

Bi-

Sr

Ba

Salamati@cc.iut.ac.ir :

dc	Ba	SEM XRD	Bi-۲۲۲۳	Sr	Ba	Ba	ac
(x=۰/۱) Ba		(x>۰/۱) Ba			x=۰/۱	Ba	۲۲۲۳
(J _{cm})		(x>۰/۱) Ba		۲۲۲۳			x=۰/۱
					J _{cm}	Ba	

بنابراین احتمال دارد که با جذب اکسیژن بیشتر، تعداد حفره‌ها بر روی صفحات CuO_۲ بهینه و سازوکار انتقال و خصوصیات ابررسانایی مناسب‌تر شود. از طرفی دمای ذوب Ba از دمای کلوخه‌سازی متعارف (۸۶° C) پایین‌تر است. بنابراین میزان تشکیل فاز مایع در دمای پایین‌تر و به طبع سرعت و میزان شکل‌گیری فاز ۲۲۲۳ افزایش می‌یابد [۲، ۳].

نمونه‌های Bi_{۱/۸} Pb_{۰/۴} Sr_{۲-x} Ba_x Ca_{۲/۲} Cu_۳O_y (x= ۰، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳) به روش واکنش حالت جامد ساخته شد. برای ساخت این نمونه‌ها از پودرهای PbO، Bi_۲O_۳، CuO،

از زمان کشف ابررسانای دمای بالای Bi_۲Sr_۲Ca_۲Cu_۳O_y در سال ۱۹۸۶، تحقیقات گسترده‌ای برای بهبود ساختار و خصوصیات ابررسانایی آن انجام شده است. یکی از عواملی که به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفت، اثر جایگزینی عناصر مختلف در این ساختار می‌باشد. مهم‌ترین عنصر افزوده شده Pb است. جایگزینی جزئی Pb در جایگاه Bi باعث افزایش شکل‌گیری و پایداری بیشتر فاز ۲۲۲۳ می‌شود [۱]. در این مطالعه، اثر جایگزینی Ba در جایگاه Sr بررسی شد. Ba همانند Sr یک فلز قلیایی خاکی و الکترون‌گاتیویته آن (۰/۸۹) از Sr (۰/۹۵) کمتر و شعاع یونی آن (۱/۳۵Å) از Sr (۱/۱۳Å) بزرگ‌تر است.

جدول ۱. در صد فازهای موجود در نمونه‌ها.

	A _۰	A _۱	A _۲	A _۳
%۲۲۲۳	۷۱/۸۶	۸۶/۲۶	۸۵/۹۸	۸۵/۱۱
%۲۲۱۲	۱۶/۲۶	۳/۹۰	۳/۸۵	-
%۲۲۰۱	۰/۹۴	۰/۷۰	-	۲/۴۵
% Ca _۲ PbO _۴	۹/۶۲	۴/۱۲	۴/۶۲	۵/۳۶
% Sr _۲ CuO _۳	۱/۳۱	۴/۴۱	۴/۵۷	۳/۵۱
% BaBiO _۳	-	-	۰/۹۷	۳/۵۷

جدول ۲. پارامتر c شبکه فاز ۲۲۲۳ در نمونه‌ها.

	A _۰	A _۱	A _۲	A _۳
c (A)	۳۶/۷۶	۳۷/۱۷	۳۷/۱۰	۳۷/۱۶

شرکت Lake-Shore، انجام شد. چگالی جریان بحرانی بین دانه‌ای (J_{cm}) نیز با استفاده از رابطه بین (رابطه ۳) محاسبه شد [۴].

$$J_{cm} = \frac{\sqrt{2}H_{ac}}{\sqrt{ab}}, \quad H_{ac} = \text{میدان اعمالی} \quad (۳)$$

. سطح مقطع نمونه = ۲a×۲b

با استفاده از طیف XRD نمونه‌ها و رابطه ۱، نوع و درصد فازهای موجود در آنها تعیین و نتایج در جدول ۱ آورده شد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود ۱۶٪ نمونه A_۰ را فاز ۲۲۱۲ تشکیل می‌دهد که این نشان دهنده پایین بودن دمای کلوخه‌سازی برای تشکیل کامل فاز ۲۲۲۳ است. فاز ۲۲۲۳ با افزودن Ba به میزان x=۰/۱ (نمونه A_۱) افزایش و با افزایش

