

## Sb ve Ag'nin Birlikte Katkılanmasının (Bi, Pb)–2223 Sistemler Üzerine Yapısal ve Manyetik etkileri

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 26.09.2023

Kabul/Accepted: 11.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Structural and Magnetic Effects of Sb and Ag Co-Substitution on (Bi, Pb) – 2223 Systems

Gönül BİLGEÇ AKYÜZ<sup>1\*</sup>, Filiz AKSOY<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fizik Bölümü, Aydın, Turkey

<sup>2</sup>Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Aydın, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Bu çalışmada, kurşun katkılı Bizmut-tabanlı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin ((Bi, Pb) – 2223) Pb bölgesine Sb ve Cu bölgesine Ag'nin belirlenen bazı değerleri için yapılan kısmi yer değiştirmelerin yapısal ve manyetik etkileri araştırılmıştır. Katı-Hal Reaksiyon yöntemi ile hazırlanan  $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Sb_xSr_2Ca_2Cu_{3-x}Ag_xO_y$  formundaki yüksek sıcaklık süperiletken bileşiminde, Sb-Ag katkılanmaları  $x=0.00-0.20$  aralığındaki beş farklı değer için yapılmıştır. Bu malzemelerin, XRD, SEM, EDAX ve M-T analiz sonuçları değerlendirilerek; katkılanan Sb ve Ag elementlerinin, süperiletken malzeme içinde yer değiştirme işleminin yapıldığı bölgenin ve yer değiştirme miktarlarının (x), süperiletken yapıya etkisi incelenmiştir. Ayrıca bu analizler kullanılarak, malzemelerin örgü parametreleri, kristal yapılarının çeşidi, yüksek ve düşük sıcaklık fazlarının oranı, tanecik boyutları ve kritik sıcaklığa etkisi belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, yapılan bu yer değiştirme işleminin, numunelerin kritik sıcaklıkları, süperiletkenlik fazları, malzemeyi oluşturan taneciklerin yapısı, bağlanabilirliği ve boyutları üzerinde önemli etkiler oluşturduğu gözlenmiştir.

#### Abstract

In this study, structural and magnetic effects of partial substitutions of Sb and Ag for some determined ratios for Pb and Cu sites, respectively, in lead-doped Bismuth-based High Temperature Superconductors ((Bi, Pb) – 2223) have been investigated. Sb-Ag co-doping has been done for five different values in the range of  $x=0.00-0.20$  in the high temperature superconducting composition in the form of  $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Sb_xSr_2Ca_2Cu_{3-x}Ag_xO_y$  prepared by Solid-State Reaction method. By evaluating the XRD, SEM, EDAX and M-T analysis results of these materials; the effect of doping element Sb and Ag, the substituted region in the crystal lattice and the amount of substitution (x) on the superconducting structure have been studied. In addition, using these analyzes, the lattice parameters of the materials, the type of crystal structures, the ratio of high and low temperature phases, particle sizes and the influence on the critical temperature have been determined. When the obtained results are examined, it is observed that this co-doping process has significant effects on the critical temperatures, superconductivity phases of samples and the structure, connectivity and the size of the particles that composed of the material.

**Anahtar Kelimeler:** Sb-Ag ilavesi; SEM; XRD; M-T; (Bi, Pb) – 2223

**Keywords:** Sb-Ag Co-Substitution; SEM; XRD; M-T; (Bi, Pb)-2223

#### 1. Giriş

Mükemmel diyamanyetik ve sıfır direnç özellikleri ile Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri (HTS) (Bednorz ve Muller 1986), kısa devre, aşırı yüklenme, gerilim çökmesi ve enerji kayıpları gibi problemleri en aza indirebilme kapasitesine sahip malzemelerdir. Bu malzemelerin güç sistemlerindeki uygulamaları ile oluşturulan sistemlerin daha güvenli ve verimli çalışmasını sağlamak ve aygıt yapımında kullanılan parçaların kütlelerini azaltmak, boyutunu minimize etmek ve yeni teknolojilere doğru ilerlemek için yoğun bir şekilde süperiletken malzeme araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmaktadır (Agnihotry vd. 1991, Agnihotry vd. 1994). Elektrik enerjisinin günlük hayatımızın vazgeçilmezi olması, güç

sistemlerinin analiz ve tasarımlarının önemini daha da artırmaktadır. Özellikle MR cihazlarında, kütle spektrometrelerinde ve parçacık hızlandırıcılarındaki mıknatıslarda kullanılan ve bilinen en güçlü elektromıknatıslar olan süperiletken mıknatısların kullanıldığı bu uygulamalarının yanında; kuantum girişim cihazları (SQUID), manyetik levitasyonun kullanıldığı ulaşım araçları (MAGLEV Treni), açık deniz rüzgâr jeneratör teknolojileri ve manyetik soğutucular gibi günümüz teknolojisinde de sıkça yararlanılmaktadır (In.Kay.-1). HTS'nin sağladığı maliyet ve boyut avantajı ile önemli bazı başka ticari alanlarda da süperiletkenler kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin son yıllarda oldukça popüler bir konuma gelen yenilenebilir enerji

kaynaklarından biri olan rüzgâr tribünlerinin süperiletken malzemelerden yapılması önemli bir maliyet avantajı sağlamaktadır. (Bergen vd. 2019)

