



ساخت و بررسی خواص ساختاری ترکیب $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ با روش واکنش حالت جامد

الهه دشتبانی، فائزه فیاضی، و حمیده شاکری پور*

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

پست الکترونیکی: hshakeri@iut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۱/۰۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۰۳/۱۷)

چکیده

هدف از این تحقیق، ساخت و مشخصه‌یابی ترکیب پایه آهن $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ (Sm1111) است. Sm1111 با روش واکنش حالت جامد تک مرحله‌ای و در دمای پایین تهیه شد. برای اطمینان از روش ساخت Sm1111 و بررسی خواص ساختاری آن، آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. طیف حاصل از پراش پرتو ایکس با استفاده از نرم‌افزار MAUD مورد تحلیل قرار گرفت. پارامترهای شبکه، حجم سلول واحد، ارتفاع صفحات در ساختار بلوری، زوایای پیوندی، طول پیوندها و درصد خلوص ترکیب، محاسبه و با کارت استاندارد و نیز با نتایج موجود در مقالات مقایسه شد. نمونه ساختار چهاروجهی با گروه تقارنی $P4/nmm$ دارد و درصد فاز اصلی ۸۰٪ است. با کاهش دمای کلوخه سازی، فاز اصلی ماده افزایش و فاز ناخالصی کاهش یافت. تصاویر SEM عدم ذوب شدگی و تشکیل دانه‌های ترکیب را نشان داده و نیز دیده شد که با کاهش دمای پخت، میزان تخلخل در نمونه کاهش و اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد. نتایج تحلیل‌ها نشان دهنده مناسب بودن دمای پخت حدود 900°C برای سنتز ترکیب $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ ، در مقایسه با دمای بالای 1200°C پیشنهاد شده در بسیاری از مقالات، است.

واژه‌های کلیدی: ترکیب پایه آهن، واکنش حالت جامد، $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$

۱. مقدمه

ابرسانایی شد.

خاصیت ابرسانایی در ترکیبات پایه آهن برای اولین بار در سال ۲۰۰۶ توسط کامیهارا در ترکیب LaOFeP با دمای گذار $3/2$ کلوین مشاهده شد [۲]. در سال ۲۰۰۸ با کشف ترکیب $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ دمای گذار به ۲۶ کلوین ارتقاء یافت [۳]. پس از آن دامنه تحقیقات در این زمینه گسترش یافت و دمای گذار این ترکیبات به ۵۵ کلوین در ترکیب $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ [۴] و ۵۶ کلوین در ترکیب $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeAsF}$ رسید [۵].

پیش شرط ظهور ابرسانایی، جفت شدن الکترون‌ها است [۱] و تا قبل از کشف ابرساناهای پایه آهن (IBSCs)، چنین تصور می‌شد که مواد مغناطیس موجب شکست جفت الکترون‌ها و تخریب ابرسانایی می‌شوند. IBSCs ترکیباتی هستند که به صورت هم‌زمان دو خاصیت ابرسانایی و مغناطیسی دارند. به همین علت کشف این ترکیبات موجب شگفتی بزرگی در زمینه

۱. Iron Based Superconductors

سانتیگراد، مانع از تشکیل فاز FeAs می‌شود و کاهش دما به صورت آهسته، موجب کنترل میزان فلئوئور و کاهش فاز SmOF می‌شود [۱۱]. به نظر می‌رسد که پخت ترکیب $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ در دمای پایین و خنک سازی آهسته، موجب کاهش فازهای ناخالصی و کنترل میزان فلئوئور و در نتیجه بهبود ابررسانایی می‌شود.

اغلب کاربردهای ابررسانایی مستلزم ساخت سیم از این ترکیبات است که بلافاصله بعد از کشف IBSCs، به دلیل چکش‌خوار بودن آنها ساخت سیم به روش PIT از این ترکیبات مورد توجه و بررسی پژوهشگران قرار گرفت. سیم ابررسانای $\text{SmFeAsO}_{0.65}\text{F}_{0.35}$ با دمای گذار ۵۲ کلونین و چگالی جریان بحرانی $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ در دمای ۵ کلونین، برای اولین بار در سال ۲۰۰۸ توسط ژاوشن گائو و همکارانش ساخته شد [۶].