Ba (نمونه A_۲، A_۳) کاهش یافت. فاز Ca_۲PbO_۴ (CP) و ۲۲۱۲ Ba در نمونه A_۱ کاهش قابل ملاحظه‌ای داشت ولی با افزایش Ba (x>۰/۱) فازهای ناخالصی CP و BaBiO_۳ افزایش یافت. با

توجه به این نکات، نتیجه گرفته شد که با کاهش دمای کلوخه‌سازی، امکان تشکیل فاز ۲۲۲۳ را در دمای پایین‌تر از ۸۶۰° فراهم می‌سازد. این امر احتمالاً به علت ایجاد بیشتر فاز مایع

در دمای پایین‌تر و افزایش مسیرهای رسیدن عناصر مورد نیاز برای شکل‌گیری فاز ۲۲۲۳ است [۳،۴]. با افزایش Ba اگر چه فاز مایع بیشتری شکل می‌گیرد ولی احتمالاً به علت وجود Ba در فاز

مایع و تشکیل فازهای Ba دار، عناصر مورد نیاز برای تشکیل فاز ۲۲۲۳ ایزوله و سیستم از طریق تشکیل فازهای ناخالصی، کمینه انرژی شده و پایدار می‌شود [۲]. بنابراین فاز ۲۲۲۳ کاهش

و فازهای ناخالصی افزایش می‌یابد. پارامتر c شبکه فاز ۲۲۲۳ از طریق رابطه ۲ محاسبه و نتایج در جدول ۲ آورده شد.

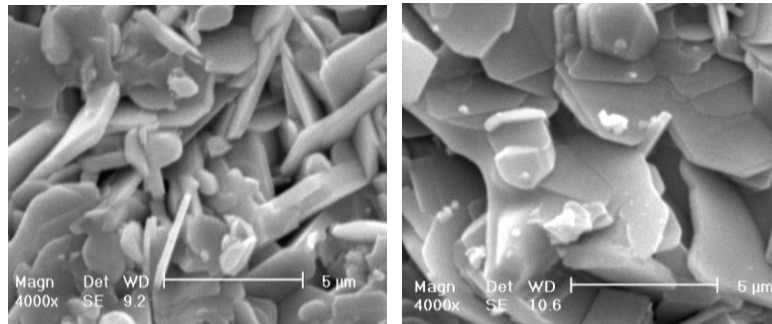
پارامتر c شبکه با افزودن Ba افزایش یافت. این نشان می‌دهد که Ba در ساختار ۲۲۲۳ جایگزین و چون شعاع یونی آن بزرگ‌تر از Sr است، باعث افزایش پارامتر c شبکه شده

SrCO_۳، CaCO_۳، BaCO_۳ با درجه خلوص ۹۹/۹٪ استفاده شد. پودرها با استوکیومتری مناسب، توسط دستگاه آسیاب گلوله‌ای همراه با ایزوپروپانل الکل، به طور همگن با هم مخلوط و پس از یک ساعت آسیاب، در دمای ۷۹۰°C تکلیس شدند. فرآیند تکلیس و آسیاب، سه بار تکرار شد. سپس از هر نمونه یک قرص به شعاع ۱۰mm و ضخامت ۲-۳ mm، تحت فشار ۱GPa ساخته شد. از آنجا که دمای ذوب Ba پایین‌تر از ۸۶۰°C است؛ فرآیند کلوخه‌سازی در دمای ۸۲۰°C به مدت زمان ۱۶۸ h و در هوا انجام شد. نمونه‌ها بر حسب میزان Ba (۰/۳، ۰/۲، ۰/۱، ۰) به ترتیب A_۰، A_۱، A_۲، A_۳ نام‌گذاری شد. برای بررسی ساختار، تعیین نوع و میزان فازهای موجود در نمونه‌ها، از آنها طیف پراش پرتوی ایکس (XRD) گرفته شد. در صد فازها از رابطه ۱ و پارامتر c شبکه فاز ۲۲۲۳ از طریق قله‌های (۰، ۰، ۱) و (۰، ۰، ۲) محاسبه شد [۳].