Şimdiye kadar bulunan süperiletkenlerin henüz hiçbirinin evlerimizde ve günlük yaşantımızda kullanılamamasının temel sebebi, süperiletkenliğe geçiş sıcaklıklarının oda sıcaklığına göre çok düşük olmasıdır. Bu malzemelerin istenilen özelliklerini geliştirme amacı ile yapılan araştırmalara katkı sağlayacağı düşünülen bu çalışmada, 1988 yılında Maeda ve grubu tarafından bulunan (Maeda vd. 1988) ve yüksek kritik sıcaklık ( $T_c \sim 110$  K) değerine sahip BiSrCaCuO (BSCCO) malzemeleri incelenmiştir. Bu malzemeler farklı kritik sıcaklık değerine sahip olan farklı fazlar içermektedir. Bu fazların genel formülasyonu  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$  şeklindedir. Burada n, perovskite yapıdaki  $CuO_2$  düzlemlerinin sayısını ifade eder ki, bu sayı değiştikçe farklı bir kritik sıcaklığa sahip yeni bir süperiletken malzemenin oluşması anlamına gelir. Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı her faz için farklılık gösterir, mesela n=3 için en yüksek süperiletkenlik geçiş sıcaklığı elde edilmektedir ( $T_c=110$  K). Bugüne kadar üretilen malzemelerde genellikle tek başına bu fazı (Bi-2223) içeren malzemeyi sentezlemek mümkün olamamış ve üretilen malzemelerin 2223 fazıyla birlikte, büyük oranda n=1 değerine karşılık gelen Bi-2212 fazının da oluştuğu gözlenmiştir (Kırat vd. 2016, Kızılaslan vd. 2015, Koralay H. 2007, Shengnan et al. 2017) Bu durum, nispeten daha yüksek kritik sıcaklık değerine sahip Bi-2223 fazına sahip örneklerin sentezlenmesi yönünde çalışmaları da başlatmıştır. Bu malzemeler, diğer HTS'lerinden daha esnek olduklarından dolayı süperiletken miktatsız üretimi, tel ve ince film gibi teknolojik uygulamalarda daha sık kullanılmaktadır.

Mevcut yapıdaki yüksek sıcaklık fazlarının oranını arttırmak için yapılan bir başka çalışmada, stokiyometrideki bizmut (Bi) elementi belirli bir oranda azaltılmış, yerine kurşun eklenerek ( $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ ) yüksek sıcaklık fazı (Bi-2223) önemli ölçüde artırılmıştır (Togano vd. 1988). Gözlenen bu pozitif etki araştırmacıları, Pb'nin optimum değerinin bulunmasına yönelik çalışmalara yönlendirmiş ve BSCCO sisteminde yüksek sıcaklık fazlarının artması için yapılabilecek en iyi Pb-katkılama oranının  $x=0.3-0.4$  olduğu netleştirilmiştir (Khalil 2001, Mahtali vd. 2011). Pb için belirlenmiş optimum katkılama değeri ve katkılama bölgesine yönelik yapılan araştırmalara benzer olarak, BSCCO-malzemelerin süperiletkenlik özelliklerini geliştirmek ve günümüz teknolojisinde rahat bir şekilde kullanabilmek için farklı birçok element ile katkılama çalışmaları yapılmıştır. Gümüş (Ag) katkılanmasının HTS'ye, özellikle de BSCCO-sisteminde yarattığı pozitif katkılar yapılan birçok

çalışmada gözlenmiş (Matsushita vd. 1994, Yufang vd. 1990, Boussoufa vd. 2009, Uzunoğlu vd. 2014) ve genellikle çalışmalar optimum süperiletkenlik değerleri elde etmek için yapılmıştır (Bolat vd. 1998, Sanchez vd. 2000). Örneğin, Man ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, saf Bi-2223 polikristaline %5-ağırlık oranı ile  $Ag_2O$  katkılamasının malzemenin, kritik sıcaklık ve kritik akım yoğunluğu gibi önemli parametreleri üzerinde pozitif katkılar oluşturduğu bulunmuştur (Man vd. 2019). Antimon (Sb) katkılaması ile ilgili yapılan çalışmalarda da, (Pb+Sb)-katkılı BSCCO sistemlerinde  $T_{c0}=111$  K ve  $T_{c,onset}=140$  K gibi yüksek kritik sıcaklık değerleri elde edilmiştir (Agnihotry vd. 1991). (Pb+Sb)-katkılı sistemlerin, malzemenin oksijen içeriğini kontrol altına aldığı ve böylece süperiletkenlik özelliklerinin kontrolünde anahtar rol oynadığı düşüncesi ortaya çıkmıştır (Agnihotry vd. 1994). Bu çalışmada, literatürden yapılmış çalışmalarını da göz önünde bulundurularak, Pb ve Cu bölgesine aynı anda ve sırasıyla yapılacak Sb ve Ag katkılamasının malzemenin genel yapısında ve süperiletkenlik özellikleri üzerinde oluşturacağı etkileri ve yol açacağı sonuçlar araştırılmıştır. Elde edilecek bulguların ilgili literatüre ve BSCCO esaslı süperiletken malzemelerin potansiyel uygulama alanlarına olumlu katkılar sunabileceği düşünülmektedir.

## 2. Materyal ve Metot

Ag ve Sb katkılı  $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Sb_xSr_2Ca_2Cu_{3-x}Ag_xO_y$  (BPbSCCO) seramik malzemeler,  $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$  ve  $0.20$  değerleri için yüksek saflıktaki (99.99%) kimyasal tozlar kullanılarak, katı-hal reaksiyon yöntemi ile hazırlandı. Üretim aşamasında, ilk olarak toz formunda başlangıç kimyasalları, hassas terazi (0,1 mg- Kern & Sohn GmbH) yardımı ile gerekli oranlarda ölçülerek agat havanda öğütüldü. Homojen bir yapı elde edilebilmesi için, ilk karıştırma-öğütme işlemi yaklaşık 30 dk. olarak belirlendi. Katkı miktarı arttırılarak orijinal BPbSCCO seramik süperiletken yapıda Pb ve Cu atomlarının miktarı kademeli olarak azaltıldı. Üretim aşamasındaki ilk ısıl işlem olan kalsinasyon işlemi ile kullanılan bileşiklerdeki karbondioksit, oksit ve yabancı maddeleri ayrıştırarak, kristal yapının oluşturulması hedeflendi. Bu işlem yüksek sıcaklık fırınında, hava ortamında  $800^\circ C$ 'de 20 saat koşullarında gerçekleştirildi. Isıl işlem sonrasında kendiliğinden soğumaya bırakılan tozlar, tekrar  $\sim 30$  dk. kadar öğütülüp, daha homojen bir yapı elde edebilmek amacı ile aynı koşullarda ikinci bir kalsinasyon işlemine tabi tutuldu. Bu ikinci ısıl işlemde sonra, elde edilen tozlar tekrar  $\sim 30$  dk. süresince öğütülüp, 130 Bar basınç altında, yarıçapları  $\sim 13$  mm ve kalınlıkları  $\sim 1-1.5$  mm olan tabletler formuna dönüştürüldü. Son olarak da bu tabletler; istenen fiziksel ve mekanik özellikleri sağlayacak

