

## İkinci Tip BSCCO Süper İletkenlerine Y (İttriyum) Katkılmasının Etkileri

Hakan GÜNDOĞMUŞ<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, sol-gel yöntemi ile hazırlanan  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  ( $x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$  ve  $0.20$ ) süperiletkeninin yapısal ve manyetik özelliklerine Y (İttriyum) katkısının etkileri araştırılmıştır. Ca elementinin yerine Y elementinin kısmi olarak yer değiştirmesi ile oluşan süperiletken örneklerin özellikleri enerji dağılımlı spektroskopisi (EDX), taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve alternatif akım manyetik duyguluk ölçümleri ile incelenmiştir. XRD sonuçları, Bi-(2212) fazının Y konsantrasyonundan bağımsız olarak ana faz olduğunu, enerji dağılımlı spektroskopisi ölçümlerinden istenilen kompozisyon değerlerinde örneklerin oluştuğunu, SEM sonuçları ise Y-miktarının artmasıyla örneklerin mikro-yapılarının bozulduğu tespit edilmiştir. AC manyetik duyguluk ölçüm sonuçları ise artan Y katkısı ile kritik sıcaklık değerlerinin azaldığını göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Fiziksel Özellikler, sol-gel tekniği, süperiletkenlik



## Effects of Y (Yttrium) Addition on Second Type BSCCO Superconductors

**ABSTRACT:** In this study, the effects of Y (Yttrium) addition on the structural and magnetic properties of the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  ( $x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$  and  $0.20$ ) superconductors that were prepared by sol-gel method were investigated. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and alternating current magnetic susceptibility measurements performed for the superconducting samples with partial substitution of Y element instead of Ca element. The XRD results showed that the main phase was independent of the Y concentration of the Bi- (2212) phase, according to from the energy-dispersive spectroscopic measurements samples were formed desired compositional values and the SEM results showed that the microstructures of the samples destroyed by increasing the Y-amount. The results of AC magnetic susceptibility measurements showed that the critical temperature values decreased with increasing Y contribution.

**Keywords:** Physical properties, sol-gel technique, superconductivity

<sup>1</sup> Hakan GÜNDOĞMUŞ (0000-0003-4118-0207), Hakkari Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Hakkari, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hakan GÜNDOĞMUŞ, hkngundogmus@gmail.com

## GİRİŞ

Bi-tabanlı süperiletkenler olan  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  (BSCCO) ( $n = 1,2,3$ ) keşfedildikten sonra BSCCO sistemlerinde fiziksel ve manyetik özelliklerini arttırmak için kapsamlı çalışmalar yapılmıştır (Bednorz et al., 1986; Maeda et al., 1988; Bednorz et al., 1988).

Genel formülü  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  olan Bi tabanlı süperiletkenlerde  $n = 1, 2$  ve  $3$  olan üç iyi bilinen faz bulunmaktadır. “n” rakamları, malzemenin süperiletkenlik özelliklerinden sorumlu kristal yapıdaki Cu-O tabakalarını belirtir. Bu farklı fazların geçiş sıcaklıkları birim hücre başına Cu-O tabakalarının sayısı ile ilişkilidir ve bu fazların süperiletkenlerin karakterize özelliği olan kritik sıcaklık “ $T_c$ ” değerleri sırası ile  $25, 90$  ve  $110 \text{ K}$ 'dir (Maeda et al., 1988).

BSCCO sistemleri için malzeme hazırlama teknikleri, süperiletken malzemelerin ileri teknoloji ürünlerinde kullanılabilmesi adına sistemde yapılabilen değiştirmeler kadar önemlidir. Süperiletken malzeme hazırlama yöntemleri arasında geleneksel katı-hal tepkime yöntemi, sol-gel metodu ve PEI (polyethylenimine) gibi yöntemler yer almaktadır (Ruiz et al., 1993; Sotelo et al., 1997; Gündoğmuş, 2017). Sistem yapısında yüksek kaliteye sahip kristalografik anizotropi, yeterli bir tanecik yöneliminden edilecek yüksek geçiş sıcaklığı  $T_c$ , BSCCO'nun tane uyumu iyileştirilmesi, yüksek kaliteli bantlar ve tellerin yanı sıra gelişmiş elektrik özelliklerine sahip dökme malzemeler üretmek için bir avantajdır. Bu özellikleri geliştirmek için BSCCO numunelerinin Ca bölgesi tarafına katyon katkılama çalışmaları yaygın olarak yapılır (Khalil 2003; Kölemen et al., 2006; Gündoğmuş, 2017).