$$\%X = \frac{\sum I_x}{\sum I_x + \sum I_y + \dots} * 100 \quad (۱)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲)$$

برای بررسی اثر افزودن Ba بر روی کیفیت، ابعاد و شکل دانه‌ها از نمونه‌ها تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گرفته شد. تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌ها بر حسب دما توسط یخچال مدار بسته با روش چهار میله‌ای اندازه‌گیری شد. رفتار مغناطیسی نمونه‌ها با اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی آنها در میدان‌های (A/m) ۰/۸، ۵۰، ۲۰۰، ۴۰۰ با فرکانس ۳۳۳ Hz بررسی شد. این اندازه‌گیری با دستگاه پذیرفتاری سنج AC، ساخت



شکل ۱. SEM مربوط به نمونه‌های A_۰ و A_۱ به ترتیب از سمت چپ.

جدول ۳. دمای T_C^{Onset}، T_C^{Offset} و پهنای گذار نمونه‌ها.

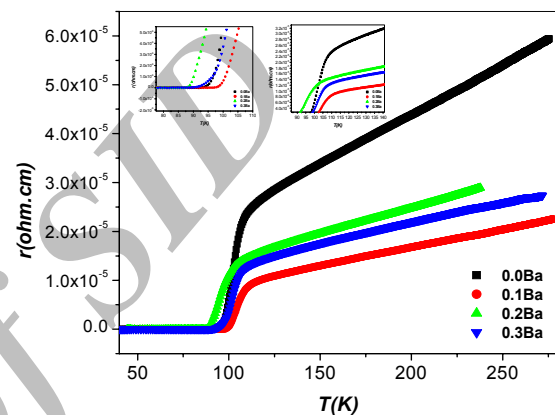
	A _۰	A _۱	A _۲	A _۳
T _C ^{Onset} (K)	۱۰۹/۶	۱۱۰/۴	۱۰۵	۱۰۸/۵
T _C ^{Offset} (ρ=۰) (K)	۹۱/۸	۹۴/۶	۸۷	۸۸/۷
ΔT = T _C ^{Onset} - T _C ^{Offset} (K)	۱۷/۸	۱۵/۸	۱۸	۱۹/۸

جدول ۴. دمای T_C و T_{Cj} نمونه‌ها در میدان ۲۰۰ A/m با فرکانس

۳۳۳ Hz

	A _۰	A _۱	A _۲	A _۳
T _C (K)	۱۰۷	۱۰۷/۵	۱۰۷/۸	۱۰۷/۹
T _{Cj} (K)	۹۳/۹	۱۰۲/۳	۹۹	۹۶/۵

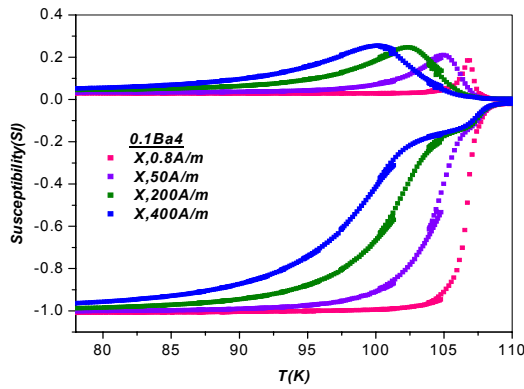
می‌باشد [۲]. پهنای گذار نمونه‌ها (ΔT=T_C^{Onset} - T_C^{Offset}) نیز تعیین و در جدول ۳ آورده شد. پهنای گذار نمونه A_۱ از دیگر نمونه‌ها کمتر و حاکی از وجود کمتر فازهای ناخالصی در مرزخانه‌ها است. با افزایش Ba پهنای گذار افزایش یافت که تأییدی بر افزایش فازهای ناخالصی و تضعیف ارتباطات بین‌دانه است. شکل ۳ وابستگی دمایی مؤلفه حقیقی و موهومی پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مؤلفه حقیقی پذیرفتاری، گذار دو مرحله‌ای دارد که حاکی از گذار درون دانه‌ای و بین‌دانه‌ای است. پهنای گذار نمونه A_۱ از دیگر نمونه‌ها کمتر و نشان دهنده مناسب‌تر بودن ارتباطات بین‌دانه‌ای است. با افزایش Ba پهنای گذار افزایش یافت. دمای گذار دانه‌ای (T_C) و بین‌دانه‌ای (T_{Cj}) نمونه‌ها به ترتیب از روی قله و دنباله نمودار مشتق دمایی χ' (dx'/dt') بر حسب دما تعیین و نتایج در جدول ۴ آورده شد.