polikristal formunu oluşturmak amacıyla, sinterleme ısı işlemine maruz bırakıldı. Optimum sonuçları elde edebilmek için yapılan önceki bazı çalışmaları (Bilgili vd. 2021, Bolat vd. 1998, Şakiroğlu vd. 2011) referans olarak sinterleme sıcaklığı 855°C ve işlem süresi ise 150 saat olarak ayarlandı. Malzeme hazırlama işlemi tamamlandıktan sonra ilk olarak elde edilen ve süperiletken olduğu düşünülen bu malzemelerin toz haline getirilmiş formları ile malzemelerin kristal yapıları ve içerdikleri fazları X-ışını difraksiyon yöntemi ile belirlendi. XRD analiz ekipmanı (Philips X'Pert Pro) Cu-K $\alpha$  X-ışını ( $\lambda=0.15406$  nm) maksimum gerilim: 60 kV, maksimum akım: 55 mA özelliklerine sahip bir cihazdır. Elde edilen yeni numunelerin tane ya da kristalit büyüklüklerini (D) bulmak için XRD grafiklerinden yararlanılarak Scherrer bağıntısından (Denklem-1) hesaplamalar gerçekleştirildi,

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

bu ifade de D ortalama tane boyutunu,  $\beta$ , pik yarı genişliğini,  $\lambda$ , CuK $\alpha$  ışınının dalgaboyunu (0.15406 nm) ve K, şekil çarpanı olarak tanımlanan bir sabiti (0.9) tanımlamaktadır. Hazırlanan malzemelerin örgü parametreleri;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2 + b^2 + c^2} \quad (2)$$

Burada hkl miller indisleridir. a, b, c, örgü parametreleri, d'de düzlemlere arası mesafeyi belirten bir uzunluktur. Hazırlanan malzemelerin yüzey fotoğrafları ve tane yapıları SEM (taramalı elektron mikroskopu) ile 2000x ile gerçekleştirildi. Bu fotoğrafların 10  $\mu$ m, 20  $\mu$ m, 50  $\mu$ m ve 300  $\mu$ m ölçekli olanlarının SEM fotoğrafları aşağıda incelendi. Çok karışıklık olmasın diye, aşağıda sadece 20  $\mu$ m ve 50  $\mu$ m'lik görüntüleri verildi. EDX (Enerji Dağılımlı X-ışınları) element analizi için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu Auger elektronları numune yüzeyi hakkında bilgi taşır. Aynı şekilde yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topoğrafik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Yani EDX; element analizi için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu analizler, 2 $\mu$ m' lik bir noktaya odaklanarak ve yaklaşık (50 $\mu$ m x 50 $\mu$ m)'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir. Tane boyutlarının katkı miktarı artışı ile büyüdüğü ve süperiletkenlik açısından örneklerin

pozitif etkilendiği görülmektedir. Uygulanan manyetik alan altında (100 Oe) süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını (T<sub>c</sub>) belirlemek için manyetik ölçümler titreşimli malzeme magnetometrisi (VSM-60 Hz'lik bir LakeShore) ile gerçekleştirildi.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. XRD Analizleri

Hazırlanan örneklerin; kristal yapılarının, içerdikleri fazların ve kristalografik özelliklerinin belirlenmesini sağlayan XRD yöntemi ile tanecik boyutu ve yeni numunelerin içerdiği fazlar da belirlenebilmektedir. Bu örneklerin her biri preslenerek pellet haline getirilip sinterleme işlemi yapıldıktan sonra tekrar öğütülüp toz haline getirilmiştir. Üretilen katkılı yeni süperiletken numunelerin; süperiletken ve safsızlık fazlarının ve örgü parametrelerinin belirlenmesi için kullanılan XRD analiz yönteminde, Bragg kırınım yasasından yararlanılmaktadır. İçeriği beş farklı şekilde sinterlenmiş ve pellet haline dönüştürülmüş örnekler için elde edilen XRD grafikleri Şekil 1'de görülmektedir. Bu grafiklerde; daha önce yapılan çalışmalarda gibi, yüksek sıcaklık (T<sub>c</sub>) fazları (Bi-2223) H (high) harfi ve düşük sıcaklık fazları (Bi-2212) ise L (low) harfi ile gösterildi. Bu grafikler incelendiğinde, saf BPbSCCO örneği (A) için L-115 ve H-200 piklerinin en yüksek şiddetli pikler, H-1119 pikinin de en düşük şiddetli pik olduğu gözlemlendi. x=0.05 katkısına karşılık gelen B-örneğinde de bu piklerin özelliklerini koruduğunu, yani en şiddetli ve en düşük şiddetli pikler olarak kaldıkları söylenebilir. Ayrıca B örneğinde 2 $\theta$  ~41° civarında yeni bir yüksek sıcaklık fazı H-2010 pikinin oluşmaya başladığı ve genel olarak da A-örneğine göre tüm piklerin şiddetlerinin azaldığı gözlemlenmektedir.

