

BPSCCO Süperiletken Malzemeler Üzerine Seryum Ekleme ve Titanyum Katkılmasının Etkisi

Berdan Özkurt¹

¹Mersin Üniversitesi, Tarsus Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Mersin.
e-posta: berdanozkurt@mersin.edu.tr

Geliş Tarihi: 07.04.2016; Kabul Tarihi: 08.06.2016

Özet

Anahtar kelimeler
“(BiPb)₂Ce_xSr₂Ca₃Cu_{4-y}Ti_yO_{12+δ}”; “XRD”;
“SEM”; “Özdirenç”;
“Manyetik histerezis döngü”.

Bu çalışmada yüksek miktarda saf Bi-2212 fazını elde etmek için örnekler 2234 faz kompozisyonundan hazırlandı. Geleneksel katı hal tepkime yöntemi ile $x = 0,05$ and $y = 0; 0,05; 0,1; 0,2$ için (BiPb)₂Ce_xSr₂Ca₃Cu_{4-y}Ti_yO_{12+δ} bileşikler üretilmiştir. Yapı üzerine Seryum ekleme ve titanyum katkılamasının etkileri elektriksel direnç, XRD desenleri ve manyetik histerezis döngü ölçümleri ile araştırıldı. Bütün örneklerin yeterli süperiletkenlik karakteristiğini içermediği anlamına gelen yarıiletken davranışı sergilediği bulundu. Bütün örneklerin geçiş sıcaklığında bir pik verdiği gözlemlendi. Buna ek olarak düşük sıcaklıklarda histerezis döngü ölçümleri, örneklerde istenilen Bi-2212 fazların oluştuğu anlamına gelen II. Tip süperiletkenlerin temel meissner etkisine sahip olduğunu göstermektedir. Histerezis döngülerinin genişliğinde azalma Ti konsantrasyonu ve artan sıcaklık ile artmaktadır.

Effect of Cerium adding and Titanium doping on the BPSCCO Superconductor Materials

Abstract

Keywords
“(BiPb)₂Ce_xSr₂Ca₃Cu_{4-y}Ti_yO_{12+δ}”; “XRD”;
“SEM”; “Resistivity”;
“Meissner”; Magnetic hysteresis loop”

In this study the samples were prepared by 2234 phase composition to achieve the high levels of pure Bi-2212 phase. It has been produced the (BiPb)₂Ce_xSr₂Ca₃Cu_{4-y}Ti_yO_{12+δ} compounds for $x = 0.05$ ve $y = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ by conventional solid state reaction method. The effects of cerium adding and Ti doping on the structure have been investigated by electrical resistance, XRD patterns and magnetic hysteresis loop measurements. XRD results clearly show that all samples show semiconducting behavior, which means not to include adequate superconducting characteristics. It has been observed all the samples give a peak at transition temperatures. In addition, the hysteresis loop measurements at low temperatures show that samples have the basic meissner effect of type II superconductors, meaning that the desired Bi-2212 phases in samples occur. The decrease at the magnitude of hysteresis loops increase with increasing temperature and Ti concentration.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte enerjiye duyulan ihtiyaç da hızlı bir şekilde artmaktadır. Enerjinin üretimi kadar üretilen enerjinin verimli kullanımında günümüzde çözülmesi gereken önemli problemler arasındadır. Barajlarda ürettiğimiz enerji evlerimize iletken kablolar ile taşınmaktadır ve bu iletimde kullanılan tellerin elektriksel dirençlerinden dolayı üretilen enerjinin önemli bir

kısmı daha kullanılmadan ısı yoluyla kaybolmaktadır. Enerji iletiminde yüksek verime ulaşma çalışmaları günümüzde halen büyük bir hızla devam etmektedir. Yüksek enerji verimliliği sağlayacak önemli malzemelerden birisi de süperiletkenlerdir.