بررسی خواص ابررسانایی و ساختاری IBSCs، به فهم درستی از ساز و کار ابررسانایی در ترکیبات ابررساناهای مشابه کمک می‌کند. هدف در این تحقیق، ساخت ترکیب $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ و بررسی خواص ساختاری آن است. بررسی مطالعات نشان می‌دهد این ترکیب برای اولین بار در کشور ساخته می‌شود.

۲. ساخت و روش‌ها

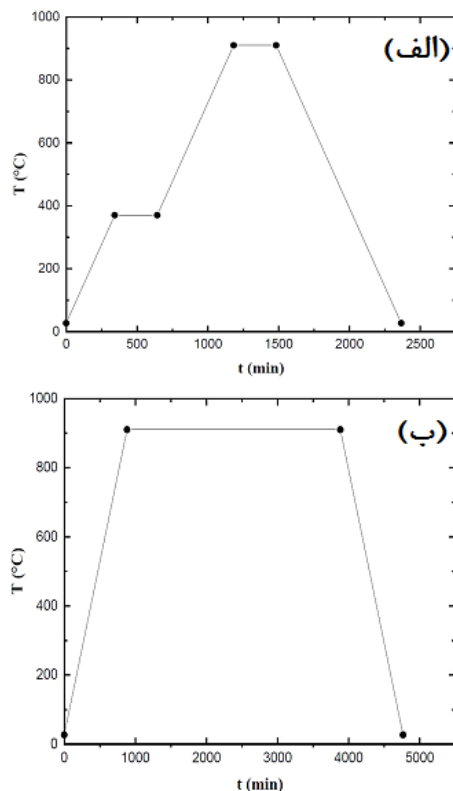
ترکیب $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ (Sm1111) با روش واکنش حالت جامد تک مرحله‌ای و پخت دما پایین تهیه شد. در ساخت این ترکیب، پودرهای Fe ، FeF_3 ، Fe_2O_3 و Sm (دانه‌ای)، با خلوص ۹۹/۹۸ درصد به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. به علت سمی بودن آرسنیک و حساس بودن پودرهای فلزی به اکسیژن، تمام مراحل ساخت نمونه مانند توزین، سایش، فشردن و تهیه قرص و وارد کردن قرص درون لوله کوآرتز، در داخل جعبه دستکش و تحت گاز آرگون انجام شد. بعد از محاسبه جرم استوکیومتری مواد اولیه، توزین این مواد با دقت 10^{-4} گرم انجام گرفت. مواد اولیه به مدت ۲ ساعت در هاون آلومینا سایش داده شدند.

ابررساناهای پایه آهن میدان مغناطیسی بحرانی بالا ($H_{c2} > 120 \text{ T}$)، سیم ابررسانای $\text{SmFeAsO}_{0.65}\text{F}_{0.35}$ و چگالی جریان بحرانی نسبتاً بالایی دارند ($J_c = 3900 \text{ A/cm}^2$ در $T = 5 \text{ K}$)، سیم ابررسانای $\text{SmFeAsO}_{0.65}\text{F}_{0.35}$ که این نکته اشاره به پتانسیل بالای این ترکیبات برای استفاده‌های کاربردی دارد [۶].

IBSCs بر اساس ترکیب شیمیایی، به خانواده‌های مختلفی (۱۱۱۱، ۱۲۲، ۱۱۱، ۱۱ و ...) تقسیم‌بندی می‌شوند. ساختار بلوری این خانواده از ابررساناها در تشابه با ابررساناهای دمابالایی کوپراتی، لایه‌ای است [۷]. به عنوان مثال، در ترکیبات $\text{ReFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (1111)، لایه‌های ReO (عناصر نادر خاکی = Re) منبع حاملین بار و لایه‌های FeAs محل شارش حاملین بار هستند [۶-۸].