Bu çalışmada, Y'nin Ca ile yer değiştirmesinin yapısal ve süperiletken özelliklerinin araştırılması için sinterleme aşamasına da bağlı olarak istenilen ikinci tip BSCCO fazının büyük oranda oluşmasına olanak sağlayan sol-gel metodu kullanıldı. Hazırlanan süperiletken numunelerin fiziksel ve süperiletkenlik özellikleri üzerindeki etkisi araştırıldı.

Hazırlanan numuneler, enerji dağılımlı spektroskopi (EDX), X-ışını toz difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve AC manyetik duygunluk ölçümleri kullanılarak karakterize edildi.

## MATERYAL VE YÖNTEM

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  örnekleri  $x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$  ve  $0.20$  oranında Y katkılaması yapılarak  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (98 %, Panreac),  $\text{SrCO}_3$  (98.5 %, Panreac),  $\text{CaCO}_3$  (98.5 %, Panreac),  $\text{CuO}$  (98 %, Panreac) ve  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99.9% Alfa Aesar) ticari tozlarının kullanımı ile sol-gel yöntemi kullanılarak hazırlandı. Tüm elementler ısıtma ocağı kullanılarak yavaş yavaş ısıtılarak damıtılmış suda çözülmüştür. Yoğunlaştırılmış nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ), karışım üzerine çözeltinin açık mavi rengini almasına kadar çözelti üzerine yavaş bir şekilde eklenildi.

Berrak açık mavi solüsyon elde edildikten sonra etilen glikol ilave edildi ve solüsyonun koyu mavi renge dönüştürülmesi sağlandı. Bir ısıtma ocağı yardımı ile su ve nitrik asidin ortamdan uzaklaştırılması için buharlaştırılması (~% 85 hacim) sağlandı ve yoğunlaştırılmış solüsyon, çok koyu mavi renkli bir macun ortaya çıkıncaya kadar  $75^\circ\text{C}$ 'de ısıtma ocağı üzerine yerleştirildi. Isıtma işlemi sonucunda kahverengi buharların (azot oksitlerin) solüsyondan serbest bırakılmasıyla birlikte çok ince bir toz üretildi. Elde edilen numuneler agat havanda öğütüldü ve numuneler 5 ton basınç uygulanarak pelet haline getirildi. Numuneler Protherm marka yüksek sıcaklık fırınında  $750$  ve  $800^\circ\text{C}$ 'de 12 saat süreyle iki kez kalsine edilmiştir. Bu adımlardan sonra havada tavlama işlemi gerçekleştirildi ve iki aşamadan oluştu:  $850^\circ\text{C}$ 'de 60 saat, ardından  $810^\circ\text{C}$ 'de 12 saat ve son olarak havadan oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Kolaylık olması adına,  $x = 0.0, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$  ve  $0.20$  örnekleri A, B, C, D, E ve F olarak adlandırılmıştır.

Faz tespiti, X ışını toz difraksiyon ölçümleri Rigaku D / max-B cihazı kullanılarak  $2\theta = 10^\circ$  ile  $60^\circ$  arasında sabit bir tarama oranı ile oda sıcaklığında süperiletken örnekler üzerinde gerçekleştirildi.

Mikro yapısal karakterizasyon, tavlama işleminden sonra numunelerin cilalanmış uzunlamasına kesitleri üzerinde bir enerji dağılımlı spektroskopi (EDX) sistemi ile donatılmış bir taramalı elektron mikroskopu (SEM, JEOL JSM 6400) üzerinde yapılmıştır. Numunelerin A.C. duygunluk ölçümleri  $80 \text{ Am}^{-1}$  alan ve  $125 \text{ Hz}$ 'lik frekans altında  $45\text{-}100 \text{ K}$  sıcaklık aralığında Lake Shore 7130 A.C. susceptometer sistemi ile yapılmıştır.