Süperiletken malzemeler, belirli bir kritik sıcaklık altında sıfır direnç gösteren malzemelerdir. Bu

malzemeler süperiletken fazda sıfır elektriksel dirence sahip olduklarından kayıpsız elektrik akımı sağlamaktadırlar. Süperiletken malzemelerin en önemli problemleri ise; süperiletken faza ulaşmak için düşük sıcaklıklara inme zorunluluğu ve uygulanan yüksek manyetik alanlarda hızla düşen kritik akım yoğunluğu (J_c) değerleridir. Sıvı azotun kaynama sıcaklığının (77K) üzerinde geçiş sıcaklığına sahip süperiletkenlerin keşfi ile düşük sıcaklıklara inmedeki maliyet problemi nispeten çözülmüştür. Yüksek sıcaklık süperiletken ailesi içerisinde, termodinamiksel olarak en kararlı fazlara sahip olması, toksik element içermemesinden dolayı insan sağlığına daha az zararlı ve hazırlama maliyeti açısından en uygun malzeme Bi tabanlı BSCCO süperiletkenlerdir. Maeda ve arkadaşları tarafından Bi-tabanlı $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ ($n = 1, 2, 3$) süperiletkenlerin keşfedilmesinden buyana yapılan çalışmaların temel amacı, düşük J_c değerlerine sebep olan zayıf bağlı süperiletken taneleri geliştirmek ve manyetik alan taşıma kapasitelerini (H_c) arttırmak içindi. Sıfır elektriksel direnç ve meissner etkisi geleneksel II. Tip süperiletkenlerin en temel özellikleridir. II. Tip süperiletkenlerde Bi-2223 fazı, Bi-2212 fazından daha yüksek kritik sıcaklığa (T_c) ve kritik akım yoğunluğuna (J_c) sahiptir. Ancak termodinamiksel olarak Bi-2212 fazı daha karardır. Böylece, birçok çalışma Bi-2212 süperiletkenlerin elektriksel ve yapısal özelliklerini anlamak için gerçekleştirildi. Bu çalışmalar göstermiştir ki, Nb, B, Cd, Sn, Ag, Pb gibi birçok element ile katkılanıldığı zaman Bi tabanlı süperiletkenler daha yüksek J_c ve H_c kapasitelerine ulaşabilmektedir [2-13]. Son zamanlarda, yüksek süperiletkenlik fazlarını elde etmek için BPSCCO süperiletkenleri üzerine ikili katkılanmalar yapılmaya başlandı [14-15]. Yapılan bu çalışmalar açıkça göstermiştir ki, BSCCO sistemi içerisine ana yapısından farklı elementlerin eklenmesi BSCCO sisteminin süperiletkenlik özelliklerini geliştirebildiği gibi bazıları da yüksek T_c süperiletkenlik fazlarını bozarak malzemenin yarı iletken özellik göstermesine sebep olmuştur. Bu sonuçlar göstermektedir ki; BSCCO sistemine yapılacak katkılanma elementinin seçilmesi kadar katkılanma miktarının belirlenmesi de oldukça

önemlidir. BSCCO süperiletkenler Bi, Sr, Ca ve Cu gibi bir çok katyon içermektedir. Bu sisteme yapılan farklı element katkılanmalar ile istenilen fazların özelliklerinin geliştirilmesi kadar istenmeyen ikincil fazların oluşması (süperiletken olmayan) da mümkün olmaktadır. Böylece yüksek miktarda istenilen fazları sentezlemek oldukça zordur. Diğer bir taraftan, Bi tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenler Cu-O düzlemlerde yük taşıyıcılarına oldukça duyarlıdır. Daha iyi elektriksel iletimi sağlayan yük taşıyıcılarının sayısının arttırabilmeleri sebebiyle Cu-O sitelere katkılanma yapmak oldukça önemlidir. Bu nedenlerden dolayı, bu çalışmada Cu-O sitelere yüksek valans değerleri ile Titanyum katkılanırken yapı içerisine seryum (Ce) eklendi.

Sunulan çalışma; BPSCCO yapısı içerisinde Cu siteleri için Titanyum katkılanırken, Seryumun arayer olarak eklemenin etkisini incelemek ile ilgilidir. Örneklerin fiziksel özellikleri X-ray toz kırınım (XRD), elektriksel direnç ve manyetik ölçümler ile araştırıldı.

