

## ساخت نانو بلورک‌های $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ به روش مکانوشیمیایی و بررسی دمای گذار

ترکیبات  $xMnO_2 + (1-x)YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x = 0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$ )

سمیه یزدانیان\*، ناصر تجبر، محمد بهدانی

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، آزمایشگاه تحقیقاتی حالت جامد

(دریافت مقاله: ۸۹/۲/۲۳، نسخه نهایی: ۸۹/۵/۲۳)

چکیده: در این پژوهش نانو بلورک‌های ابررسانای  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 1$ )، به روش مکانوشیمیایی ساخته شدند. این ترکیب با استفاده از پودرهای  $BaCO_3$ ،  $Y_2O_3$ ،  $CuO$  پس از ۵ ساعت آسیاکاری در دستگاه آسیای SPEX 8000 با نسبت وزنی ده به یک گلوله به پودر و گلوله‌های فولادی به قطر ۱۱ mm و سپس گرمادهی به مدت ۴ ساعت در دمای  $850^\circ C$  شکل گرفت. به منظور تشکیل کاملتر فاز ابررسانا، مرحله‌ی تفجوشی همراه با اکسیژن‌دهی روی نمونه‌ها انجام شد. سپس سرامیک‌های  $xMnO_2 + (1-x)YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x = 0, 0.005, 0.01$ ) دمای گذار ابررسانایی نمونه‌های نهایی با  $x = 0, 0.005, 0.01$  برابر با  $83 K$  به دست آمد و برای نمونه‌های با  $x > 0.015$  خاصیت ابررسانایی از بین می‌رود.

واژه‌های کلیدی: ابررسانایی؛  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ؛  $MnO_2$ ؛ مکانوشیمیایی؛ دمای گذار.

### مقدمه

دماهای پایین، استفاده از گستره‌ی گسترده‌ای از اکسیدها، به عنوان مواد اولیه و تولید پودرهایی با اندازه‌ی نانو اشاره کرد [۲]. در این فرایند، پودر و گلوله‌ها در محفظه‌ی آسیا قرار داده می‌شوند و سپس برخوردهای مکرر گلوله-پودر-گلوله و گلوله-پودر-ظرف، هنگام آسیاکاری باعث شکستن و جوش-خوردن مکرر ذرات پودر می‌شود [۵،۴]. از مهمترین متغیرهایی که روی نوع و محصول نهایی اثر دارند، می‌توان به نوع آسیا، جنس و اندازه‌ی گلوله‌های آسیا، نسبت وزنی گلوله‌ها به پودر، میزان انباشت محفظه، اتمسفر درون آسیا و دما اشاره کرد [۵]. تغییرات ریز ساختاری فعال‌سازی مکانیکی، به میزان زیادی به خواص مواد آسیا شده و نوع آسیا بستگی دارد [۵]. با این وجود اطلاعات کمی از طراحی و بازده تجهیزات سایشی وجود دارد و بیشتر اطلاعات در مورد عملکرد این سیستم‌ها با آزمون و خطا، به دست می‌آید [۱].

فعال‌سازی مکانیکی نخستین بار در سال ۱۹۶۰ توسط بنجامین (Benjamin) برای ساخت سرامیک‌های سخت به کار رفت [۱]. در سال‌های اخیر از فعال‌سازی مکانیکی یا مکانوشیمیایی (فعال‌سازی مکانیکی همراه با گرمادهی) برای ساخت نانو پودرهای سرامیک از جمله  $ZnO$ ،  $Fe_2O_3$ ،  $ZnNb_2O_6$ ،  $FeNbO_4$ ، فریت‌ها و فرو الکتریک‌ها استفاده می‌شود [۲]. فعال‌سازی مکانیکی یعنی به کارگیری آسیاهای گلوله‌ای پر انرژی برای تهیه آلیاژهای آمورف، فازهای نانو بلور، آلیاژ عناصر مخلوط نشدنی و ترکیب محلول‌های جامد آتر اشباع [۳].

ویژگی اصلی این روش استفاده از انرژی مکانیکی به جای انرژی گرمایی است، زیرا در واکنش‌های حالت جامد به انرژی گرمایی بالایی برای شکل‌گیری ترکیب، مورد نیاز است. از دیگر ویژگی‌های این روش می‌توان به بهای پایین، واکنش‌پذیری در

انتخاب شد. برای ارزیابی تغییرات ایجاد شده در ساختار داخلی ذرات پودر در بازه‌های زمانی متفاوت از پودر درون آسیا، طیف پراش پرتو X گرفته شد. نقش‌های پراش در دمای اتاق با پراش‌سنج پرتو X با قدرت تفکیک ۰/۱ درجه و تابش  $\text{Mo-K}\alpha$  ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ) به دست آمد. زمان کل آسیاکاری تا از بین رفتن قله‌های پراش وابسته به اکسیدهای اولیه ۵ ساعت بود. پودر به دست آمده برای تکلیس، به مدت ۴ ساعت در دمای  $850^\circ\text{C}$  گرمادهی شد. نقش پراش پرتو X در این مرحله نشان دهنده شکل‌گیری فاز ابررساناست.