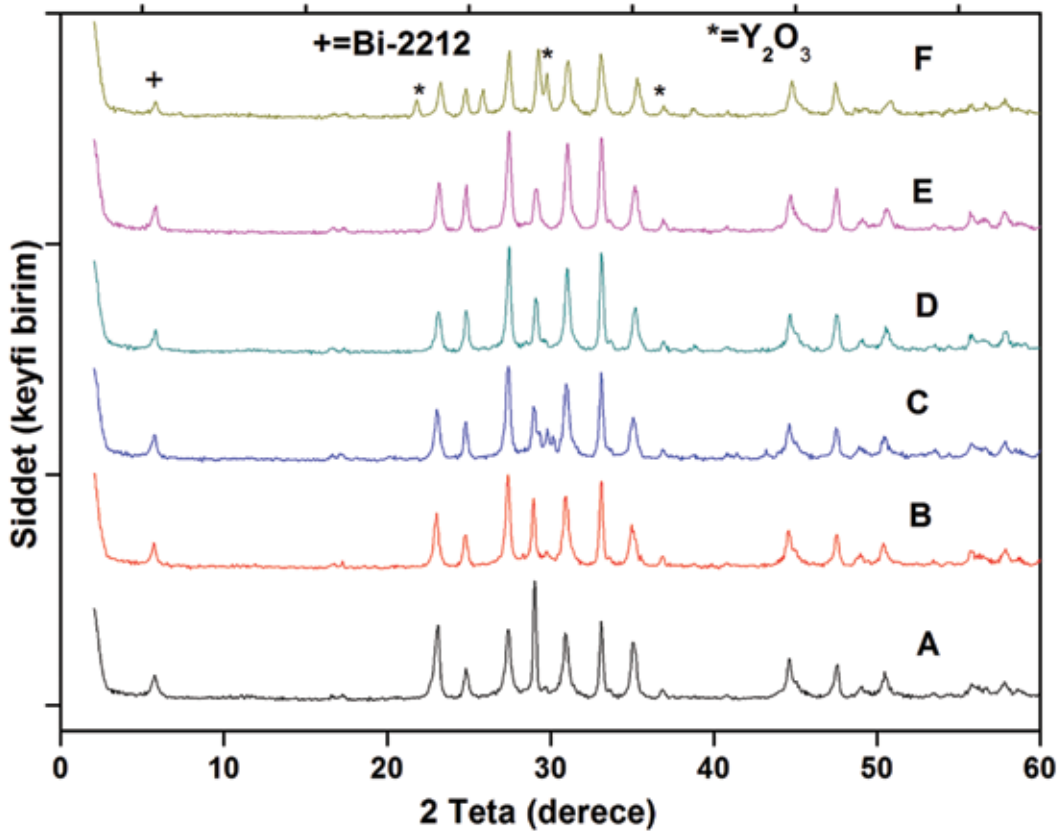
## BULGULAR VE TARTIŞMA

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_6$  süperiletken numunelerine ait X ışınları kırınım desenleri Şekil 1’de gösterilmektedir. Bi-2212 fazının karakteristik piklerine  $2\theta=5.7^\circ$ ,  $24.8^\circ$ ,  $27.5^\circ$ ,  $31.1^\circ$  ve  $35^\circ$  de rastlanılmıştır (Maeda et al., 1988). Şekil 1’den de anlaşıldığı gibi Bi-2212 fazı esas fazdır (Gündoğmuş, 2017).

$\text{Y}_2\text{O}_3$  gibi safsızlık fazları da artan Y x katkı değerleri sonucunda yapıda ortaya çıkmaktadır. Pik

yükseklikleri oluşan kristal boyutları ile orantılı olarak değişmektedir. Bi-2212 fazına ait  $2\theta=5.7^\circ$  ve  $2\theta=28.9^\circ$  piklerin şiddeti kristal için alınan ölçüm değerlerinin çeşitli değişkenlere bağlı olarak kıyaslanması sonucunda kristalit boyutlarındaki değişimin tanecik boyutlarındaki değişimi etkilediği ve bu değişimde XRD piklerindeki değişimlere paralel olduğu gözlemlendi.