2. Materyal ve Metot

$Bi_{1.7}Pb_{0.3}Ce_xSr_2Ca_3Cu_{4-y}Ti_yO_{12+\delta}$ ($x = 0,05$ ve $y = 0,0; 0,05; 0,1$ ve $0,2$) süperiletkenler, Bi_2O_3 , PbO , CeO_2 , $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO ve TiO_2 tozların uygun miktarlarından hazırlandı. Yüksek miktarda Bi-2212 fazına ulaşmak için, başlangıç kompozisyonu olarak Bi-2234 fazının yapısı seçildi [16]. Homojen bir malzeme hazırlamak için önce örnekler el havanında iyi bir şekilde karıştırıldı. Karıştırılan tozlar, RETSCH marka öğütücüde 1 saat boyunca öğütüldü ve 12 saat boyunca 750 °C'de hava ortamında kalsine edildi. Kalsine aşamasından sonra, karıştırılan tozlar 2 saat boyunca tekrar öğütüldü ve 12 saat boyunca 800 °C'de hava ortamında kalsine edildi. Daha sonra elde edilen tozlar 5 ton basınç uygulanarak 13 mm çapında tablet halinde preslendi. Son olarak hazırlanan malzemelerde yüksek oranda Bi-2212 fazına ulaşmak için 140 saat boyunca 850 °C'de sinterlendi.

$x = 0,05$ ve $y = 0,0; 0,05; 0,1$ ve $0,2$ ile örnekler bundan sonra sırasıyla A, B, C ve D olarak isimlendirilecektir.

Direnç ve manyetik ölçümleri kapalı döngü He sistemi içerisinde yaklaşık olarak 2 K sıcaklıklarına inebilen PPMS ile gerçekleştirildi. Örneklerdeki mevcut fazları incelemek için X-ray toz saçılma analizleri, 2 derece/dk sabit bir tarama hızında Rigaku Ultima IV X-Ray Diffractometresi kullanımı ile gerçekleştirildi. Örgü parametreleri ise, 6.0 veritabanlı ICDD sürümlü 1.6.01 PDXL yazılım versiyonu ile otomatik olarak hesaplandı.

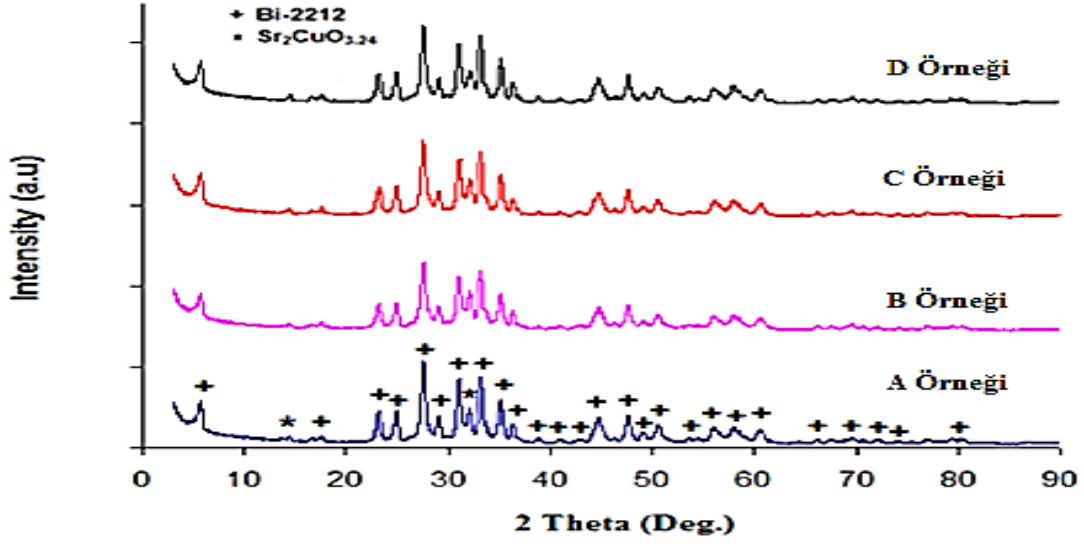
3. Bulgular

Şekil 1 bütün örnekler için toz XRD desenlerini göstermektedir. Bütün örneklerde Bi-2212 fazı mevcutken, istenmeyen safsızlık fazı da oluşmuştur. Ti miktarının artması ile süperiletken olmayan fazların yapısında ve miktarında önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Diğer taraftan, otomatik olarak elde edilen örgü parametreleri A, B, C ve D örnekleri için sırasıyla $a = 5,384 \text{ \AA}$, $b = 5,397 \text{ \AA}$, $c = 30,703 \text{ \AA}$; $a = 5,378 \text{ \AA}$, $b = 5,4 \text{ \AA}$, $c = 30,608 \text{ \AA}$; $a = 5,394 \text{ \AA}$, $b = 5,399 \text{ \AA}$, $c = 30,683 \text{ \AA}$; $a = 5,403 \text{ \AA}$, $b = 5,392 \text{ \AA}$, $c = 30,774 \text{ \AA}$ olarak belirlendi. Ti miktarında artış ile örneklerin örgü parametrelerinde önemli bir değişme görülmezken, tüm sonuçlar istenilen Bi-2212 fazının kristal parametrelerine uygundur.

