

Nitratlı Bileşikler ile Hazırlanan YBCO Seramik Süperiletken Malzemelerde Li Katkısının Elektriksel ve Yapısal Etkilerinin İncelenmesi

Investigation of the Electrical and Structural Effects of Li Dopping on YBCO Ceramic Superconducting Materials Prepared with Nitrate Compounds

Mustafa Burak Türköz¹D, Ümit Erdem ²D

¹ Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, 78050, Karabük, TÜRKİYE ² Kırıkkale Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi, 71450, Kırıkkale, TÜRKİYE

 Başvuru/Received: 24/05/2019
 Kabul / Accepted: 01/11/2019
 Çevrimiçi Basım / Published Online: 31/12/2019

 Son Versiyon/Final Version: 31/01/2020
 31/01/2020

Öz

Bu çalışmada yüksek sıcaklık seramik süperiletkenlerden olan Yittriyum Baryum Bakır Oksit (YBCO) bulk malzemede, Baryum (Ba) yerine % 0,005 ve 0,1 Lityum (Li) katkısı yapılmıştır. Üretilen katkılı malzemelerde değişimin gözlenebilmesi için, katkısız YBCO örneğiyle karşılaştırılmış ve meydana gelen elektriksel ve yapısal değişiklikler tartışılmıştır. Üretim için kullanılan malzemelerin tamamı nitratlı olarak temin edilmiştir. Elde edilen malzemelerin sıcaklığa karşı özdirenç (ρ-T), akım yoğunluğuna karşı gerilim (J-V), X-ışını kırınım desenleri (XRD) ölçümleri yapılarak grafikleri elde edilmiş ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır. Bu sonuçlara göre Li katkısının arttırılması ile kritik geçiş sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. Aynı şekilde katkı miktarının artması ile kritik akım yoğunluğunun da düştüğü gözlenmiştir. XRD sonuçlarında karakteristik pikler (013) ve (103) pikleri sola doğru kaymış ve SEM görüntülerinde tanecikler küçülmüş ve aralarındaki boşluklar artmıştır. Sonuç olarak Li katkısının süperiletkenlik özelliklerini bozduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler

"Süperiletkenlik, YBCO, J_c, T_c, XRD, SEM, Li katkısı"

Abstract

In this study, at the Yttrium Barium Copper Oxide (YBCO) bulk material, which is one of the high temperature ceramic superconductors 0.005 and 0.1 Lithium (Li) was added to instead of Barium (Ba). In order to observe the change in the doped materials produced, it is compared with the pure YBCO sample and the resulting electrical and structural changes are discussed. All materials used for production were supplied as nitrate. Obtained materials, elecrical resistivity - temperature (ρ -T), current density versus voltage (J-V), X-ray diffraction patterns (XRD) measurements were obtained and their graphs were obtained and scanning electron microscopy (SEM) images were taken. According to these results, it was observed that the critical transition temperature decreased with the increase of Li contribution. In the same way, It was observed that the critical current density decreased with the increase and also the intergranular spaces were increased in the SEM images. As a result, it is understood that Li contribution disrupts the superconductivity properties.

Key Words

"Superconductivity, YBCO, Jc, Tc, XRD, SEM, Li doped"