Artan Y (İtriyum) katkılması sonucunda  $28.9^\circ$  değerinde yapısal kusur oluştuğu ölçülen değerlerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 1. A, B, C, D, E ve F örneklerinin XRD sonuçları

Numunelerin  $2\theta=5.7^\circ$  ve  $2\theta=28.9^\circ$  kristalit büyüklükleri Debye-Scherer formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Cullity and Weymouth, 1957). Numunelerin  $2\theta=5.5^\circ$  ve  $28.9^\circ$  kristalit boyutları,  $2\theta=28.9^\circ$  için maksimum pik yükseklikleri, ortalama tanecik boyutları Çizelge 1’de gösterilmektedir. XRD ile elde edilen kırınım pikinin yarı yükseklik pik genişliği ile ters orantılıdır. Malzemelerin

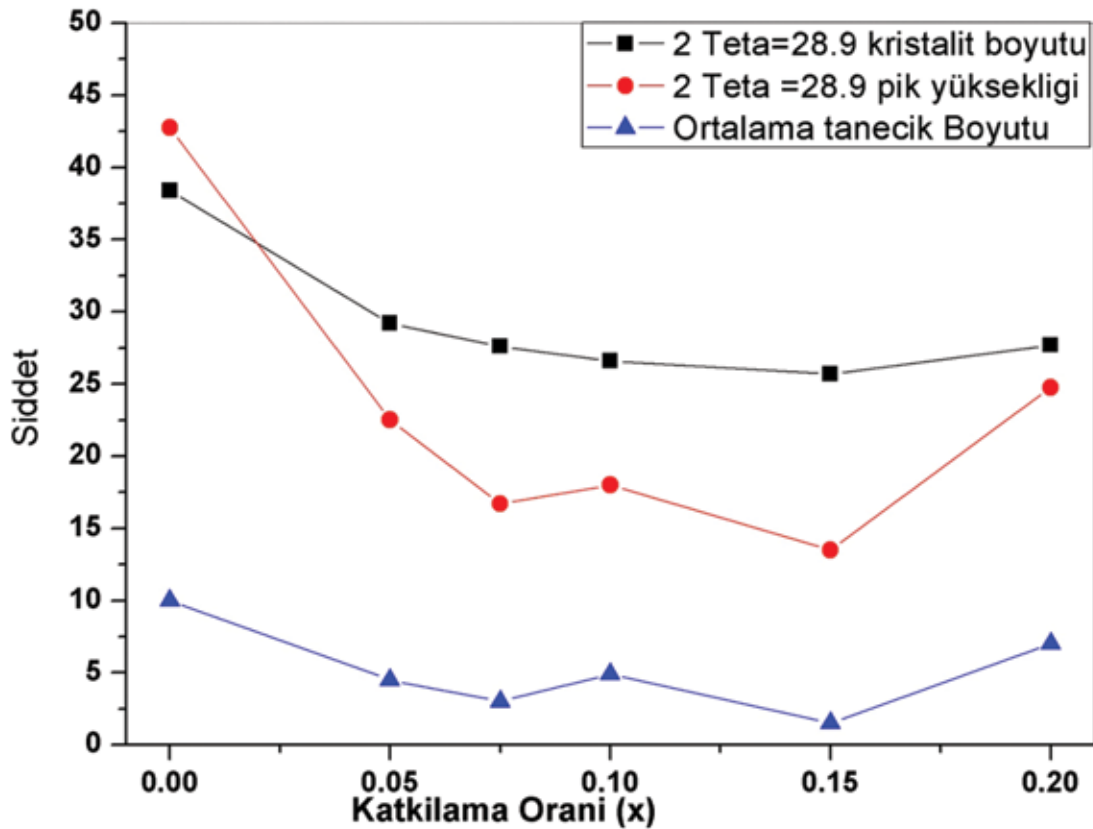
kristalit büyüklükleri manyetik ve süperiletkenlik özelliklerini ile doğrudan etkilemektedir. Süperiletken numunelerde artan Y değerleri ile birlikte ortalama kristal büyüklükleri azalmaktadır ve bunun sonucunda tanecikler arasındaki bağlantıların artması ile birlikte daha büyük direnç oluşması süperiletken bölgelerin azalmasına neden olur (Gündoğmuş, 2017).