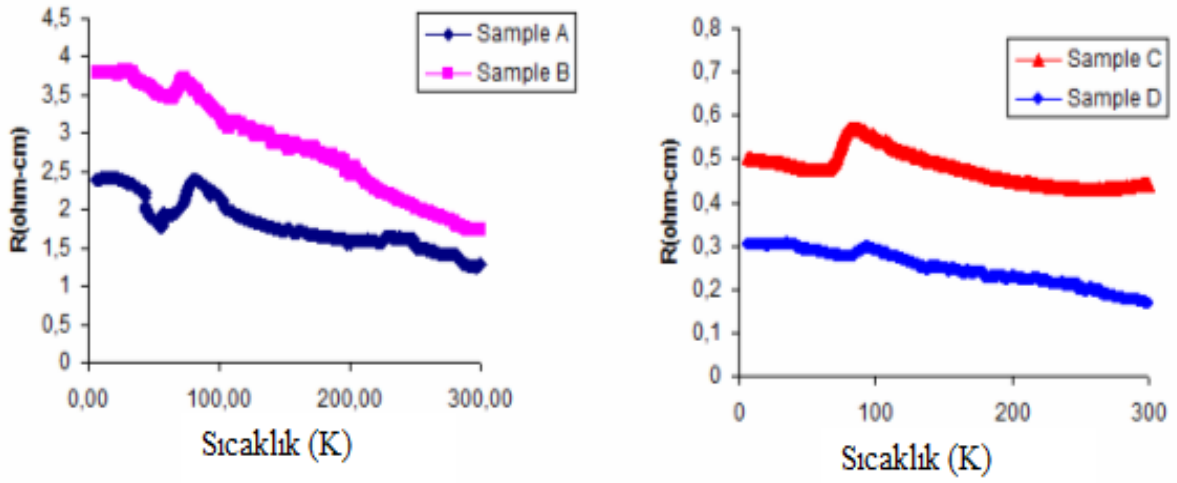
Şekil 2 bütün örnekler için sıcaklığa (T) karşı direnç (R) eğrilerini göstermektedir. Bütün örnekler 70-90 K arasında süperiletkenliğe geçiş bölgesinde, faz değişimi anlamına gelen bir pik göstermiş, fakat süperiletkenlik geçiş tamamlanmamış ve tüm örnekler yarıiletken davranışı göstermiştir. Süperiletkenlik durumuna ulaşmak için elektron fonon etkileşimleri kuvvetli olmak zorundadır. Diğer taraftan XRD ölçümleri tüm örneklerde istenen Bi-2212 süperiletkenlik fazların oluştuğunu göstermektedir. Böylece örnekler direnç ölçümlerinde görüldüğü gibi süperiletkenlik davranış sergilememesinin sebebi Cu-O düzlemlerinde yeterli hole miktarının oluşmaması olabilir. İyi bilinmektedir ki, süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları CuO₂ düzlemlerindeki hole sayılarına

yakından bağlıdır. Sonuç olarak, sadece C ve D örnekleri direnç grafiklerinde düşük direnç değerleri ile daha iyi bir süperiletken benzeri davranış sergilemesine rağmen hiçbir numune süperiletkenliğin sıfır direnç özelliğine ulaşmamıştır.