Katkılama miktarının x=0.10 (C) olduğu numunede de en şiddetli piklerin değişmediği, B-örneğinden itibaren ortaya çıkan H-2010 piki ile H – 1119 piklerinin en düşük şiddetli pikler olarak kalmaya devam ettiği görülmektedir. Bu örnekte ayrıca H – 220 piki ortaya çıkmış ve H-1111 pikinin de şiddetinde düşüş olduğu gözlenmiştir. XRD verilerinde gözle-nen en belirgin davranış, katkılama oranı arttıkça 2223 fazına ait piklerin ve L-115 ile L-2020 piklerinin şiddetlerindeki artıştır. L – 115 pikinin D örneğinde de en şiddetli pik olduğu ve en düşük piki C örneğindeki gibi H – 1119 ve H – 2010 olduğu görülmektedir. x=0.15 (örnek-D) katkılama değerine karşılık gelen bu örnekte yeni bir yüksek sıcaklık fazı olan H-0012 pikinin şiddetinin yüksek olduğu gözlenir. Bunların dışında, yapılan yer değiştirme işleminde x-değeri artarken, H-119 pik şiddetinin azaldığı, safsızlık fazının oluştuğunu ifade eden CuO pik şiddetinin ve H-2022, H-2012 pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Maksimum

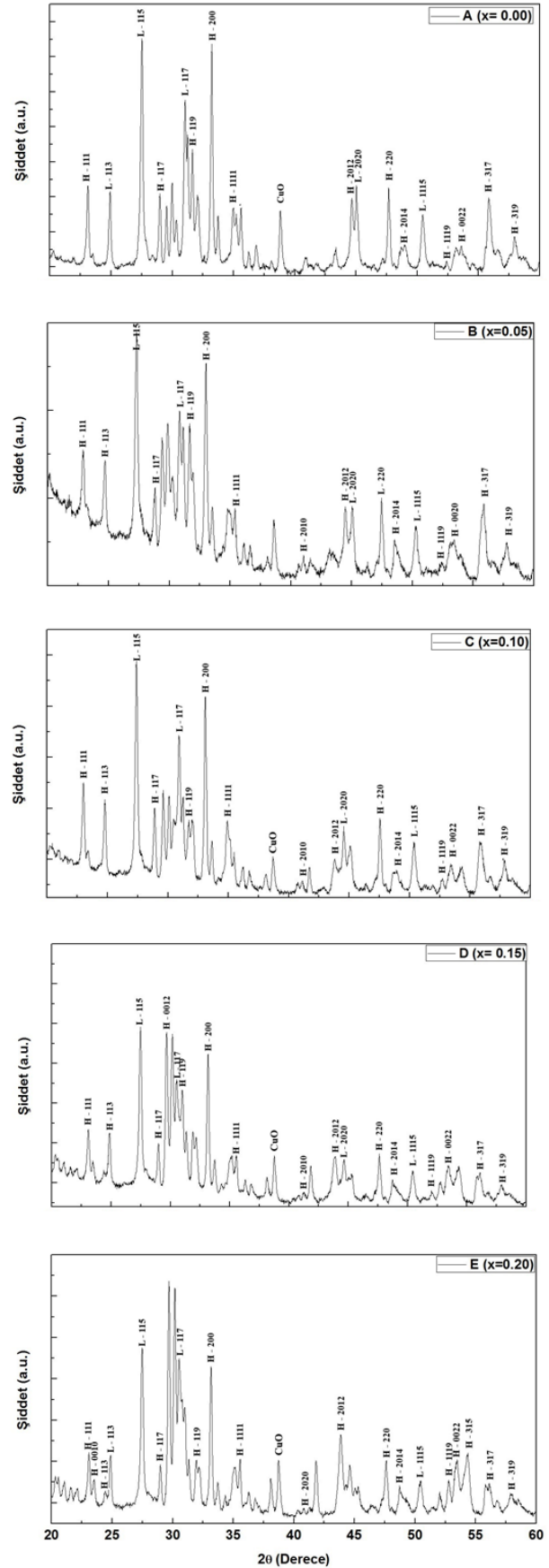
katkılamanın yapıldığı E-örneğinde ( $x=0.20$ ) ise; H-0012, H-2014 ve H-0022 yüksek sıcaklık piklerinin şiddetlerinin arttığı ve malzemenin en şiddetli piki olarak H-0012 pikinin ortaya çıktığı görülmektedir. Ayrıca bu son örneğimizde bazı yeni piklerin (H – 0010, L – 113) de ortaya çıktığı görülmektedir.

Saf (Bi, Pb)-2223 örneğinden, en yüksek katkılama yapılan E-örneğine kadar genel olarak grafikler incelendiğinde, yapıda yüksek sıcaklık fazlarının katkılama ile arttığı gözlenir. XRD grafiklerinde gözlenen bu pozitif etkiyi sayısal olarak da ispatlayabilmek için, bu analiz sonuçlarından yararlanılarak, Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının hacim kesirleri hesaplanarak, Çizelge 1'de listelendi. Bu hesaplamalardan elde edilen sonuçlar incelendiğinde de yapılan Sb-Ag katkılama işleminin malzeme üzerinde pozitif etkiler oluşturduğu, yani süperiletken seramik yapı içindeki düşük sıcaklık fazlarının azalıp, yüksek sıcaklık fazlarının arttığı doğrulanmış oldu.

**Çizelge 1.**  $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Sb_xSr_2Ca_2Cu_{3-x}Ag_xO_y$  ( $x=0.00-0.20$ ) örneklerin yüksek ve düşük- sıcaklık fazlarının hacim kesirleri

Yer Değiştirme Oranı (x)	Hacim Kesri (%)	
	Bi – 2223	Bi – 2212
0.00	67.001	32.999
0.05	72.567	27.433
0.10	76.988	23.011
0.15	76.988	23.011
0.20	77.093	22.901

Çizelge 2'deki sonuçlar, saf BSCCO örneğine (A) göre E örneğinin tane boyutundaki önemli artışın kristal yapıda önemli değişiklikler meydana getirdiğini ifade etmektedir. Hesaplamalara göre tane boyutu artışı ve grafiklerden gözlemlenen yüksek sıcaklık pik şiddetlerinin artışı, özellikle  $x=0.20$  değeri için istenilen pozitif katkıların sağlandığını açık bir şekilde göstermektedir. Sadece  $x=0.15$  değeri için D-değerinde bir düşme gözleniyor fakat bu sonucun da hazırlanan malzemelerin birden fazla fazı içerebileceğini yani homojen bir malzeme elde edilememesinden kaynaklandığı söylenebilir. Bu çizelge (Çizelge 1) de artan Sb-Ag birlikte katkısı ile yüksek sıcaklık HTS piklerinin arttığı XRD, M-T grafiklerinden de belirlenebilir. Bu çizelge de (Çizelge 2) de ayrıca, elde edilen yeni malzemelerde, katkı miktarı ile örgü parametrelerinin değişimi listelendi.