**Çizelge 1.** A, B, C, D, E ve F örneklerinin,  $2\theta= 5.5$  ve  $28.9^\circ$  kristalit boyutları,  $2\theta= 28.9^\circ$  için maksimum pik yükseklikleri, ortalama tanecik boyutları ve süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları

| Numune Adı | $2\theta=5.7^\circ$ kristalit boyutu( $\text{\AA}$ ) | $2\theta=28.9^\circ$ kristalit boyutu( $\text{\AA}$ ) | $2\theta=28.9^\circ$ pik yüksekliği (h) | Ortalama tanecik boyutu ( $\text{\AA}$ ) | Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ( $T_{c,onset}$ K) |
|------------|--|---|---|--|--|
| A          | 20.09  | 38.4  | 42.7524                                 | 10                                       | 85.5 K   |
| B          | 30.8   | 29.2  | 22.5013                                 | 4.5                                      | 89.8 K   |
| C          | 25   | 27.6  | 16.7029                                 | 3  | 90.2 K   |
| D          | 28.3   | 26.6  | 18.0011                                 | 4.9                                      | 84.3 K   |
| E          | 24.2   | 25.7  | 13.5007                                 | 1.5                                      | 89.7 K   |
| F          | 26.35  | 27.7  | 24.75                                   | 7  | 84.6 K   |

Şekil 2’de A, B, C, D, E ve F örneklerinin artan Y değerlerine karşılık  $2\theta= 28.9^\circ$  için maksimum pik yüksekliği ve ortalama tanecik boyutuna karşılık grafiği bulunmaktadır. Artan x konsantrasyon değerleri ile birlikte ortalama kristal tanecik boyutları önemli bir şekilde azalmaktadır. En büyük kristal boyutu katkısız

örneğimize ait olup; yine bu örneğimizde kristalit boyutu ve en yüksek pik değerine sahip olduğunu söyleyebiliriz. Artan Y (itriyum) katkı miktarına göre kristal büyüklükleri tanecikler arasındaki bağlantıları artırarak oluşan direnç sonucunda süperiletken yapının bozulduğunu söyleyebiliriz.