1. Giriş

Kamerlingh Onnes'in 1908 yılında süperiletkenlik olayını keşfinin ardından, süperiletkenlik birçok bilim adamının ilgisini çekmiştir (Onnes, 1911). Süperiletkenler genel olarak I. Tip ve II. Tip olarak ikiye ayrılmaktadır. Niobiyum (Nb) ve Vanadyum (V) gibi süperiletkenlik özelliği gösteren elementler dışındaki tüm metalik elementler I. tip süperiletkendir. Nb ve V elementleri ile süperiletkenlik özelliği gösteren tüm alaşım ve bileşikler, II. tip süperiletkenler sınıfını oluştururlar (Rose-Innes ve Rhoderick, 1978). Bununla birlikte bütün yüksek sıcaklık süperiletkenleri II. tip süperiletken sınıfına girerler. İyi bir I. tip süperiletken, H_C (kritik manyetik alan) değerine kadar tümüyle diamanyetik özellikte olup, manyetik alan çizgilerini dışarlayacaktır. H_C'den büyük bir manyetik alan değeri uygulandığında ise, süperiletkenlik durumu birdenbire ve tamamiyle ortadan kalkacaktır (Rose-Innes ve Rhoderick, 1978). İyi bir II. tip süperiletken de ise gözlenen süperiletkenlerdeki durumu benzer bir davranış sergilerler. Buna karşılık uygulanan manyetik alan değerine kadar I. tip süperiletkenlerdeki duruma benzer bir davranış sergilerler. Buna karşılık uygulanan manyetik alan H_{c1}'den daha büyük bir değere sahipse I. tip süperiletkenlerin tersine olarak süperiletkenlik özellikleri ortadan kalkmaz. Fakat uygulanan manyetik alan H_{c2} ile ifade edilen ikinci bir manyetik alan değerini aştığında süperiletken ozellik tamamen ortadan kalkacaktır (Rose-Innes ve Rhoderick, 1978). Bu çalışmada II. Tip Süperiletkenlerden olan YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO (Y123)) üzerinde inceleme yapılmıştır (Meissner, ve Ochsenfeld, 1933; Bardeen ve Cooper, 1957; Josephson, 1962; Yvon ve Francois, 1989; Alecu, 2004; Turkoz, Nezir ve Ozturk, 2013; Turkoz, Nezir ve Varilci, 2013; Turkoz, Nezir ve Terzioglu, 2012; Raymond, 2007).

Literatürde YBCO süperiletken malzemelere Li katkısıyla ilgili kısıtlı veriye ulaşılabilmektedir. Antal ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Cu bölgesine Li katkısı üst üste eritme büyütme metodu ile yapılmıştır. Bu katkılama ile numunelerin pimleme özelliklerini geliştiren ve kritik akım yoğunluğunu arttıran etkili pinleme merkezleri oluştuğu gözlenmiştir (Antal ve Volochová, 2017). Horvath ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, üst üste eritme büyütme methodu ile Cu bölgesine Li ve Ce katkılaması yapılmış ve Tc ve Jc'nin, SQUID manyetometresi kullanılarak ölçülen referans örneklemesine kıyasla değişimi incelenmiştir (Horvath ve Harnois, 2008). S.J. Manton ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Y123 tozunun içerisine %10 Y211 ve %1 LiHO katkısı eritme büyütme yöntemi ile süperiletken örnekler üretilmiş ve katkılama ile akı çivilemesi incelenmiştir (Manton ve Beduz, 1998).

Bu çalışmada ise diğer çalışmalardan farklı olarak, Ba bölgesine Li katkısı yapılmıştır. Üretilen örneklerin, kritik geçiş sıcaklığını, parçacık boyutları ile parçacıklar arasındaki boşlukların değişimi ve XRD grafiklerinden yararlanarak, Ba bölgesine yapılan Li katkısının üretilen YBCO seramiklerinin, süperiletkenlik özelliklerini nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Bununla birlikte bu çalışmada nitratlı bileşikler kullanılarak malzemelerin üretiminin gerçekleştirilmiş olması ve Li katkısının Ba bölgesine yapılmış olması bu çalışmayı diğer çalışmalardan ayıran en önemli özelliktir. Nitratlı bileşikler kullanılması kimyasalların birbirine tam olarak karışmasını sağlayarak, sonuç malzemenin daha kaliteli üretilmesine olanak sağladığı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

Üretilen süperiletken örneklerde kullanılan kimyasallar; %99,9 saflıkta Yittriyum Nitrat; $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, %99,5 saflıkta Bakır Nitrat; Cu(NO₃)₂ $\cdot 3(H_2O)$, %99 saflıkta Baryum Nitrat; Ba(NO₃)₂ ve %99,9 saflıkta Lityum Nitrat; LiNO₃ olmak üzere, süperiletken örnekler,