**Şekil 1.**  $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Sb_xSr_2Ca_2Cu_{3-x}Ag_xO_y$  ( $x=0.00-0.20$ ) örneklerinin XRD grafikleri.

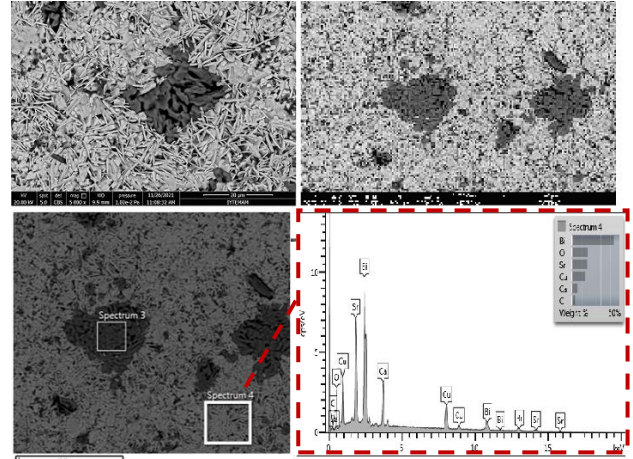
**Çizelge 2.**  $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Sb_xSr_2Ca_2Cu_{3-x}Ag_xO_y$  ( $x=0.00-0.20$ ) numunelerin ortalama tane boyutları (D) ve örgü parametreleri

Yer Değişirme Oranı (x)	D (nm)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0.00	51.215	5.38	5.38	37.59
0.05	51.078	5.42	5.42	37.71
0.10	51.215	5.32	5.32	37.71
0.15	48.931	5.30	5.30	36.12
0.20	56.735	5.40	5.40	37.80

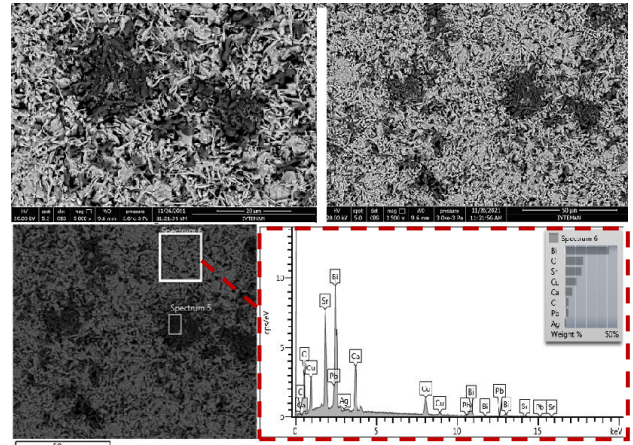
BSCCO süperiletkenlerinin yüksek sıcaklık fazını gösteren tetragonal yapıyı saf örnekte elde edilebildiğini ve katkı yeni numunelerimizde de bu tetragonal fazın bozulmadığı görülmüştür. Ayrıca, Sb-Ag iyonlarının, tane sınırlarının değişimine sebep olduğu, E örneğinde gözlemlenen değişikliklerin, c-örgü parametresindeki değişimlerden kaynaklanmış olabileceği ve kristal yapıdaki bu artışın malzemelerin istenilen HTS üzerinde olumlu etkiler oluşturduğu söylenebilir.

### 3.2. SEM ve EDX Analizleri

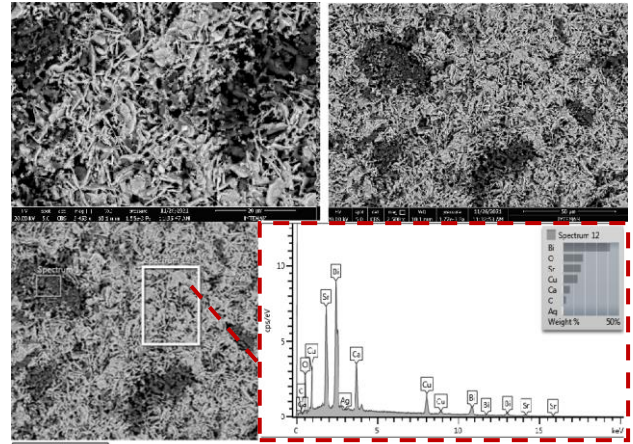
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılan katkılama ve ısı işlemlerinin, seramik yapı üzerindeki yapısal etkileri de SEM ve EDX analizleri ile incelendi. Üretilen yeni örneklerin tane sınırlarını, büyüklüklerini, taneler arası boşlukları ve tane yönelimlerini net bir şekilde görebilme olanağı sağlayan yüksek çözünürlüklü yüzey mikro fotoğrafları Şekil 2 ile Şekil 6 arasında gösterilmektedir. Bu görüntülere genel olarak bakıldığında; BSCCO sisteminin genel yapısında gözlenen tabakalı yapının hazırlanan tüm örneklerde de olduğu görülmektedir. Malzemelerin tane sınırları arasındaki bağların geliştiği, dolayısıyla boşlukların miktar ve boyutlarının azaldığı gözlenmektedir. Artan katkı ile tabakalı yapıların ve iğnemsî yapıların ortadan kaybolmaya başlaması, ilk bakışta göze çarpan diğer bir değişimdir. Ayrıca, homojenliğin giderek bozulduğu da görülür. Katkısız (Bi, Pb)-2223 örneğinin (A) farklı büyütme görüntülerinin bulunduğu Şekil 2'ye ve  $x=0.05$  değerine karşılık gelen B-örneklerine bakıldığında (Şekil 3), genel olarak homojen bir yapıya sahip olduğu gözlenen bu malzemelerin, oldukça fazla miktarda boşluğa sahip olduğu görülür. A ve B örneğinde meydana gelen tanelerin küçük ebatlı yani iğnemsî yapıda olduğu görülmektedir (Gül vd. 2021). Ayrıca boşluk ve düzlemsel yapının çok da iyi gözlenememesi bu yapıların daha iyi öğütülüp karıştırılması gerektiği fikrini ortaya çıkarır. Bunların yanında C, D ve E örneklerinde tane ebatlarında plaka benzeri bir artış gözlemlenir. Katkı miktarı artarken ( $x=0.10$ ) homojenliğin azalmaya devam ettiği ve yapı içinde çok sayıda safsızlıkların olduğu (Şekil 4), D örneğinde ( $x=0.15$ ) ise homojenliğin daha da artarak, boşlukların neredeyse ortadan kaybolduğu gözlenmektedir (Şekil 5).