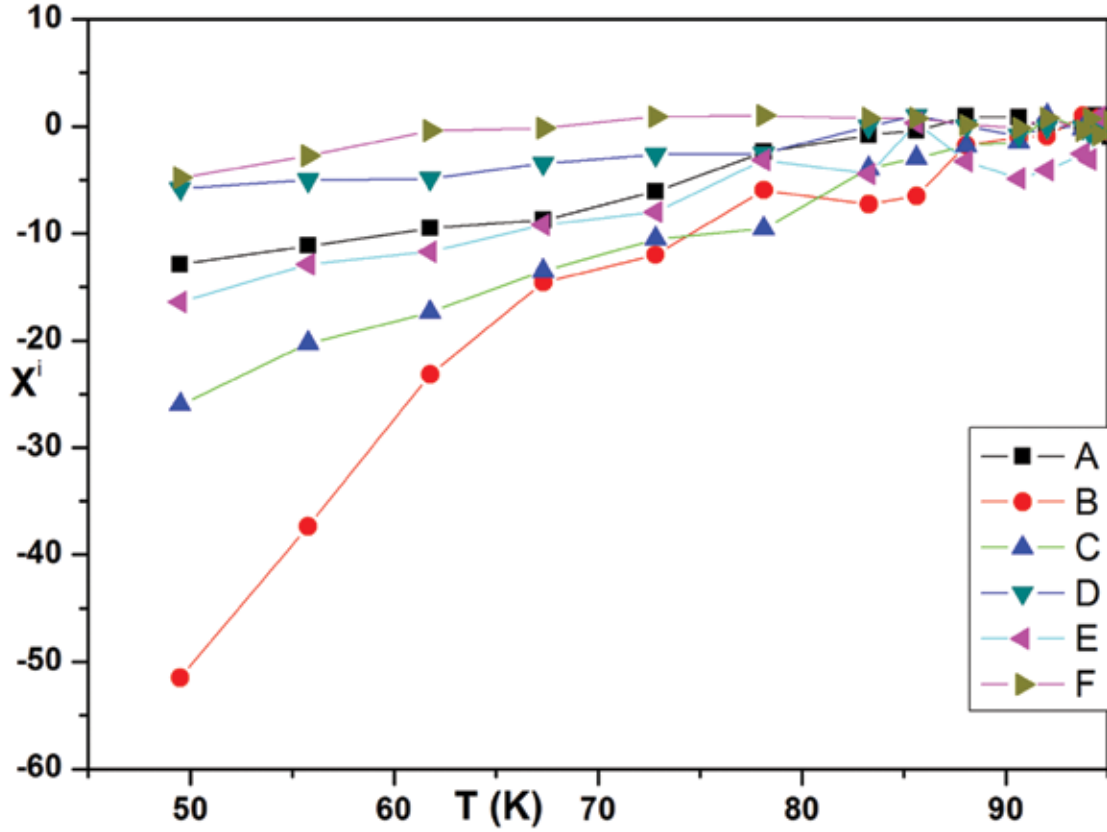


**Şekil 2.** A, B, C, D, E ve F örneklerinin artan Y değerlerine karşılık  $2\theta= 28.9^\circ$  için maksimum pik yüksekliği ve ortalama tanecik boyutu

### A.C. Manyetik Duygunluk Ölçümleri

A.C. duygunluk ölçümleri 80 A.m<sup>-1</sup> alan ve 125 Hz'lik frekans altında 45-100 K sıcaklık aralığında

yapıldı. Şekil 3'te ölçüm sonuçları görülmektedir ve elde edilen süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ( $T_{c.onset}$ ) Çizelge 1' de gösterilmiştir.



Şekil 3. A, B, C, D, E, F ve G örneklerine ait A.C. duygunluk grafikleri

Tanecikli yapı nedeniyle BSCCO sisteminde düşük sıcaklık bölgesinde görülen adım tanecik arası geçişini gösterir. Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ( $T_{c.onset}$ ), numunelerin içerisinde süperiletken olmayan fazların kaynağı tanecikler arasındaki zayıf bağlardan dolayı ortaya çıkmaktadır.