$Y(NO_{3})_{3} \cdot 6H_{2}O + Cu(NO_{3})_{2} \cdot 3(H_{2}O) + (1-x)Ba(NO_{3})_{2} + xLiNO_{3} \rightarrow YBa_{2}Cu_{3}O_{7} + k(N_{2}O) + b(NO_{2}) + t(NO) + 6H_{2}O$ (1)

reaksiyon denklemine uygun olarak üretilmiştir (Turkoz, Nezir ve Ozturk, 2013; Turkoz, Nezir ve Varilci, 2013; Turkoz, Nezir ve Terzioglu, 2012; Vardar ve Bowman, 2019). Hedeflenen seramik Y123 süperiletken malzemelerin üretiminde kullanılan kimyasalların birbirine tam olarak karışmasını sağlamak amacıyla nitrat içeren bileşikler kullanılmış ve YBa₂Cu₃O_{7-δ} seramik süperiletkenler elde edilmiştir (Rose-Innes ve Rhoderick, 1978; Vardar ve Bowman, 2019; Kikuchi ve Syono, 1987). Üretim aşamasında nitratlı Li, Y, Cu ve Ba bileşiklerinin çekmiş olabilecekleri muhtemel nemden kurtarılması amacıyla 10 saat 40 °C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Bu işlemin ardından hesaplanan uygun miktarlarda tartılmış ve cam beherlere konularak iyice karıştırılmıştır. Kullanılan kimyasalların nitratlı olmasından dolayı ısıl işlem sırasında zehirli gaz çıkışı olacağı için çeker ocak içerisinde 200 °C'lik ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu sıcaklık değerinde nitrat içeren kimyasallardan oluşan karışım, içeriğindeki nitrattan dolayı erimeye başlamıştır. Bir süre bu sıcaklıkta beklenince karışım tamamen erimiştir. Daha sonra sıcaklık kademeli olarak 350 °C kadar çıkarılmıştır. Tamamen eriyen karışımdan siyah gaz çıkmaya başlamıştır. Bu gazın solunmaması için çeker ocak çalıştırılmış ve oluşan bu gaz ortamdan tahliye edilmiştir. Bu aşamada malzeme içerisinde hiç gaz kalmaması için sıvı cam baget ile sürekli karıştırılmıştır. Bu şekilde sıcaklığın sıvının her tarafına eşit olarak ulaşması ve kimyasalların tamamen karısması da sağlanmıs olmaktadır. Bu asamadan sonra sıcaklık vine kademeli olarak arttırılmıs ve vaklasık 500-550 °C kimyasallar tamamen siyah bir renk alana kadar iki saat kadar bekletilmiştir. Elde edilen ürün 10 saat 800°C'de kalsinasyon islemine tabi tutulmustur. Kalsinasyon islemi, bir sonraki basamakta üretilecek tabletlerde, toz icerisinde kalan muhtemel gazların tabletlerde çökme oluşturmaması için oldukça önemlidir. Kalsinasyon aşamasından sonra elde edilen siyah toz ağat havan yardımıyla tamamen öğütülmüş ve hidrolik pres yardımıyla 5 bar basınç altında 13 mm'lik tabletler üretilmiştir. Bu tabletler 970°C sıcaklıkta Şekil.1'de görülen sürece uygun olarak sinterlenmiştir. Üretilen katkısız ve Li katkılı süperiletken tabletler dikdörtgen şeklinde kesilerek dört noktadan kontak yapılmıştır. Bu aşamada gümüş teller kullanılmıştır. Daha sonra üretilen Y123 seramik süperiletken malzemelerin karakterizasyon asamasına geçilmiştir.



Şekil 1. Hazırlanan Y123 Örneklerin Sinterleme Süreci.