برای ارتقاء دمای گذار ترکیبات IBSCs، پیدا کردن الگوی مشترکی بین ابررساناهای کوپراتی و IBSCs می‌تواند مفید باشد. از این‌رو تفاوت‌ها و شباهت‌های این دو دسته از ابررساناها بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۹]. به عنوان مثال، زاویه بین آنیون‌ها و کاتیون‌ها، در لایه‌های CuO_2 در ابررساناهای کوپراتی و لایه‌های FeAs در IBSCs ظاهراً می‌تواند تأثیر زیادی بر خواص الکترونی ترکیبات داشته باشد [۹]. در ابررساناهای کوپراتی دور شدن زاویه Cu-O-Cu از 180° و در IBSCs نزدیک شدن زاویه As-Fe-As به $109/47^\circ$ (زاویه چهار وجهی منظم تتراهدرال)، منجر به دمای گذار بیشینه می‌شود [۱۰].

در میان ابررساناهای پایه آهن، ترکیب $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ بالاترین $T_c = 57.8 \text{ K}$ ، ترکیب ابررسانای $\text{SmFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$ (و بیشترین $H_{c2} > 120 \text{ T}$)، ترکیب ابررسانای $\text{SmFeAsO}_{0.75}\text{F}_{0.25}$ را دارد [۶، ۱۱]. از جمله مشکلات ساخت ترکیب $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ، تشکیل فازهای ناخالصی مانند FeAs و SmOF است. این فازهای ناخالصی اگرچه محدود و جزئی هستند، اما در ترکیب ظاهر می‌شوند و با افزایش میزان آلایش فلئوئور، به شدت افزایش می‌یابند [۱۲]. کنترل میزان فلئوئور در سنتز ترکیب $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ نیز مسئله مهمی است [۱۱]. پخت ترکیب $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ در دمای زیر 1000° درجه



شکل ۱. روند حرارت‌دهی به نمونه $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ در مرحله (الف) کلسینه کردن و (ب) کلوخه سازی.

و مراحل سایش، تهیه قرص، قرار دادن نمونه در لوله و مسدود کردن آن مانند قبل تکرار شد. سپس لوله داخل کوره قرار گرفت و طبق شکل ۱. ب، مرحله کلوخه سازی انجام شد.

در مرحله کلوخه سازی، دمای نمونه با آهنگ ۱ درجه بر دقیقه افزایش یافته و به دمای 910°C می‌رسد. البته سه نمونه در دماهای کلوخه سازی متفاوت 910°C ، 930°C و 950°C تهیه شد. نمونه به مدت ۵۰ ساعت در این دما باقی می‌ماند. پس از آن، دمای نمونه با آهنگ ۱ درجه بر دقیقه کاهش یافته و به دمای اتاق می‌رسد. بعد از کلوخه سازی، نمونه سیاه رنگ، سالم و محکم است. ابعاد لوله‌های کوارتز در پخت اول حدود ۱۸ سانتی‌متر و در پخت دوم حدود ۸ سانتی‌متر است. شکل ۲ تغییر رنگ و حالت قرص نمونه $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ در مراحل مختلف ساخت را نشان می‌دهد.