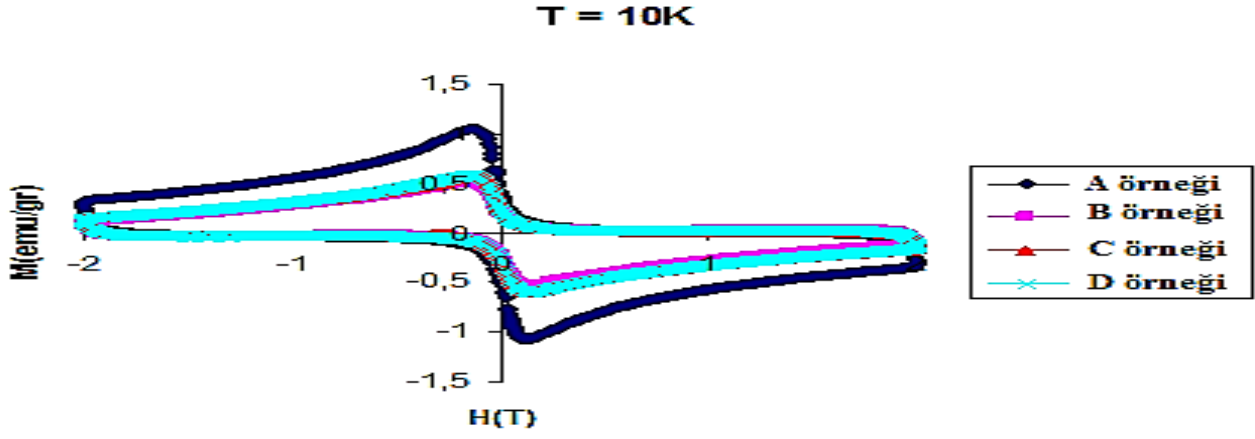
Örneklerde süperiletken Bi-2212 fazlarının oluşumunun önemli bir kanıtı da M-H eğrilerinde ki davranışı incelemektir. Bütün örnekler için M-H histerezis döngüleri sırasıyla Şekil 3, 4, 5 ve 6'da gösterilmektedir. Bütün M-H histerezis döngüleri sıfır manyetik alanda örneklerin soğutulmasından sonra elde edildi ve 10, 20, 40 ve 80 K'de $\pm 2T$ alan arasında ölçüldü. Histerezis döngülerinin genel davranışı, örneklerin manyetik davranış katkılamanın seviyesine ve artan sıcaklığa son derece bağımlı olduğunu göstermektedir. Katkılama miktarının artarken, manyetizasyonun genişliği azalmaktadır. Ancak örnekler hala Meissner etkisini sergilemektedir. Bu davranış uygulanan manyetik alan, kritik manyetik alanı aşana kadar manyetik alanı dışladığını ve tamamen diyamanyetik davranış sergilediğini göstermektedir. Yazıcı ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada [14], BSCCO sistemine Vanadium-Titanium ikili katkılama yapılmış ve bazı örneklerin süperiletken davranış gösterirken, belirli bir katkı konsantrasyonundan sonra yapının tamamen yarıiletken olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmada en önemli olay elektriksel olarak örnekler yarıiletken davranış gösterse bile, Bi-2212 fazını içermelerinden dolayı geniş histerezis döngüye sahip olmalarıdır. Diğer taraftan, Şekil 6 bütün örneklerin histerezis alanının tamamen kaybolduğunu işaret eden 80 K'de paramanyetik karaktere sahip olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada örneklerin J_c değerleri histerezis döngülerinden ayrıca hesaplanabilmektedir. Ancak Ti miktarının artması ile örneklerin daha dar histerezis döngüleri diğer çalışmalarda görüldüğü gibi daha düşük J_c değerleri verecektir [17,18].



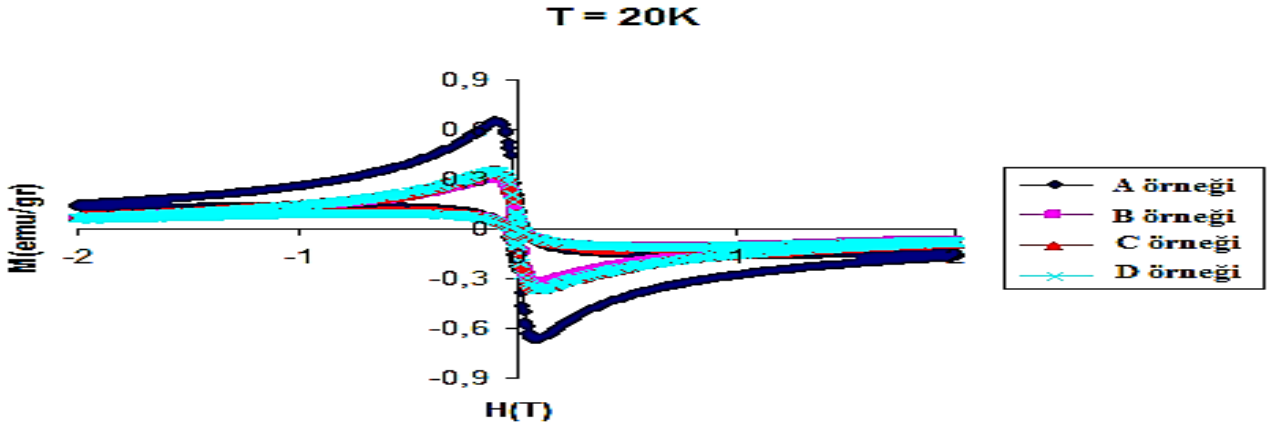
Şekil 1. A, B, C ve D örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri



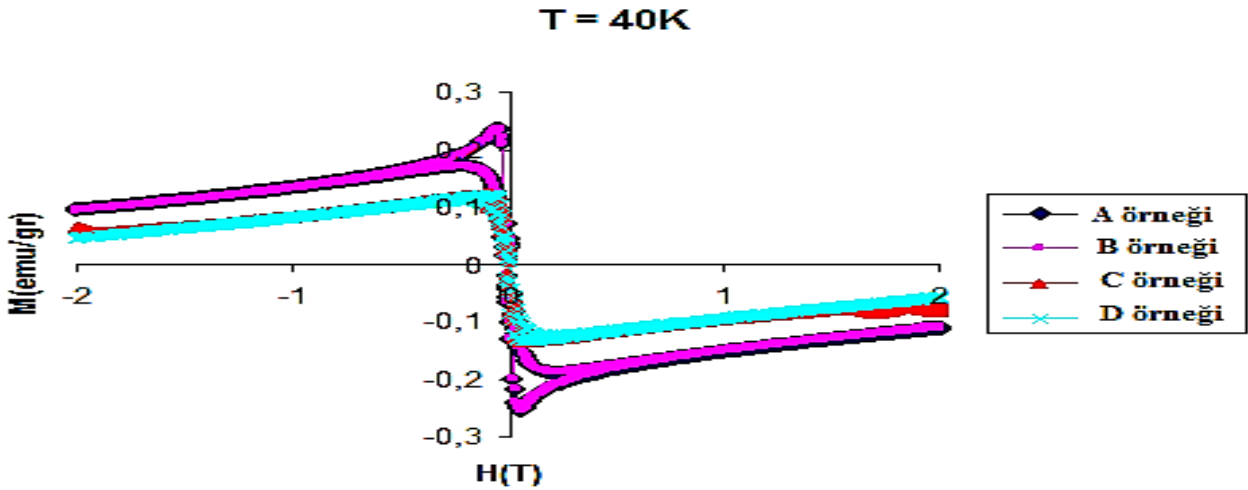
Şekil 2. Bütün örneklere ait R-T grafiği



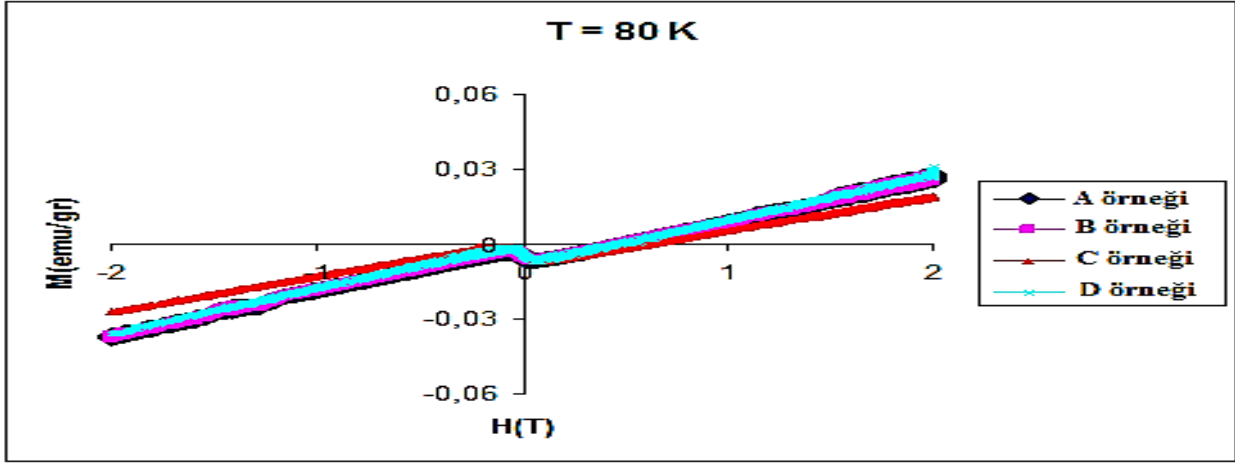
Şekil 3. 10 K sıcaklıkta $\pm 2T$ alan arasında manyetik histerezis ölçümü