3. Bulgular ve Tartişma

970 °C'de sinterlenerek üretilen örnekler Şekil 2. a)'da görülmektedir. Şekil 2. b)'de 960°C'de sinterlenen örnekte oluşan yeşil faz açıkça görülmektedir, buradan süperiletkenliğin tam olarak meydana gelmediği anlaşılmaktadır. Şekil 2. c)'de ise 980 °C'de sinterlenen örnekte meydana gelen erime görülmektedir. Bu resimlerden de anlaşılabileceği gibi en uygun sinterleme sıcaklığı 970 °C olarak kullanılması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu çalışmada üretilen katkısız ve Li katkılı örnekler 970 °C'de 10 saat sinterlenmiştir. Elde edilen katkısız x=0,005 ve x=0,01 Li katkılı örneklerin karakterizasyonlarından elde edilen sonuçlar ise şu şekildedir;



Şekil 2. a) 970° C'de üretilen YBCO örneği b) 960° C'de örnekte meydana gelen yeşil faz c) 980° C'de örnekte meydana gelen erime

Şekil 3'de katkısız ve Li katkısı yapılmış seramik süperiletken malzemelerin XRD desenleri verilmiştir. M. Kikuchi, ve arkadaşlarına göre YBCO için belirleyici piklerden olan (110) pikinin şiddetinin (013) pikinin şiddetinden daha fazla olması durumda yapı oksijen eksikliği olmayan ortorombik yapıya sahip iyi bir süperiletken olarak ifade edilmektedir, bunun zıddına (013) pikinin şiddetin (110) pikinin şiddetinden daha fazla olması durumunda yapı tetragonal olup, süperiletkenliği bozan oksijen eksikliğinden ortaya çıkmaktadır (Kikuchi ve Syono, 1987). Şekil 3.'de gösterilen XRD grafiğindeki örneklerin hepsinde (110) pikinin şiddetinden daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durumda süperiletkenlerin kristal yapılarının ortorombik olduğu söylenebilir, yani malzemelerin hepsi süperiletken özelliktedir. Ayrıca malzemelerde oksijen eksikliği bulunmadığı da söylenebilir. Buradan da seramik Y123 süperiletkenlerinin başarılı bir şekilde elde edildiği anlaşılmaktadır.



Şekil 3. Katkısıs, x=0,1 ve 0,005 Li katkılı örneklerin XRD sonuçları

(110) ve (013) piklerinin katkı oranındaki değişime göre durumları Şekil 4'de daha açık bir şekilde görülmektedir. Buradan Li katkısının artmasıyla (110) ve (013) piklerinin sola doğru kaymaya başladığı anlaşılmaktadır. Bu kaymanın sebebinin, Li miktarının artmasıyla kübik yapının hacminde meydana gelen küçülme ve Şekil 3.6'da görülen SEM görüntülerindeki parçacık boyutlarının azalması ve buna bağlı olarak da süperiletkenlikteki mükemmel iletimden sorumlu olan parçacıklar arasındaki temasın azalması olarak yorumlanmıştır. x=0,1 Li katkılı XRD grafiğinde görülen (111) piki diğer piklerden farklı olarak YBCO'nun karakteristik piklerinden olmayıp, safsızlıklarında etkisi ile Li katkısından kaynaklanan LLZO (Li₇La₃Zr₂O₁₂) piki olduğu düşünülmektedir (Vardar ve Bowman, 2019). Katkısız YBCO örneğinde Li'ye ait pikin olmaması fakat bununla birlikte Li katkısının artmasıyla, Li'ye ait pikin ortaya çıkmaya başlaması Li katkısının başarılı bir şekilde yapıldığının göstergesi olarak kabul edilebilir.

| | Ör | rgü Parametreleri | | | |
|----------------------------|-------|-------------------|-------|---------------------|-----------------------------------|
| Li Katkı Miktarı (%) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | V_x - $V_{\theta}({\rm \AA}^3)$ |
| 0 | 3,81 | 3,88 | 11,65 | 172,40 | - |
| 0,005 | 3,81 | 3,86 | 11,34 | 166,77 | 5,63 |
| 0,1 | 3,80 | 3,84 | 11,27 | 164,45 | 7,95 |

Tablo 3. Örgü parametreleri

Eğer iyonik yarıçapı küçük olan bir elementle iyonik yarıçapı büyük olan bir element birim hücrede yer değiştirirse ve bu element birim hücrenin uzay boşluğunda yer alıyorsa; *c* örgü parametresinin küçüleceği söylenebilir. Buna göre Ba elementinin iyonik yarıçapının 1.35 Å ve Li elementinin iyonik yarıçapının ise 0,76 Å olmasından dolayı *c* örgü parametresinin azalacağı

rahatlıkla söylenebilir (Kikuchi ve Syono, 1987). Tablo 3'de bu durum açıkça görülmektedir. Li atomunun iyonik yarıçapı, Ba atomunun iyonik yarıçapından daha az olmasından dolayı özellikle c örgü parametresinde azalma olmuş ve buna bağlı olarak da kristal yapı hacminde Tablo 3'de belirtilen azalmalar meydana gelmiştir.