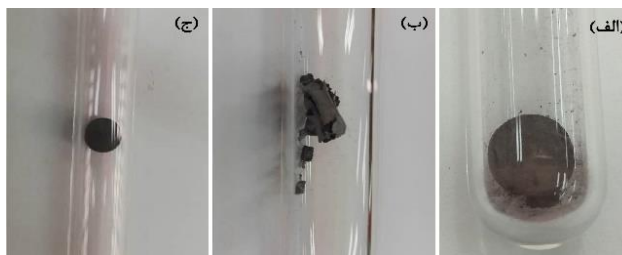
۳. تحلیل و مشخصه‌یابی

در ابتدا، برای اطمینان از تشکیل ترکیب و درستی سنتز، طیف

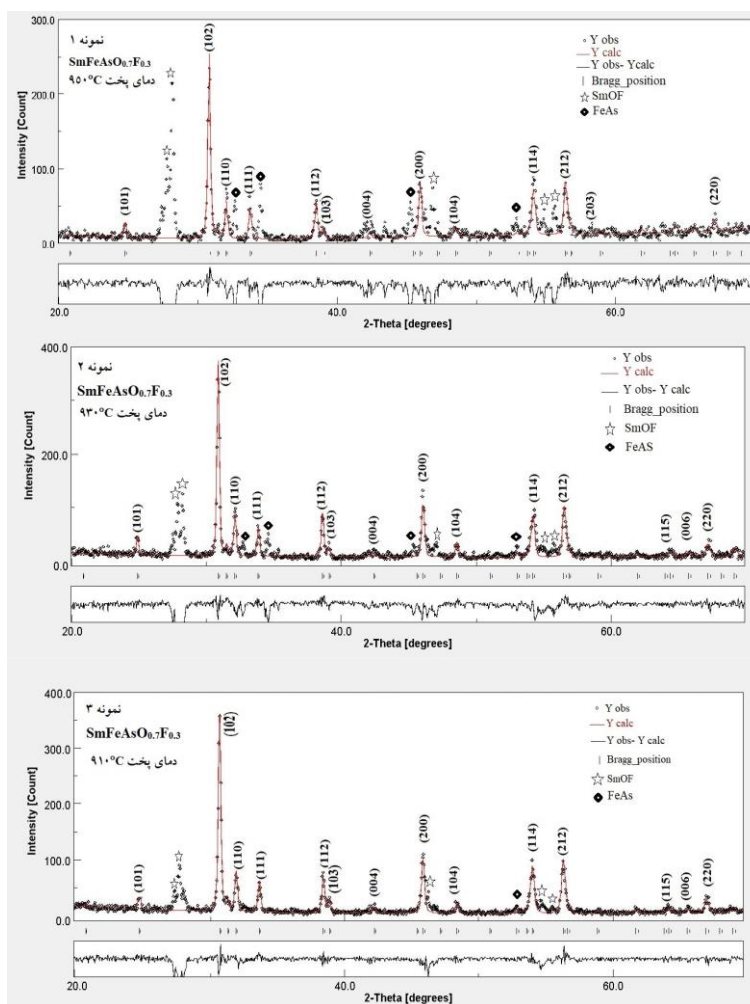
بعد از سایش، پودر به دست آمده تحت فشار 70 بار قرار گرفت. قرص قهوه‌ای رنگ حاصل، به لوله کوارتز منتقل و پس از ایجاد خلأ در لوله، دهانه آن با حرارت مسدود شد. لوله در داخل کوره برای انجام مرحله کلسینه طبق شکل ۱. الف، قرار گرفت.

در مرحله کلسینه کردن، در ابتدا، دمای نمونه با آهنگ ۱ درجه بر دقیقه افزایش یافته و به دمای 370°C می‌رسد. نمونه به مدت ۵ ساعت تحت این دما باقی می‌ماند. در این دما صفحات FeAs تشکیل می‌شوند. مجدد، دمای نمونه با آهنگ ۱ درجه بر دقیقه افزایش یافته و به دمای 910°C می‌رسد. دمای 910°C برای پودری کردن دانه‌های سامریم به کار برده می‌شود. نمونه به مدت ۳۰ ساعت تحت این دما باقی می‌ماند. سپس، دمای نمونه با آهنگ ۱ درجه بر دقیقه کاهش یافته و به دمای اتاق می‌رسد.

پس از اتمام اولین مرحله حرارت‌دهی، نمونه سیاه رنگ و تکه تکه شد. داخل جعبه دستکش، نمونه را از لوله خارج کرده



شکل ۲. تصویر نمونه $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ (الف) قبل از مرحله کلسینه کردن، (ب) بعد از مرحله کلسینه کردن و (ج) بعد از مرحله کلوخه سازی.



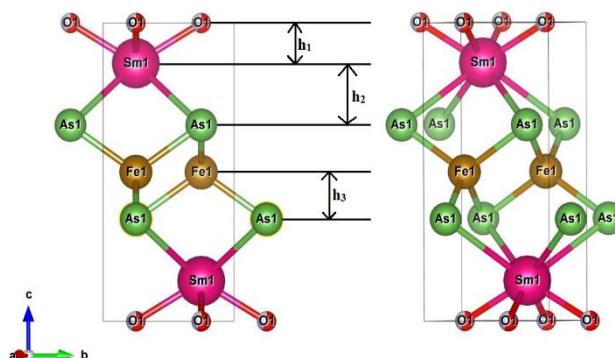
شکل ۳. طیف XRD ترکیب $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ در دماهای کلوخه سازی ۹۵۰، ۹۳۰ و ۹۱۰ درجه سانتی گراد، به ترتیب برای نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ (از بالا).