Şekil 2. Soldan sağa doğru A-örneğinin 5000x ve 2500x büyütme görüntüleri. Altta satır ise A-örneğinin EDX analiz sonucu.



Şekil 3. B ( $x=0.05$ ) örneğinin farklı büyütme görüntüleri. Altta satır ise B-örneğinin EDX analiz sonucu.



Şekil 4. C ( $x=0.10$ ) örneğinin farklı büyütme görüntüleri. Altta satır ise C-örneğinin EDX analiz sonucu.

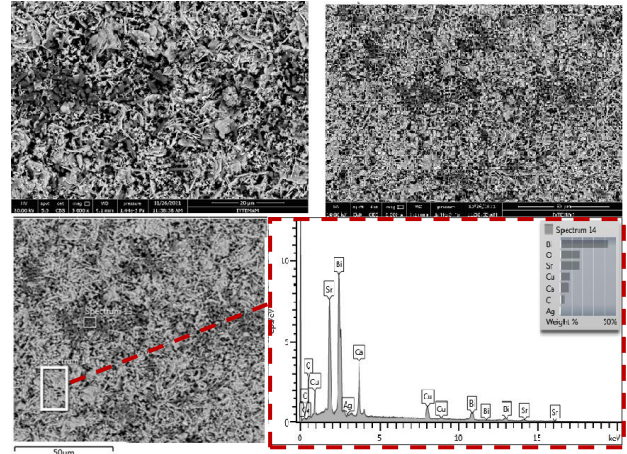
Sb-Ag miktarının en fazla olduğu E örneğinde de artık boşlukların iyice küçülüp azaldığı ve tanecikli yapıların arttığı ve dolayısıyla malzemenin homojenliğinin arttığı gözlenmektedir. Genel olarak SEM ve EDX görüntülerini yorumlayacak olursak, yaptığımız katkılamanın, BPbSCCO malzemelerin tabakalı yapılarını azaltıp, iğnemsî yapılarını

ortadan kaldırmaya başladığını ve malzemelerin homojenliğini artırdığını, ayrıca, katkılama ile örneklerin tanecik boyutlarının ve tanecikler arası bağlarının arttığını, dolayısıyla boşlukların sayısı ve boyutlarında azalmaların olduğunu söylemek mümkündür. Katkılama ile, yüzey biçimlerindeki söz konusu olan bu değişim ve bozulmalar ile birlikte saf BPbSCCO malzemesi referans alındığında çok daha net bir şekilde görülebilmektedir. Boşlukların, yani polikristali oluşturan tanelerin arasındaki temassız bölgelerin katkılama ile azalmış olması, yapılan Sb-Ag katkılamasının mevcut yapının süperiletkenliği üzerine pozitif etkiler yarattığı düşüncesini destekleyen önemli bir gözlemdir. Bu gözlem Çizelge 1'de artan yüksek sıcaklık pikleri ve artan manyetizasyon eğrilerinin kritik değerleri (Şekil 7) ile hazırlanan malzemelerin iyi yönde etkiler oluşturduğunu açık bir şekilde ifade eder.

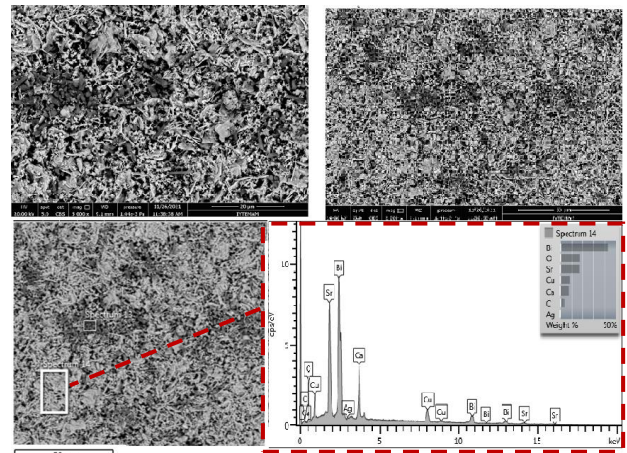
EDX analizi, bir malzemenin elementel bileşimini elde etmek için kullanılan, SEM analizlerine göre daha nicel bir sonuç veren ve bu işlem dâhilinde yapılabilen bir analiz yöntemidir. Bu analizler, örneklerin farklı bölgelerine (gri ve koyu gri bölgeler) odaklanıp, taratılarak gerçekleştirilir. Bu sonuçlara bakıldığında da yapılan katkılamaların malzeme üzerindeki etkisi net bir şekilde gözlenebilmektedir. Saf malzemeden, en yüksek katkılamanın yapıldığı E örneğine kadar yapıdaki mevcut Pb ve Cu elementlerinin atomik yüzdeleri düşmüş, Sb ve Ag elementlerinin atomik yüzdeleri ise artmıştır. Ayrıca süperiletken bileşikler oluşturan atomların yapının tamamına homojen bir şekilde dağıldığı gözlenir. Bunun dışında, olmasını istemediğimiz farklı kimyasal bileşiklerin gözlenmemesi, örneklerin homojenliğini büyük oranda korumaları bakımından oldukça önemlidir. SEM sonuçları ve yaptığımız hesaplamalar ile de uyumlu olarak, EDX sonuçlarından, katkılamalardan dolayı elde ettiğimiz yeni malzemelerin tane boyutlarının artmış olduğu söylenebilir. EDX analizlerinden de katkılı yeni örneklerin, yüksek sıcaklık fazları bakımından avantajlı olduğu, yapıdaki boşlukların azaldığı, taneler arası bağların güçlendiği söylenebilir.