Sekil 4. x=0,1 ve 0,005 Li katkılı ve katkısız örneklerin 32–34° aralığındaki XRD grafikleri



Şekil 5. x=0,1 ve 0,005 Li katkılı ve katkısız örneklerin kritik akım yoğunluğu grafikleri

Örneklerin Şekil 5'de verilen V-J_C grafiklerine bakıldığında, katkısız örneğin yaklaşık 55A/cm² kritik akım yoğunluğuna sahip olduğu, 0,005 Li katkısı ile Jc'nin biraz düşerek yaklaşık 53 A/cm² değeri aldığını ve 0,1 Li katkısıyla birlikte kritik akım yoğunluğunun bariz bir düşme ile 7 A/cm² değerini aldığı görülmektedir. Bu düşmenin Şekil 3.6'da görülen ve Li katkısının artması ile küçülen parçacık boyutları ve artan parçacıklar arasındaki boşluklardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Kikuchi ve Syono, 1987).



Şekil 6. x=0,1 ve 0,005 Li katkılı ve katkısız örneklerin p-T grafikleri

Örneklerin Şekil 6'da verilen Özdirenç - Sıcaklık grafiklerinden, katkısız örneğin kritik geçiş sıcaklığının yaklaşık Tc= 93 K olduğu ve 0,005 Li katkısıyla diğer ölçümlerdeki sonuçları destekler nitelikte Tc'nin bir miktar düşerek 92 K'in hemen altına azaldığı ve 0.1 Li katkısı ile Tc'nin 85 K kadar düştüğü görülmektedir. Kritik sıcaklığın, örgüdeki oksijen miktarıyla oldukça ilişkili olduğu ve nötron kırınımı çalışmalarından, oksijen boşluklarının düzenlenmesi ile YBa₂Cu₃O_{7-δ} süperiletken malzemenin maksimum kritik sıcaklığa ulaşılabileceği anlaşıldı (Hughes, 1988). Buradaki düşüşün ise Li katkısının artması ile Şekil 7'deki SEM görüntülerindeki parçacık boyutlarındaki azalma ve parçacıklar arasındaki boşlukların artmasına bağlı olarak iletimin azalması yani kritik geçiş sıcaklığının gitgide azalması olarak yorumlanabilir

Sonuçta tüm grafikler de Li katkısı artışı ile gözlenen iletkenlik özelliklerinin düşüşünün yegâne sebebinin parçacıklar arasındaki iletimin azalmasına sebep olan, parçacık boyutlarının azalması ve parçacıklar arasındaki boşlukların artması olarak yorumlamak yerinde olacaktır.



Şekil 7. a) Katkısız YBCO örneğinin SEM görüntüsü, b) 0,005 Li Katkılı Örneğin SEM Görüntsü, c) x=0,1 Li katkılı Örneğinin SEM Görüntüsü.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, 970 °C'de 10 saat süreyle sinterlenen katkısız, x=0,005 ve x=0,1 Li katkılı Y123 süperiletken örneklerinin XRD, E-Jc, ρ-T ve SEM sonuçları incelenmiştir. Bu sonuçlara göre katkı oranın artması ile (110) ve (013) piklerinin sola doğru kaydığı görülmektedir. Yine, Li katkısındaki artış ile kritik akım yoğunluğunun bariz bir şekilde düştüğü, bunun da süperiletkenliğin bozulduğu anlamına geldiği söylenebilir. Aynı şekilde, Li katkısının arttırılması kritik geçiş sıcaklığını da düşürmüştür. Tüm bu sonuçlar süperiletkenlik özelliğinin bozulduğunu doğrular niteliktedir. SEM görüntülerine bakıldığında ise Li katkısının artması ile parçacıkların küçülüp, parçacıklar aralarındaki boşlukların ise arttığı görülmektedir. Bu durum iletimde rol oynayan parçacıklar arasındaki temasın mekaniksel olarak azalması şeklinde de değerlendirilebilir. Tüm bu sonuçların ışığında Y123 süperiletkeninde Ba yerine Li katkısı yapıldığında süperiletkenlik özelliklerinin belirgin bir şekilde azaldığı söylenebilir.