مرتبط با این ترکیب، تطابق دارد [۹، ۱۳ و ۱۴]. در شکل ۳، فازهای ناخالصی و فاز اصلی، در نمودار XRD نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۳ و جدول ۱ مشهود است، با کاهش دمای پخت از 950°C تا 910°C ، درصد فازهای ناخالصی از ۷۵ درصد به ۲۰

پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ بررسی و با کارت استاندارد مقایسه شد. تحلیل ریتولد طیف XRD به کمک نرم‌افزارهای Maud و Vesta انجام شد. با توجه به تحلیل‌های انجام شده، ساختار بلوری تشکیل شده برای نمونه، چهار وجهی با گروه فضایی P4/nmm است که با سایر گزارش‌های

جدول ۱. تأثیر دمای کلوخه سازی روی فازهای ترکیب $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$.

شماره نمونه	فاز ناخالصی (%)	فاز اصلی (%)	دمای کلوخه سازی (°C)
نمونه ۱	۷۵	۲۵	۹۵۰
نمونه ۲	۴۲	۵۸	۹۳۰
نمونه ۳	۲۰	۸۰	۹۱۰

شکل ۴. شبیه‌سازی ساختار بلوری نمونه $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$.

دمای گذار بیشینه، رابطه مستقیم دارد [۱۷]. برای رسیدن به نمونه آرمانی، اصلاح روش سنتز پیشنهاد می‌شود. شکل ۵ و ۶ به ترتیب، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های ۱ و ۲ $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ را نشان می‌دهد.

در این دو شکل، عدم ذوب شدگی و تشکیل دانه‌های ترکیب مشاهده می‌شود که نشان دهنده مناسب بودن دمای پخت برای سنتز ترکیب است. دانه‌های تشکیل شده توزیع یکنواختی دارند.

از مقایسه تصاویر SEM نمونه‌های ۱ و ۲ به دست آمد که با کاهش دمای پخت، میزان تخلخل در نمونه کاهش و اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد. اندازه متوسط دانه‌ها در نمونه‌های ۱ و ۲، به ترتیب، تقریباً ۱ و ۲ میکرون است. اندازه دانه‌ها در مقایسه با گزارش‌ها، کوچک‌تر و میزان تخلخل بین دانه‌ها کمی بیشتر است [۷، ۱۴ و ۱۵].

۴. نتایج

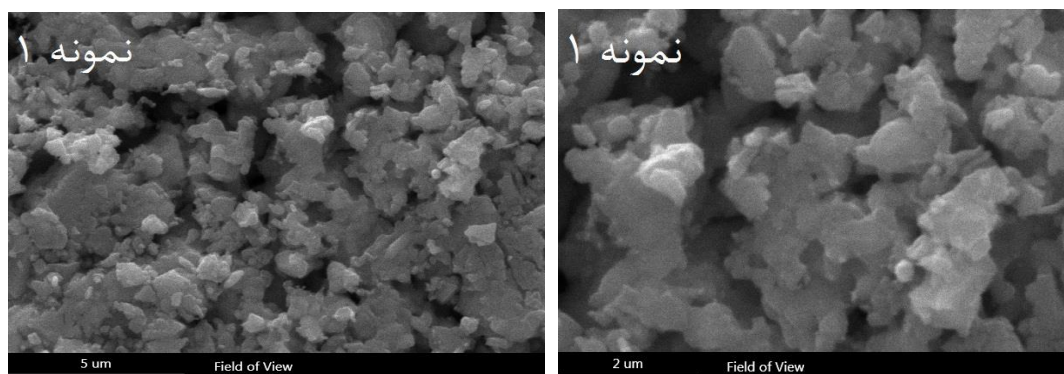
ترکیب پایه آهن $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ با روش واکنش حالت جامد

