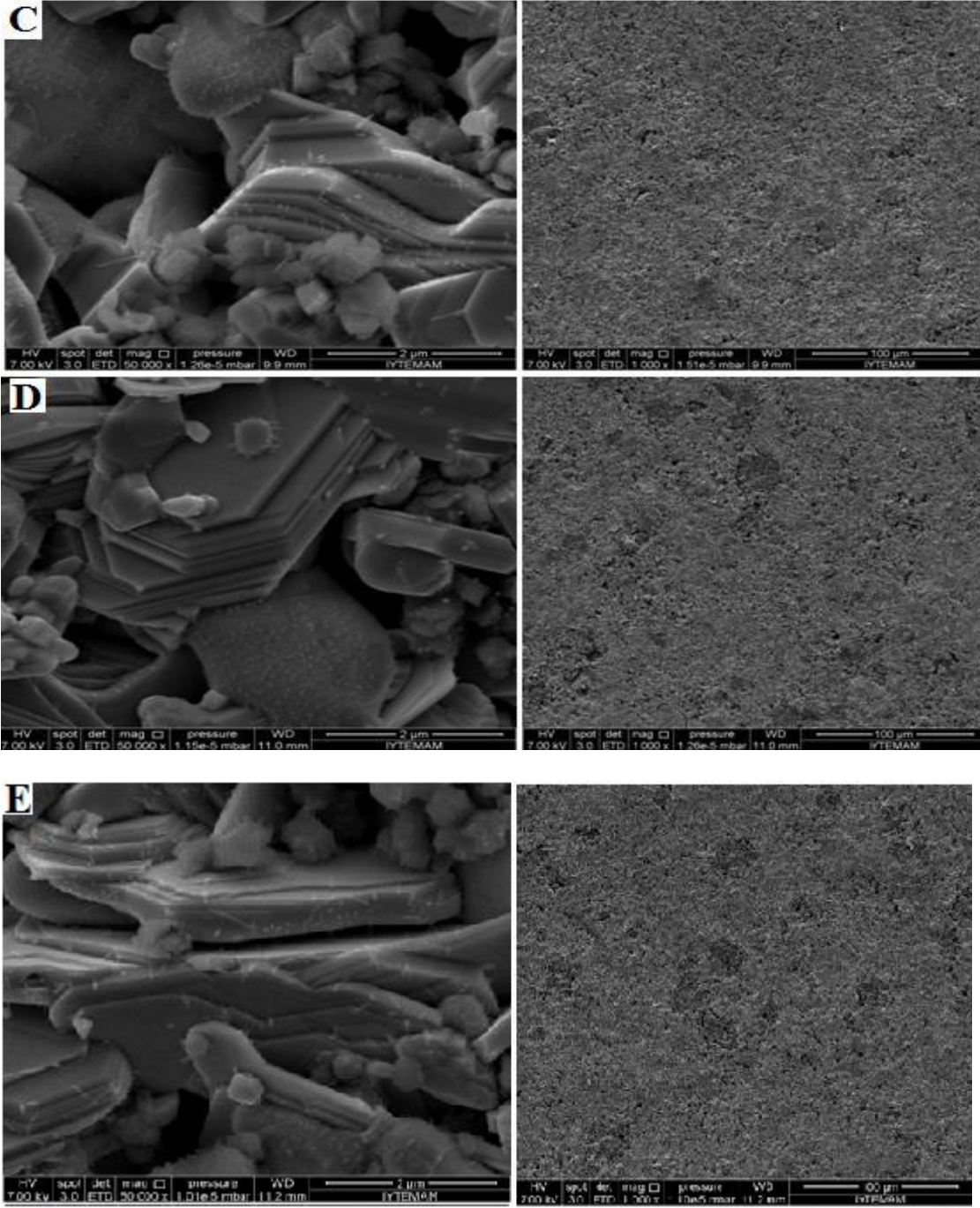
| x | A(0.00) | B(0.04) | C(0.08) | D(0.12) | E(0.16) |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Bi-2223% | 44.7 | 47.5 | 47.4 | 48.1 | 50.6 |
| Bi-2212% | 55.3 | 52.5 | 52.6 | 51.9 | 49.4 |

3.2 SEM Analizi

Seramik süperiletkenlerdeki yüksek geçiş sıcaklığı ve kritik akım yoğunluğunun en önemli nedeni tanecikli yapılarıdır. Bu nedenle tanecikler arasında güçlü bağlantıların olması önemlidir. Güçlü bağlantı; örneklerin daha az boşluklu olmasını, safsızlık fazıyla sıklığını ve taneciklerin istenilen oryantasyonunu gerektirir. Numunelerin mikroyapısal özelliklerinin analizleri için yüksek çözünürlüğe sahip taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Elektron mikroskobu görüntüleri doğrudan örneklerin dış yüzeylerinden