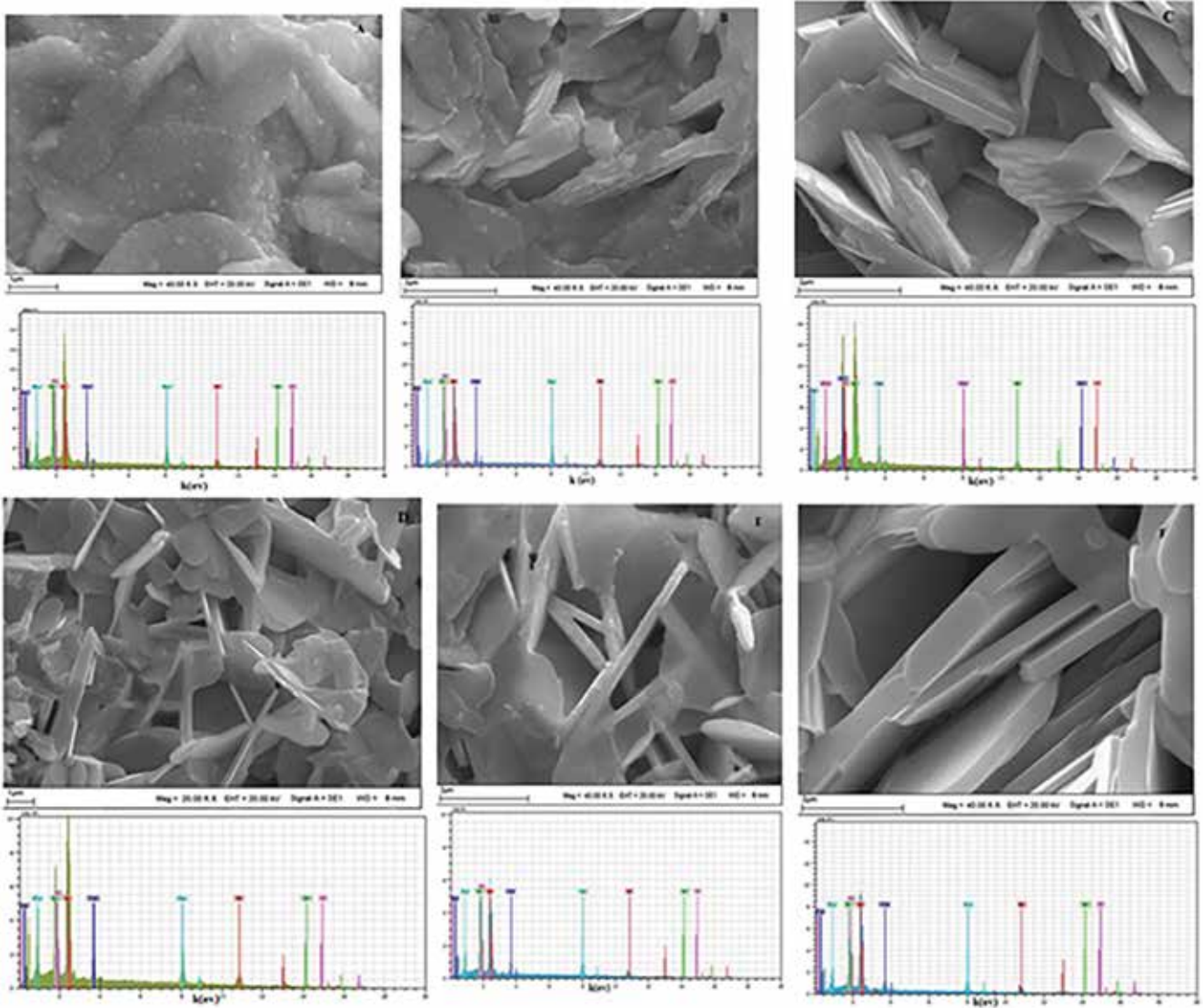
En düşük  $T_{c.onset}$  değeri D numunesinde en yüksek  $T_{c.onset}$  değeri ise C numunesinden ölçülmüştür. E numunesinin Yttrium (Y) ve  $T_{c.onset}$  miktarının artması, kritik geçiş sıcaklığı  $T_{c.onset}$ 'nin sistematik olarak değiştiği kolayca görülebilir.

Bu davranışların temel nedeni, parçalı yapıların ve ikinci fazların etkisinin ile birlikte görülmesidir. Numunelerin süperiletkenlik özellikleri zayıf

tanecik sınırındaki manyetik alanın bu sınırlardan malzemeye nüfus ederek olumsuz etkilenmiştir ve bu sonuçlar, Bi-2212 fazının Y'nin artmasıyla bozulacağı XRD ölçümlerimizi desteklemiştir.

### Numunelerin Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM Analizi) ve Enerji Dağılımlı Spektroskopisi (EDX)

SEM analizi süperiletken numunelerin ısı işlem uygulandıktan sonra kristal yapılarında oluşan değişimleri ve atomik yüzdelerde oluşan değişimler analiz edildi. Saf BSCCO ve artan Y katkısı ile hazırlanan  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_6$  süperiletken numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4'te görülmektedir.



**Şekil 4.**  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  örneklerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumu a)  $x=0.0$  , b)  $x=0.05$ , c)  $x=0.075$ , d)  $x=0.10$  , e)  $x=0.15$  ve f)  $x=0.20$

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  bileşiğinde  $x=0,0$  saf numunesi BSCCO süperiletken ailesinin özelliği olan tabakalı yapıya sahip olduğu ve bu yönü ile saf numunenin süperiletken özelliği negatif yönde etkileyen iğne şeklinde yapıların numunenin içerisinde oluşmadığını böylece süperiletkenliği olumsuz yönde etkileyen tabakalar arası boşlukların ve tabakalar arası zayıf bağlantıların oluşmadığı görülmektedir. Artan Y katkı değerleri ile hazırlanan diğer süperiletken numunelerin yapısında tabakalı yapıdan iğne gibi yapılara doğru bir yönelim olduğunu ve bunun sonucunda homojen olmayan bir kristal yapının açığa çıktığı görülmektedir. Artan Y konsantrasyonu ile numune yapılarında boşlukların artarak tabakalar arası zayıf etkileşmeyi artırdığını görmekteyiz. Bu