درصد کاهش می‌یابد. طیف XRD نمونه ۳ پخته شده در دمای 910°C نشان می‌دهد که در این نمونه تنها یک قله ناخالصی قابل توجه، در زاویه 2θ درجه وجود دارد. مشخصه‌یابی، فاز ناخالصی را فاز SmOF معرفی می‌کند. همچنین، ناخالصی FeAs که در پخت دماهای بالا ظهور می‌کند با استفاده از پخت دمای پایین، کنترل شد. بررسی گزارش‌ها، نشان می‌دهد که اغلب ترکیبات پایه آهن فاز ناخالصی دارند [۱۵ و ۱۶].

شکل ۴ تصویر شبیه‌سازی شده ساختار بلوری نمونه سنتز شده است. به کمک تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس و شبیه‌سازی ساختار بلوری نمونه، پارامترهای شبکه، حجم سلول واحد، ارتفاع صفحات در ساختار بلوری و زوایای پیوندی در جدول ۲ گردآوری شده‌اند. داده‌های نمونه سنتز شده با داده‌های گزارش شده در مقالات در جدول ۲ مقایسه شده‌اند. مقایسه نشان می‌دهد که نتایج، تطابق خوبی با مقالات مربوطه دارند. در تجربه دیده شده در ترکیبات پایه آهن، نزدیک شدن زاویه α و β (زاویه As-Fe-As) به $109/47^{\circ}$ ، با دمای گذار بیشینه ارتباط دارد [۸-۱۰]. همچنین در محاسبات دیده می‌شود که افزایش طول h_3 (فاصله بین صفحات آهن و آرسنیک) با

جدول ۲. نتایج به دست آمده برای ساختار بلوری نمونه $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x=0.3$). در مرجع [۹]، پارامترها در فشار اتمسفر و فشار اعمالی ۰/۵ گیگاپاسکال بیان شده‌اند. برای مقایسه علمی بین داده‌های ساختاری، نمونه‌های با دمای گذار ابرسانایی بیشینه، انتخاب شده و مقایسه شده‌اند. فشار ۰/۵ گیگاپاسکال فشاری است که ماده [۹]، بیشترین دمای گذار را نشان می‌دهد ($\sim 54\text{K}$). در فشار اتمسفر، دمای گذار در حدود 52K بوده است [۹].

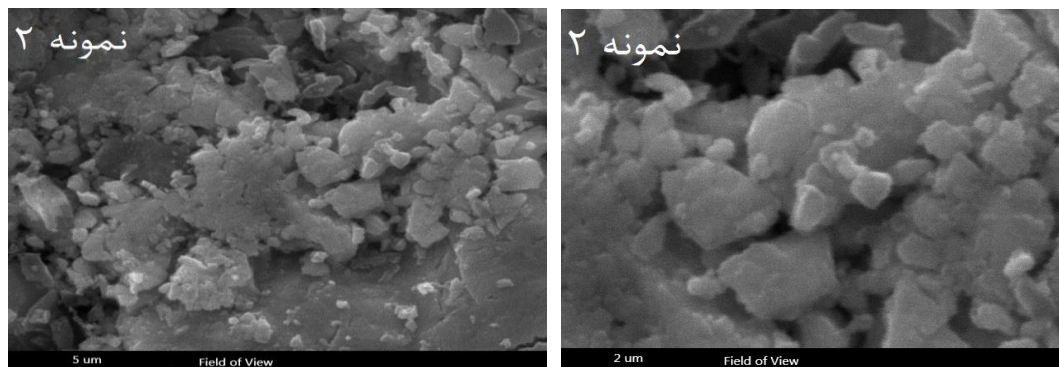
شماره نمونه	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	[۹] ($x=0.19$) P=0.5Gpa P=0Gpa	[۶]	[۷]
مرجع						
پارامترهای شبکه	a (Å)	۳/۹۲۸	۳/۹۳۴	۳/۹۴۸	۳/۸۸۰	۳/۹۳۱۰
	c (Å)	۸/۴۸۶	۸/۵۰۰	۸/۵۳۸	۸/۳۵ ۸/۳۹	۸/۴۹۸ ۸/۵۲۲۱
V (Å ³)		۱۳۰/۹۳۲	۱۳۱/۵۷۰	۱۳۳/۰۷۹	۱۲۸ ۱۳۰/۸۹	۱۳۱/۰۸۳ ۱۳۱/۶۸۹۹
h_1 (Å)		۱/۱۵۷	۱/۱۵۸	۱/۱۴۱	-	-
h_2 (Å)		۱/۷۴۲	۱/۷۲۵	۱/۷۷۱	-	-
h_3 (Å)		۱/۳۴۳	۱/۳۶۳	۱/۳۴۶	۱/۳۸۵ ۱/۳۶۵	-
زوایای پیوندی	α (°)	۱۱۱/۲۵۳	۱۱۰/۴۹۴	۱۱۱/۴۳۵	۱۰۹/۴۷ ۱۱۰/۱۵	-
	β (°)	۱۰۸/۵۸۸	۱۰۸/۹۶۲	۱۰۸/۴۹۹	۱۰۹/۴۷ ۱۰۹/۱۵	-