Şekil 4. 20 K sıcaklıkta $\pm 2T$ alan arasında manyetik histerezis ölçümü



Şekil 5. 40 K sıcaklıkta $\pm 2T$ alan arasında manyetik histerezis ölçümü



Şekil 6. 80 K sıcaklıkta $\pm 2T$ alan arasında manyetik histeresis ölçümü

4. Sonuçlar

BSCCO sisteminde Ce ekleme ve Ti katkılanmasına dayalı bu çalışmada, $(BiPb)_2Ce_xSr_2Ca_3Cu_{4-y}Ti_yO_{12+6}$ başlangıç kompozisyonunda malzemeler katı hal tepkime yöntemi ile hazırlanmıştır. Örneklerin temel özellikleri XRD, Direnç ve M-H eğrileri ile incelenmiştir. XRD sonuçları, tüm örneklerde yeterli miktarda Bi-2212 süperiletkenlik fazının oluştuğunu ve artan Ti miktarının Bi-2212 fazında önemli bir değişiklik yaratmadığını göstermektedir. BSCCO sistemi içerisine yapılan katkılama ile süperiletken olmayan fazların oluşumunda mümkündür. Ancak yapılan pek çok çalışma göstermiştir ki oluşan bu safsızlık fazları, çivileme merkezi (effective pinning center) olarak davranırsa teknolojik uygulamalar için çok önemli olan yüksek J_c meydana getirebilir. Dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında, II. Tip bir süperiletkenin karışık (vortex) bölgesinde manyetik alan çizgilerin hareket etmesi korunumlu olmayan bir elektrik alan meydana getirmektedir. Elektriksel dirence sebep olan bu davranış, hareket eden manyetik alan akısının belirli yerlerde çivilenmesi ile önlenir. Eğer bu ikincil fazlar etkin çivileme merkezi olarak davranmaz ise süperiletken fazların azalmasına sebep olduğu için sistemin süperiletkenlik özelliklerini olumsuz etkileyecektir. XRD sonuçları bu özelliği yansıtacak herhangi ikincil bir fazın oluşumunu göstermiyor. Tüm örneklerde safsızlık fazı olarak sadece $Sr_2CuO_{2.34}$ bulunmuştur. Ayrıca, bu örneğin hazırlanmasında son aşama olarak 850 °C de 140 saatlik bekleme süresi seçildi. Yüksek sıcaklık fırınında uzun beklemenin avantajı etkin çivileme merkezi meydana getiren safsızlık fazlarının

oluşmasıdır [19, 20]. Ancak bu süreçte oluşan ikincil fazlar çivileme merkezi oluşturmaz ise yapının elektriksel özellikleri negatif etkilenir. Örneklerin direnç ölçümleri, tüm örneklerin yarıiletken davranışa sahip olduğunu gösterdi. Geleneksel Bi-2212 fazına ait geçiş sıcaklığında bir pik meydana gelmektedir. Ancak hiçbir örnekte sıfır direnç özelliği gerçekleşmemiştir. Bu davranış, örneklerin Cu-O düzlemlerinde süperiletkenlik den sorumlu hollerin yeterli sayıda oluşmamasından yada ölçüm hatalarından meydana gelmiş olabilir. Manyetik döngü eğrileri ile süperiletken malzemelerin özelliklerinin belirlenmesinde elektriksel direnç ölçümleri kadar önemli bilgiler vermektedir. Örneklerin M-h eğrileri, XRD sonuçları ile uyumlu olarak Bi-2212 fazının varlığını gösteren diyamanyetik davranış göstermektedir. Ayrıca, M-h eğrisinde bir manyetik döngünün kapladığı alan, sistemin özelliklerini bozmak için dışarıdan verilmesi gereken enerjiyi göstermektedir. Ti katkılanan tüm örneklerde magnetizasyon eğrilerinin kapladığı alan hızlı bir şekilde daralmaktadır. Bu sonuçlar, $x=0,05$ sabit miktarda Ce katkısı ve artan Ti miktarı ile BSCCO süperiletkenlerin özelliklerinin bozulduğu anlamına gelmektedir.

Teşekkür

Bütün örnekler Mersin Üniversitesi'nde MEİTAM Merkez Laboratuvarı'nda hazırlandı. Bu çalışmada yapılan ölçümler Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Araştırma merkezinde gerçekleştirildi.