### 3.4 A.C. Manyetik Duygunluk Analizi

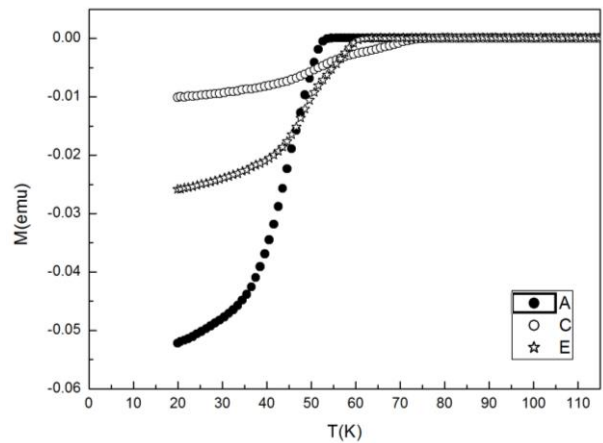
Dışarıdan uygulanan AC manyetik alanının, mükemmel yakın perdelemesinin kırılıp, numune içine tamamen nüfuz ettiği sıcaklıkları (kritik sıcaklık) belirleyebilmek ve bu uygulanan alana örneklerin tepkisini belirleyebilmek için Manyetik Duygunluk (süseptibilite) analizi yaptırıldı. 100 Oe olarak uygulanan manyetik alanı altında VSM cihazıyla, 20-300 K sıcaklık aralığında yaptırılan bu ölçüm ile örneklerin manyetik duygunluğunun reel kısmı ile sıcaklık değişimi incelendi.



Şekil 5. D(x=0.15) örneğinin farklı büyütmelerdeki (soldan sağa doğru 5000x ve 2500x ) yüzey SEM görüntüleri. Altta satır ise D-örneğinin EDX analiz sonucu.



Şekil 6. E (x=0.20) örneğinin farklı büyütmelerdeki (Soldan sağa doğru 5000x ve 2500x) yüzey SEM görüntüleri. Altta satır ise E-örneğinin EDX analiz sonucu.



Şekil 7. A, C ve E numunelerinin Manyetik Moment- Sıcaklık Eğrileri.

Mevcut katkılamaların genel davranışını incelenmesi için elde edilen verilerle; A, C ve E örneklerimiz için süseptibilite-sıcaklık davranışının grafiği çizdirildi (Şekil 7). Grafik çiziminde, faz geçişinin daha iyi gözlenebilmesi için ölçüm aralığını 20-110 K olarak alındı. BSCCO

numunelerde saklama koşullarının süperiletkenlik özellikleri üzerinde yarattığı sorunlar göz ardı edildiğinde, yapılan katkılamaların, numunenin kritik manyetik alan değerini artırarak, oldukça önemli bir pozitif etki yarattığı söylenebilir. Özellikle  $x=0,10$  değerine karşılık gelen C numunesinin kritik geçiş sıcaklığının;  $T_c=55$  K'e ve  $x=0,20$  değerine karşılık gelen ve en büyük katkılamaların yapıldığı malzemede aynı sıcaklığın  $\sim 75$  K'e kadar yükselmesi, oldukça önemli bir etkileşimdir ve genellikle böyle gözlemlerde malzeme içerisinde birden farklı fazların olduğu düşünülmektedir (Bilgili, et al. 2021).

Sonuç olarak, manyetik duygunluk ölçüm sonuçlarının da XRD ve SEM-EDX analizleri ile birlikte yapılan oransal hesaplamalar ile uyumlu olarak Sb ve Ag ile katkılamaların BPbSCCO malzemelerinin süperiletkenlik özelliklerini belirgin bir şekilde olumlu yönde geliştirmiştir, denilebilir.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, ((Bi,Pb)-2223) süperiletkenlerine,  $x=0,00$ ,  $0,05$ ,  $0,10$ ,  $0,15$  ve  $0,20$  değerlerini alacak şekilde, Pb ve Cu bölgelerine sırasıyla Sb ve Ag'nin aynı oranda ve aynı anda katkılanmasının ( $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Sb_xSr_2Ca_2Cu_{3-x}Ag_xO_y$ ) malzeme üzerinde oluşturacağı yapısal ve manyetik etkiler araştırılmıştır. Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan örneklerde, ortaya çıkan etkileri inceleyebilmek amacıyla, örneklerin SEM görüntüleri, XRD, EDX ve M-T analizleri kullanılmıştır. Her bir örneğe ait XRD grafiklerinden belirlenen pikler aracılığı ile yüksek ve düşük sıcaklık fazlarının hacim kesir oranları belirlenmiştir. Bu sonuçlardan, BPbSCCO'ya yapılan bu ikili katkılamaların yüksek-sıcaklık fazlarını artırırken, düşük-sıcaklık fazlarını azalttığı görülmüştür. SEM sonuçları incelendiğinde ise; yapılan yer değiştirme işlemi ile taneler arası iletimin ve numunelerin tane boyutunun arttığı, yüzey biçimlerinin bozulduğu, katkılı malzemelerin saf BPbSCCO numunelere göre daha az gözenek içerdiği, gözenekli bölgelerin azaldığı ve katkılamaların tane sınırlarının değişimine sebep olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu katkılama çalışmasında, (Bi, Pb)-2223 seramik malzemelerin manyetik perdelemesinin incelendiği M-T eğrilerinden de, kritik sıcaklık gibi süperiletkenlik için önemli bir parametrenin olumlu bir şekilde etkilendiği görülmüştür. Sonuç olarak, yapılan bu ikili katkılama, (Bi, Pb)-2223 seramik malzemelerin süperiletkenlik özellikleri üzerinde, artan kritik sıcaklık değerleri, gelişen tane arası bağlar, azalan gözenekler, artan tane boyutları ve artan yüksek sıcaklık fazları gibi pozitif katkılar ortaya çıkarmıştır. Bu çalışma, malzeme araştırma-geliştirme çalışmaları için de önemli bir yol gösterici olacaktır.