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۱ (دمای پخت 950°C) با بزرگ‌نمایی (راست) ۲ میکرون و (چپ) ۵ میکرون.

پخت، به خوبی کنترل شده و نیازی به دمای بالای از مرتبه 1200°C ، که بسیاری از مقالات در این دما به سنتز این ترکیب و ترکیبات مشابه پرداخته‌اند، نیست. با ساخت نمونه

تک مرحله‌ای و دما پایین ساخته شد و خواص ساختاری آن بررسی شد. دیده شد که دمای حدود 900°C ، مناسب برای سنتز نمونه بوده و میزان فازهای ناخاصی، با کاهش دمای



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۲ (دمای پخت 93°C) با بزرگ‌نمایی (راست) ۲ میکرون و (چپ) ۵ میکرون.

ارتفاع صفحات آهن-آرسنیک h_3 نمونه‌ها، با داده‌های گزارش شده در مقالات، تطابق خوبی را نشان داده و نیز بیان می‌کند که روش سنتز برای رسیدن به نمونه‌های مطلوب‌تر، نیازمند کمی اصلاح است.

$\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ در دمای 91°C ، ترکیب با درصد پایینی از فاز ناخالصی SmOF تهیه شد. تحلیل و بررسی XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد که کاهش دمای پخت، موجب کاهش فازهای ناخالصی می‌شود. مقایسه پارامترهای شبکه، زوایای پیوندی و

مراجع

1. H Hosono and K Kuroki, *Physica C: Superconductivity and its Applications* **514** (2015) 399. ; H Hosono, *et al.*, *Materials Today* **21**, **3** (2018) 278.
2. Y Kamihara, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **128**, **31** (2006) 10012.
3. C de La Cruz, *et al.*, *Nature* **453** (2008) 899.
4. Z Liu, *et al.*, *Journal of Materials Science & Technology* **27**, **3** (2011) 232.
5. G Wu, *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, **14** (2009) 142203.
6. Z Gao, *et al.*, *Superconductor Science and Technology* **21**, **11** (2008) 112001.
7. Y Ma, *et al.*, *Physica C: Superconductivity* **469**, **9-12** (2009) 651.
8. B Lorenz, *et al.*, *Physical Review B* **78**, **1** (2008) 012505.
9. G Garbarino, *et al.*, *Physical Review B* **84**, **2** (2011) 024510.
10. C H Lee, *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan* **77**, **8** (2008) 083704.
11. M Fujioka, *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, **9** (2013) 094707.
12. Y Kamihara and H Hosono, "Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials", Elsevier (2016).
13. S Singh, *et al.*, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **23**, **3** (2013) 7300605.
14. A Babu, *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **514** (2012) 1.
15. P Aswathy, *et al.*, *Journal of Low Temperature Physics* **178**, **5-6** (2015) 285.
16. F S Tehrani, *Phd Thesis*, Alzahra University (2019).
17. K Kuroki, *et al.*, *Physical Review B* **79**, **22** (2009) 224511.