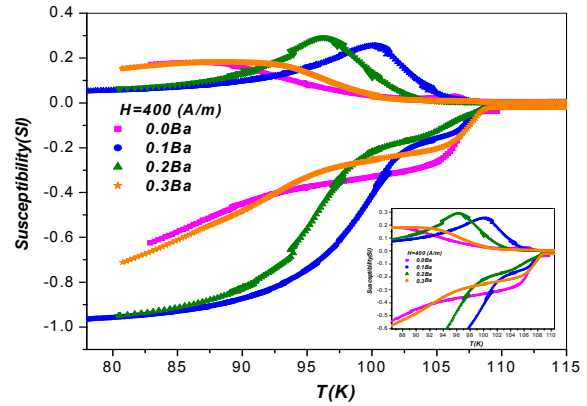
شکل ۲. نمودارهای مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها بر حسب دما.

است. شکل ۱ تصاویر SEM نمونه‌های A_۰ و A_۱ را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تعداد و ابعاد دانه‌های ورقه‌ای شکل معرف دانه‌های فاز ۲۲۲۳، در نمونه A_۱ افزایش یافته است. بر اساس SEM نمونه‌های A_۲ و A_۳، تعداد این دانه‌ها با افزایش Ba کاهش می‌یابد.

شکل ۲ تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها را بر حسب دما در جریان ۱۰ mA نشان می‌دهد. دمای T_C^{Onset} (ρ=۰) از روی منحنی‌ها تعیین و در جدول ۳ آورده شد. در دماهای بالاتر از T_C^{Onset} رفتار نمونه‌ها فلزگونه است. مقاومت نمونه A_۱ در حالت بهنجار از دیگر نمونه‌ها کمتر و T_C^{Offset} آن بیشتر است. احتمالاً این رفتار به علت شکل‌گیری بیشتر فاز ۲۲۲۳ و کاهش فازهای ناخالصی و در نتیجه جفت‌شدگی مناسب‌تر دانه‌ها است. از این رو مقاومت نمونه کاهش و T_C^{Offset} آن افزایش یافت. در نمونه‌های A_۲ و A_۳ مقاومت حالت بهنجار افزایش و T_C^{Offset} کاهش یافت که علت آن افزایش فازهای Ba دار نیم‌رسانا



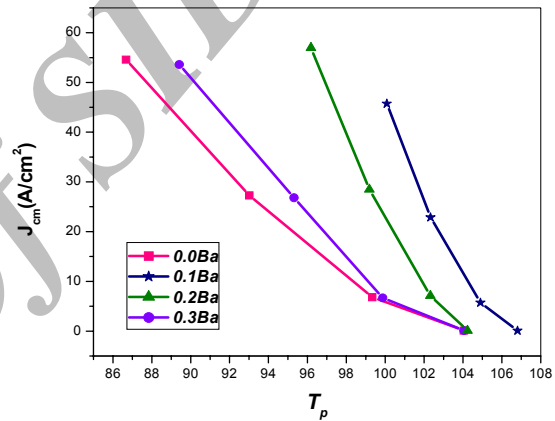
شکل ۴. پذیرفتاری مغناطیسی نمونه A_1 در میدان‌های (A/m) ۰/۸، ۵۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ با فرکانس ۳۳۳ Hz.



شکل ۳. پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها در میدان ۴۰۰ A/m با فرکانس ۳۳۳ Hz.