Kaynaklar

1. Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi and M. Asano, T., 1988. A New High-T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element, *Japanese Journal of Applied Physics*, **27**, 209-210.
2. Sözeri, H., Ghazanfari, N. and Özkan, H., Kılıç, A., 2007. Enhancement in the high-T_c phase of BSCCO superconductors by Nb addition, *Superconductor Science and Technology*, **20**, 522-528.
3. Sotelo, A., Mora, M., Madre, M.A., Diez, J.C., Angurel, L.A. and de la Fuente, G.F. 2005. Ag distribution in thick Bi-2212 floating zone textured rods, *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 2947-2950.
4. Jiang, L., Sun, Y., Wan, X., Wang, K., Xu, G., Chen, X., Ruan, K. and Du, J., 1998. Improvement of the phase formation and superconductivity of the (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x silver-sheathed tapes with B2 O3 addition, *Physica C: Superconductivity*, **300**, 61-66.
5. Zargar Shoushtari, M. and Mousavi Ghahfarokhi, S. E. 2011. A Study of the Magnetic Properties of Bi_{1.64-x}Pb_{0.36}Cd_xSr₂Ca₂Cu₃O_y Superconductor, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **24**, 1505-1511.
6. Abou-Aly, A.I., Abdel Gawad, M.M.H., Awad, R. And G-Eldeen, I. 2011. Improving the Physical Properties of (Bi, Pb)-2223 Phase by SnO₂ Nano-particles Addition, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **24**, 2077-2084.
7. Mora, M., Sotelo, A., Amaveda, H., Madre, M.A., Diez, J.C., Angurel, L.A. and de la Fuente, G.F, 2005. Ag addition effect on laser textured Bi-2212 samples, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **44**, 199-203.
8. Şakiroğlu, S. And Kocabaş, K., 2011. The Effect of Silver Substitution Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr₂Ca_{2-x}Ag_xCu₃O_y, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **24**, 1321-1325.
9. 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.
10. Sotelo, A., Madre, M.A., Diez, J.C., Rasekh, Sh., Angurel, L.A. and Martinez, E. 2011. The influence of Pb and Ag doping on the J_c(H,T) dependence and the mechanical properties of Bi-2212 textured rods, *Superconductor Science and Technology*, **22**, 034012
11. Madre, M.A., Amaveda, H., Mora, M., Sotelo, A., Angurel, L.A. and Diez, J.C. 2011. Ag doped (Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr₂CaCu₂O_{8+δ} textured rods, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **47**, 148-152.
12. Chen, Y.L. and Stevens, R., 1992. 2223 Phase Formation in Bi(Pb)-Sr- Ca- Cu-O: II, The Role of Temperature Reaction Mechanism, *Journal of the American Ceramic Society*, **75**, 1151-1155. 5
13. Ramesh, R., Green, S., Jiang, C., Mei, Y., Rudee, M., Luo, H. and Thomas, G. 1988. Polytypoid structure of Pb-modified Bi-Ca-Sr-Cu-O superconductor, *Physical Review B*, **38**, 7070-7074.
14. Yazıcı, D., Özçelik, B., Altın, S., Yakıncı, M.E., 2011. Effect of Vanadium-Titanium Co-doping on the BPSCCO Superconductor, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **24**, 217-222.
15. Morsy M. A. S., Hosny A. E., Khaled M. E., 2003. Terbium-neodymium co-doping in Bi sites on the BPSCCO bismuth cuprate superconductor, *Superconductor Science and Technology*, **17**, 93-97.
16. Dorbolo, S., Ausloos, M., Bougrine, H., Robertz, B., Cloots, R., Mucha, J., Durczewski, K., J. Supercond. **12**(5), 623-629
17. Özkurt, B., 2012. Effects of Ni Substitution in Bi-2212 Superconductors, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **25**, 1775-1779.
18. Özkurt, B., 2012. The effects of yttrium substitution in Bi-2223 superconductors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **24**, 758-763.
19. Özkurt, B., Madre, M.A., Sotelo, A., Diez, J.C., 2013. Modification of physical and structural properties of Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr₂Ca_{2.2}Cu₃O_y ceramics induced by annealing, *Physica B: Condensed Matter*, **426**, 85-89.
20. Özkurt, B., Madre, M.A., Sotelo, A., Diez, J.C., 2013. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **26**, 3247-3252.