sonuçlar Çizelge 1.'de yer alan süperiletkenlik geçiş sıcaklığı ( $T_{c,onset}$ ) değerleri ile uyumludur. Bileşiklerin her birinin seçilen bir bölümünün kantitatif analizleri enerji dağılımlı spektroskopi EDX analizi ile yapıldı. Şekil 4'te bulunan EDX analizi sonuçları element yüzdelерinin hazırlanan süperiletken numuneler için büyük ölçüde istenilen kompozisyonda oluştuğunu göstermektedir.

## SONUÇLAR

Bu çalışmada,  $x=0.0, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$  ve  $0.20$  değerlerine sahip  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  örnekleri sol gel tekniği ile hazırlandı ve artan Y-konsantrasyonuna bağlı olarak enerji dağılımlı spektroskopi EDX, XRD,

SEM ve A.C manyetik duyunluk analizleri yapıldı. Bileşiklerin her birinin seçilen bir bölümünün kantitatif analizleri enerji dağılımlı spektroskopi EDX analizi ile yapıldı ve bu analiz sonuçları element yüzdelerinin hazırlanan süperiletken numuneler için büyük ölçüde istenilen kompozisyonda oluştuğunu görüldü. SEM fotoğraflarından artan Y katkı değerleri ile hazırlanan diğer süperiletken numunelerin yapısında tabakalı yapıdan iğne gibi yapılara doğru bir yönelim olduğunu ve bunun sonucunda homojen olmayan bir kristal yapının açığa çıktığı görülmektedir. A.C manyetik

duyunluk en düşük  $T_{c,onset}$  değeri D numunesinde en yüksek  $T_{c,onset}$  değeri ise C numunesinden ölçülmüştür. E numunesinin Yttrium (Y) ve  $T_{c,onset}$  miktarının artması, kritik geçiş sıcaklığı  $T_c$ 'nin sistematik olarak değiştiği kolayca görülebilir.

### TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Hakkari Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi MF2014BAP3 no' lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

### KAYNAKLAR

- Bednorz JG, Müller KA, 1988. Perovskite-Type oxides—The New Approach to High- $T_c$  Superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, 60: 585-600.
- Bednorz JG, Muller KA, Uchida S, Takagi H, 1986. Jap. JAP Letters to Appear. *Z. Phys. B*, 64:189-193.
- Cullity BD, Weymouth JW, 1957. Elements of X-Ray Diffraction. *American Journal of Physics*, 25: 390-394.
- Gündoğmuş H, 2017. The Effect of Y Substitution on Bi-2212 Superconductor by Sol-gel Method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28: 12598-12605.
- Khalil SM, 2003. Effect of  $Y^{3+}$  Substitution for Ca on the Transport and Mechanical Properties of  $Bi_2 Sr_2 Ca_{1-x} Y_x Cu_2 O_8$  System. *Journal Phys. and Chem. of Solids*, 64: 855-61.
- Kölemen U, Uzun O, Yilmazlar M, Güçlü N, Yanmaz E, 2006. Hardness and Microstructural Analysis of  $Bi_{1.6} Pb_{0.4} Sr_2 Ca_{2-x} Sm_x Cu_3 O_y$  Polycrystalline Superconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, 415: 300-306.
- Maeda H, Tanaka Y, Fukutomi M, 1988. A New High- $T_c$  Oxide Superconductor without a Rare Earth Element. *Japanese Journal of App. Physics*, 27: 209-210.
- Ruiz MT, De la Fuente GF, Bada A, Blasco J, Castro M, Sotelo A, Larrea A, Lera F, Rilio C, Navarro R, 1993. Solution-Based Synthesis Routes to  $(Bi_{1-x} Pb_x)_2 Sr_2 Ca_2 Cu_3 O_{10+y}$ . *Journal of Materials Research*, 8: 1268-1276.
- Sotelo A, Szillat H, Majewski P, Aldinger F, 1997. Rapid Synthesis of the Bi-2212 Phase by a Polymer Matrix Method. *Superconductor Science and Technology*, 10: 717-20.