alınmıştır. SEM analizleri Philips XL 30S FEG model elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Bu tanecikli yapılar SEM fotoğrafları ile açıkça gözlenmektedir. Bi yerine kısmi olarak Ag-katkılanan örneklerin farklı büyötmelerle alınmış SEM mikrofotoğrafları Şekil 2’de gösterilmiştir. Seramik süperiletkenlerin en belirgin özelliği olan tanecikli (grain) yapıları, bu fotoğraflardan da açık bir şekilde görülür. SEM fotoğrafları incelendiğinde, örneklerde tüm taneciklerin rastgele yönelmiş olduğu ve tanecik sınırlarının birbirleri ile zayıf bağlar oluşturacak şekilde temas halinde oldukları görölmektedir. Bu da yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin karakteristik özelliklerinden biridir. Katkısız A örneğinde en fazla olmak üzere, SEM görüntülerini aldığımız tüm örneklerde tabakalı bir yapı olduğu fakat katkılama arttıkça homojenliğin azaldığı görölmektedir. Ayrıca büyük parçaların oluşturduğu grainlerin rastgele yöneldiği ve boşlukların varlığı görölmektedir. Katkı oranı artarken homojen yapının da bozulduğu, XRD sonuçlarından da gözlenen safsızlıkların neden olduğu küçük boyutlu kümeleşmiş yapılar görölmektedir.





Şekil 2. Farklı büyütmelerde çekilmiş SEM görüntüleri.

4. Sonuç ve Yorum

Bu incelememizde Ag-katkısının BPbSCCO sisteminin süperiletkenlik ve yapısal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bi-tabanlı malzemelerin ve bu malzemelere yapılan katkılamının, sistemin yapısal özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi için, x-ışını difraksiyon (XRD) desenleri ve SEM mikrofotograf analizleri yapılmıştır. XRD desenlerinden elde edilen genel sonuçlara göre, hazırlanan malzemelerde yüksek sıcaklık (T_c) Bi-(2223) ve alçak sıcaklık Bi-(2212) piklerinin birlikte olduğu gözlemlenmiştir. Bu fazların şiddetlerinden yararlanarak malzeme içindeki oranları

incelendiğinde ise, alçak- T_c fazının belli bir katkı oranına kadar yapıda baskın iken maksimum Ag-katkılı örneğimiz için ($x=0.16$) yüksek- T_c piklerinin baskın hale geldiği görülür. Yani katkısız A-örneği ($x=0.00$) referans alındığında yapılan Ag katkısının Bi-(2223) fazının hacim kesri üzerinde pozitif bir etki oluşturduğu söylenebilir. Ayrıca SEM mikrofotograflarından, Ag-katkısı arttıkça grain-boyutlarında önemli bir değişimin olduğu ve Ag'nin malzemede yapısal olarak da belirgin etkiler oluşturduğu söylenebilir. Analizler sonucunda, genel olarak BPSCCO'ya yapılan Ag-katkısının sistem üzerinde yüksek- T_c fazları açısından, pozitif bir etki yaratıp bu fazların oranını artırdığını söyleyebiliriz. İleride yapılabilecek çalışmalar için, BPbSCCO sisteminde yapılan Ag katkısının yüksek kritik sıcaklık gibi süperiletkenlik açısından olumlu etkiler yaratacağını artan Bi(2223) fazlarına dayanarak öngörmekteyiz.

Teşekkür ve Bilgi

Pellet hazırlamadaki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Kemal Kocabaş'a teşekkür ederiz. Bu çalışma Adım Fizik Günleri III 2014'de poster olarak sunulmuştur ve ADU-BAP 12010 nolu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Bednorz J.G., Muller K.A., 1986. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, *Zeitschrift für Physik B*, 64: 189-193.
- [2] Wu, K., Ashburn, J.R., Torng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.J., Wang, Y.Q., Chu, C.W., 1987. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, *Physics Review Letters*, 58: 908-910.
- [3] Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T., 1988. A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element, *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(2): 209-210.
- [4] Michel C., 1987. Superconductivity in Bi-Sr-Ca-Cu-O system, *Zeitschrift für Physik B. Condensed Matter*, 68: 421-423.
- [5] Maeda H., Taraka Y., 1988. Measurement of the normal state anisotropic resistivity of single crystal Bi-Sr-Ca-Cu-O, *Japanese Journal of Applied Physics*, 27: L209-L-211.
- [6] Tokano K., 1988. Properties of Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors, *Applied Physics Letters*, 53(14): 1329-1331.
- [7] Khalil S.M., 2001. Enhancement of superconducting and mechanical properties in BSCCO with Pb additions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62: 457-466.
- [8] Mahtali M., Chamekh S., 2011. Superconducting and magnetic properties of $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ ceramics doped by Pb, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 21: 351-355.
- [9] Özçelik B., Yazıcı D., 2012. Tek fazlı BSCCO süperiletken malzeme üretimi ve malzemenin fiziksel özelliklerinin araştırılması, *Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28(2), 126-136.
- [10] Bansal S., Bansal T.K., Mendritta Jha, Mendritta R.G., 1991. Effect of addition of lead on the superconductivity and structure of $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ceramics, *Physica C*, 173: 260-266.
- [11] Pandey D, Mahesh R., Singh A.K., Tiwari V.S., 1991. Preparation of nearly single phase 2223 in $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca(CO_3)_{2.2}$ precursor, *Physica C*, 184: 135-143.
- [12] Pandey D., Singh A.K., Mahesh R., Tiwari V.S., 1987. The effect of semi-wet synthesis on the formation of the 2223 phase in $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ composition, *Physica C*, 173: 476-486.

Gönül Bilgeç Akyüz e-posta: gonulbilgec@adu.edu.tr