نمونه A_1 در شکل ۴ آورده شد. با افزایش میدان، قله مربوط به اتلاف انرژی در مرزدهانه‌ها که دمای مربوط به آن را T_p می‌نامند، به سمت دماهای پایین جابه‌جا شد. هر اندازه این جابه‌جایی کمتر باشد نیروی میخکوبی شار در مرزدهانه‌ها بزرگ‌تر است. با مقایسه پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها تحت میدان‌های مختلف، مشخص شد که این جابه‌جایی در نمونه A_1 از دیگر نمونه‌ها کمتر و در نتیجه نیروی میخکوبی شار بزرگ‌تر است. علت آن احتمالاً رسوب جزئی Ba در مرزدهانه‌ها به عنوان مراکز میخکوبی است [۵]. در نمونه‌های A_2 و A_3 ، این جابه‌جایی افزایش و به عبارتی نیروی میخکوبی شار کاهش یافت. علت این امر افزایش فازهای ناخالصی و تضعیف ارتباطات بین‌دانه‌ای می‌باشد. با استفاده از نمودار پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها در میدان‌های مختلف و رابطه بین، چگالی جریان بحرانی بین‌دانه‌ای (J_{cm}) نمونه‌ها در دماهای مختلف محاسبه و در شکل ۵ آورده شد. با توجه به این نمودار در یک دمای مشخص، J_{cm} نمونه A_1 از دیگر نمونه‌ها بیشتر است که حاکی از بزرگ‌تر بودن نیروی میخکوبی شار در مرزدهانه‌های این نمونه است.

نمونه‌های $Bi_{1-x}Pb_xSr_{1-x}Ba_xCa_{1-x}CuO_y$ ($x=0, 1/3, 2/3, 1$)، به روش واکنش حالت جامد ساخته شد. با استفاده از



شکل ۵. نمودار چگالی جریان بحرانی بین‌دانه‌ای نمونه‌ها بر اساس مدل بین.

دمای T_c با افزایش Ba به مقدار جزئی افزایش یافت. علت این افزایش شاید الکتروپوزیتیو بودن Ba نسبت به Sr و جذب اکسیژن بیشتر توسط آن باشد. به طوری که تعداد حفره‌ها بر روی صفحه CuO_2 به مقدار بهینه نزدیک‌تر و در نتیجه خصوصیات ابررسانایی دانه‌ها بهتر شده است. T_{Cj} نمونه A_1 از دیگر نمونه‌ها بیشتر و علت آن کاهش فازهای ناخالصی در مرزدهانه‌ها است. افزایش Ba باعث افزایش فازهای ناخالصی و کاهش T_{Cj} می‌شود. قله مؤلفه موهومی با افزودن Ba (در A_1) به سمت دماهای بالا و با افزایش Ba به سمت دماهای پایین جابه‌جا شد. برای بررسی بیشتر، پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها در میدان‌های مختلف اندازه‌گیری و نتایج

موجب افزایش نیروی میخکوبی شار و J_{cm} شد. با افزایش Ba ($x > 0.1$) فازهای ناخالصی از جمله فازهای Ba دار افزایش یافت. این امر باعث افزایش پهنای گذار، تضعیف ارتباطات بین دانه‌ای و کاهش دمای گذار بین‌دانه‌ای، نیروی میخکوبی شار و J_{cm} شد.

SEM, XRD و اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی و پذیرفتاری مغناطیسی، اثر جایگزینی Ba در جایگاه Sr بررسی شد. Ba، دمای شکل‌گیری فاز ۲۲۲۳ را کاهش داد. افزودن Ba به میزان $x = 0.1$ باعث افزایش فاز ۲۲۲۳، کاهش فازهای ناخالصی و در نتیجه افزایش دمای گذار بین‌دانه‌ای و کاهش پهنای گذار شد. از طرفی رسوب جزئی Ba در مرز دانه‌ها به عنوان مراکز میخکوبی،

Physica C, **432** (2005) 71-80.

4. A I Malik, S Celebi and S A Halim, *Physica C* **377** (2002) 421-430.
5. H Ikeda, R Yoshizaki and K Yoshikawa, *Physica B* **194-196** (1994) 2205-2206.

1. M A Rehman, M Maqsood, N Ahmed and A Maqsood, *Journal of Materials Science*, **33** (1998) 1789-1793.
2. A Maqsood, M Khaliq and M Maqsood, *Journal of Materials*, **27** (1992) 5330-5334.
3. I H Gul, M A Rehman, M Ali and A Maqsood,

Archive of SID