**Etik Standartlar Bildirgesi**

Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur.

#### Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Yazar 2: Kaynaklar, Araştırma, Deneyleme, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak,

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Yazarlar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan ederler.

#### Teşekkür

Bu araştırma Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: AYDIN ADÜ BAPK-FEF-21006)

#### 5. Kaynaklar

- Agnihotry, S. A., Bhawalkar, R.H., Rashmi and Chandra, S., 1994. Effect of calcination temperature on the Sb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) system. *Journal Of Materials Science Letters* **13**, 241-244. <https://doi.org/10.1007/BF00571763>
- Agnihotry, S. A., Ghosal, P., Nagpal, K.C., & Chandra, S., 1991. Enhancement of  $T_c^{on}$ , appearance of a 'new phase' and faster kinetics in Pb+Sb doped  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ . *Superconductor Science and Technology*, **4**, 7-12. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/4/1/003>
- Bergen et al, 2019. Design and in-field testing of the world's first ReBCO rotor for a 3.6 MW wind generator, *Supercond. Sci. Technol.*, **32**, 125006
- 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. <https://doi.org/10.1007/BF01303701>
- Bilgili, Ö., Yurddaskal, M., 2021. Effects of Graphene Oxide Doping on Magnetic and Structural Properties of  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  Superconductor. *Journal of Electronic Materials* **50**, 4999-5006.
- Bolat, S., Çelebi, S., Gencer, A., Comert, H., & Yanmaz, E. 1998. The effect of Ag-doping on the magnetic behaviour of Bi-(Pb)-Sr-Ca- Cu-O ceramic superconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, **269**, 1-6. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00133-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00133-9)
- Boussoufa, N., Mosbah, M.-F., Guerfia, T., Bouaïcha, F., Chamekh, S., & Amira, A., 2009. The effects of Ag, Mg, and Pr doping on the superconductivity and structure of BSCCO. *Physics Procedia*, **2**, 1153- 1157 <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.077>

- GÜL, E., Özkurt, B., Aytekin, M. E., Ocakoğlu, K., 2021. Au katkılı Bi-2212 süperiletkenlerin yapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri. Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, **27(1)**, 70-77.
- Khalil, S.M., 2001. Enhancement of superconducting and mechanical properties in BSCCO with Pb additions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **62** (3), 457-466.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00088-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00088-3)
- Kırat, G., Kızılaslan, O. ve Aksan, M.A., 2016. Effect of the Er-substitution on critical current density in glass-ceramic  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x)\text{O}_{10+\delta}$  superconducting system. *Ceramics International*, **42**:15072-15076.
- Kızılaslan, O., Kırat, G. ve Aksan, M.A., 2015. Magnetic relaxation behavior in the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$  system fabricated by glass-ceramic technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **384**:186-191.
- Koralay, H. 2007. Farklı oranlarda Vanadyum katkısı yapılmış Bi-tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin üretimi, yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Fizik, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- 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), L209-L210.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L209>
- Mahtali, M., & Chamekh, S., 2011. Superconductive and Magnetic Properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$  ceramics Doped by Pb. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **24** (1), 351-355.  
<https://doi.org/10.1007/s10948-010-1008-1>
- Man, N. K., Hoa, N. D., & Nhan, D. T. T., 2019. Improvement of Critical Current Density in Bi-2223 Superconductor by Ag-Doping. *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, **35** (4), 41-51.  
<https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4357>
- Matsushita, T., Suzuki, A., Kishida, T., Okuda, M., & Naito, H., 1994. The effect of Ag on the superconductivity of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  superconductors prepared by an optimum thermal procedure. *Superconductor Science and Technology*, **7** (4): 222–226.  
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/7/4/007>
- Sanchez, A., Rodriguez, J.E., & Marino, A., 2000. Thermoelectric and thermomagnetic effects of Ag-doped BSCCO samples. *Physica B* **284-288**, 1940-1941.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)03055-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)03055-0)
- Shengnan, Z., Chengshan, L., Quigbin, H., Jiangqing, F. ve Pingxiang, Z., 2017. Influence of Cu Content in Precursor Powders on the Phase Evolution and Superconducting Properties of Bi-2212 Superconductors. *Rare Metal Materials and Engineering*, 46:585-590.
- Şakiroğlu, S., Kocabaş, K., 2011. The Effect of Silver Substitution in  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **24**, 1321-1325.
- Togano, K., Kumakura, H., Maeda, H., Yanagisawa, E., & Takahashi, K., 1988. Properties of Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu- O superconductors. *Applied Physics Letters*, **53** (14), 1329-1331.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.100452>
- Uzunoğlu, A., & Bilgeç Akyüz, G., 2014. Ag-Katkılı BiPbSrCaCuO Seramiklerinin SEM ve XRD Analizleri. *SDU Journal of Science (E-Journal)*, **9** (2), 152-159.
- Yufang, R., Zuotao, Z., Jian, M., & Ping, H., 1990. The effect of Ag on the superconductivity of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O. *Solid State Communications*, **75** (8), 625–627.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90212-T](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90212-T)

#### İnternet Kaynakları

- 1- <https://openstax.org/details/books/university-physics-volume-2>.