Referanslar

Alecu G. (2004). Romanion Reports of Physics, 56, 404-12.

Antal, V., Volochová, D., Kavecanský, V., Kovác, J., Diko, P. (2017). Influence of annealing in oxygen and argon on the superconducting properties of Li-doped YBCO single-grain bulks, Physica C: Superconductivity and its Applications, 541, 22–29

Bardeen, J., Cooper, L.N. and Schrieffer (1957). J. R., Phys. Rev. Lett. 108, 1175-204.

Horvath, D., Harnois, C., Noudem, J.G. (2008). Li and Ce doping of melt-textured YBCO: Improved *j*c at medium fields, Materials Science and Engineering B, 151, 36–39.

Hughes, D.D. (1988). Meterials Matter 4, 741–45.

Josephson, B.D. (1962). Phys. Letters 1, 251-53.

Kikuchi, M., Syono, Y., Tokiwa, A., Oh-ishi, K., Arai, H., Hiraga, K, Kobayashi, N., Sasaoka, T., Muto, Y. (1987). Thermal and X-ray analyses of high temperature superconductor YBa₂Cu₃O_{6.74}, Japanese Journal of Applied Physics 26, 1066–69,

Manton, S.J., Beduz, C., Yang, Y., Deligiannis, K., deGroot, P.A.J. (1998). Enhanced flux pinning in lithium doped melt grown YBCO by low fluency neutron irradiation, Materials Science and Engineering 853, 152-84.

Meissner, W. and Ochsenfeld, R. (1933). Naturwisschaften, 21, 787-88.

Onnes, H.K. (1911). The resistance of pure mercury at helium temperature, Leiden Community No. 120b, 122b, 124c,.

Raymond A., Serway, (2007). John W. Jewett, Serway Physics, Third Edition USA Chicago 1305.

Rose-Innes, A.C., Rhoderick, E.H. (1978). Introduction to Superconductivity Second Edition, Oxford Pergamon Press, Chapter: 21 (2), 19.

Turkoz, M. B., Nezir, S., Ozturk, O., Asikuzun, E., Yildirim, G., Terzioglu, C. and Varilci, A. (2013). Experimental and Theoretical Approaches on Mechanical Evaluation of Y123 system by Lu addition, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 24 (7), 2414-21.

Turkoz, M. B., Nezir, S., Varilci, A., Yildirim, G., Akdogan, M., Terzioglu, C. (2013). Experimental and Theoretical Approaches on Magnetoresistivity of Lu-Doped Y-123 Superconducting Ceramics, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 24 (3), 1536–45.

Turkoz, M. B., Nezir, S., Terzioglu, C., Varilci, A., Yildirim, G., (2012). Investigation of Lu Effect on YBa₂Cu₃O_{7-δ} Superconducting Compounds, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 23 (11), 1965-70.

Vardar, G., Bowman, W. J., Lu, Q., Wang, J., Chater, R. J., Aguadero, A., Seibert, R., Terry, J., Hunt, A., Waluyo, I., Fong, D.D., Jarry, Angelique, Crumlin, E. J., Hellstrom, S.L., Chiang Y.M., and Yildiz, B. (2019). Structure, Chemistry, and Charge Transfer Resistance of the Interface between Li7La3Zr2O12 Electrolyte and LiCoO2 Cathode, Chemistry of materials, DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b01713.

Yvon K., Francois M. (1989). Crystal Structures Of High-Tc Oxides, Z.Phys. B-Condansed Matter, 76, 413–44.