برای تشکیل کاملتر فاز ابررسانا و نیز بررسی اثر مایسنر، پودر به دست آمده را به قرص تبدیل کرده و مرحله تفجوشی را روی نمونه انجام دادیم. بدین منظور پودر با اعمال فشار  $100 \text{ bar}$  به قرص تبدیل شد. برای تفجوشی قرص را در کوره-ی افقی در دمای  $930^\circ\text{C}$  درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت گرمادهی کردیم. سپس دمای کوره را به  $500^\circ\text{C}$  درجه کاهش داده و در این دما اکسیژن با فشار  $0.5$  اتمسفر از روی نمونه به مدت ۷ ساعت عبور داده شد تا جبران کمبود اکسیژن نمونه فراهم شود. پس از گذشت زمان لازم، کوره را خاموش کرده، ولی اکسیژن‌دهی تا رسیدن دما به دمای اتاق ادامه یافت. ویژگی ابررسانایی نمونه، با مشاهده اثر مایسنر تأیید شد و اندازه‌ی بلورک‌های YBCO را از روی نیم پهنای قله‌های پراش پرتو X با استفاده از فرمول شرر محاسبه کردیم. شکل ظاهری و اندازه‌ی ذرات ترکیب نهایی به طور مستقیم با تصویرگیری میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز بررسی شد.

برای بررسی دمای گذار سرامیک‌های  $(1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  +  $x\text{MnO}_2$  با  $x = 0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$ ، پودرهای YBCO و  $\text{MnO}_2$  را با هم مخلوط می‌کنیم [۱۱]، به عنوان مثال برای نمونه‌ای به وزن ۱ گرم و  $x = 0.005$ ، لازم است  $0.005$  گرم  $\text{MnO}_2$  و  $0.995$  گرم YBCO را با هم مخلوط می‌کنیم. پس از حدود ۳۰ دقیقه آسیاکاری و اطمینان از همگنی نمونه‌ها، پودرهای حاصل تحت فشار  $100 \text{ bar}$  به صورت قرص تبدیل شدند. سپس همانند نمونه YBCO ساخته شده، مرحله تفجوشی را روی این نمونه‌ها انجام دادیم.

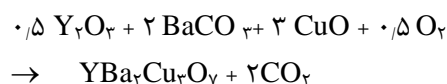
ویژگی ابررسانایی نمونه‌های نهایی با مشاهده اثر مایسنر تأیید شد و با استفاده از نرم افزار celref ثابت‌های شبکه را برای این نمونه‌ها محاسبه کردیم، سپس وابستگی دمایی مقاومت الکتریکی نمونه‌ها را به روش چارسوزنی و با به‌کارگیری از چشمه‌ی جریان ثابت  $144 \text{ mA}$  اندازه‌گیری کردیم.

ترکیب  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  با ساختار پرووسکیت جزء ابررساناهای با دمای بالایی است، که در سال ۱۹۸۷ کشف شد [۶]. این ترکیب به دلیل داشتن دمای بحرانی بالا در کاربردهای رسانش جریان‌های الکتریکی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در عین حال آماده سازی ترکیب یاد شده در صنعت تولید مواد دشوار است و خواص فیزیکی نمونه‌های تولید شده به روش ساخت بستگی دارد. این ترکیب به صورت نمونه-های کپه‌ای [۷] و یا لایه‌ی نازک [۸] ساخته شده است. نمونه-های کپه‌ای معمولاً با استفاده از روش‌های حالت جامد [۹] و محلول شیمیایی [۱۰] تهیه می‌شوند. ولی این روش‌ها نیاز به دماهای بالا و فرایندهای زمانی طولانی دارند. در این پژوهش سعی شده است تا برای کاهش زمان و دمای تشکیل ترکیب، ساخت ترکیب  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  را به روش فعال‌سازی بررسی کنیم.

اکسیدهای  $\text{CuO}$ ،  $\text{BaCO}_3$ ،  $\text{Y}_2\text{O}_3$  به عنوان مواد اولیه به مدت ۵ ساعت آسیا شدند، برهم کنش این مواد منجر به تشکیل فاز آمورف شد، که پس از گرمادهی به مدت ۴ ساعت تک فاز  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  شکل گرفت. برای اندازه‌گیری دمای گذار، فرایند تفجوشی روی نمونه انجام شد. تفجوشی یعنی انباشتن و بهم چسباندن پودرهای فلزات یا خاکی‌های معدنی، در دماهای پایین‌تر از نقطه ذوب. در این ابررسانا، تفجوشی شامل قرص‌سازی و گرمادهی است که باعث کاهش تخلخل و افزایش چگالی جرمی می‌شود و بدین ترتیب چگالی جریان بحرانی و قدرت رسانایی الکتریکی افزایش می‌یابد. سپس نمونه‌های سرامیکی  $x\text{MnO}_2 + (1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ساخته شدند و دمای گذار آنها اندازه‌گیری شد.

#### شرح کار

پودرهای کربنات باریم  $\text{BaCO}_3$ ، اکسید ایتريوم  $\text{Y}_2\text{O}_3$  و اکسید مس  $\text{CuO}$  به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند و بر اساس واکنش شیمیایی زیر مخلوط شدند:



فرآیند فعال‌سازی با  $10 \text{ g}$  مخلوط مواد اولیه همراه با گلوله‌های فولادی به قطر حدود  $11 \text{ mm}$  که درون استوانه‌ی آسیا قرار داده شدند آغاز شد. فرآیند در فشار اتمسفر و در دمای اتاق انجام گرفت. برای آسیاکاری از دستگاه آسیای ارتعاشی پرانرژی SPEX 8000 استفاده و نسبت وزنی گلوله به پودر ده به یک

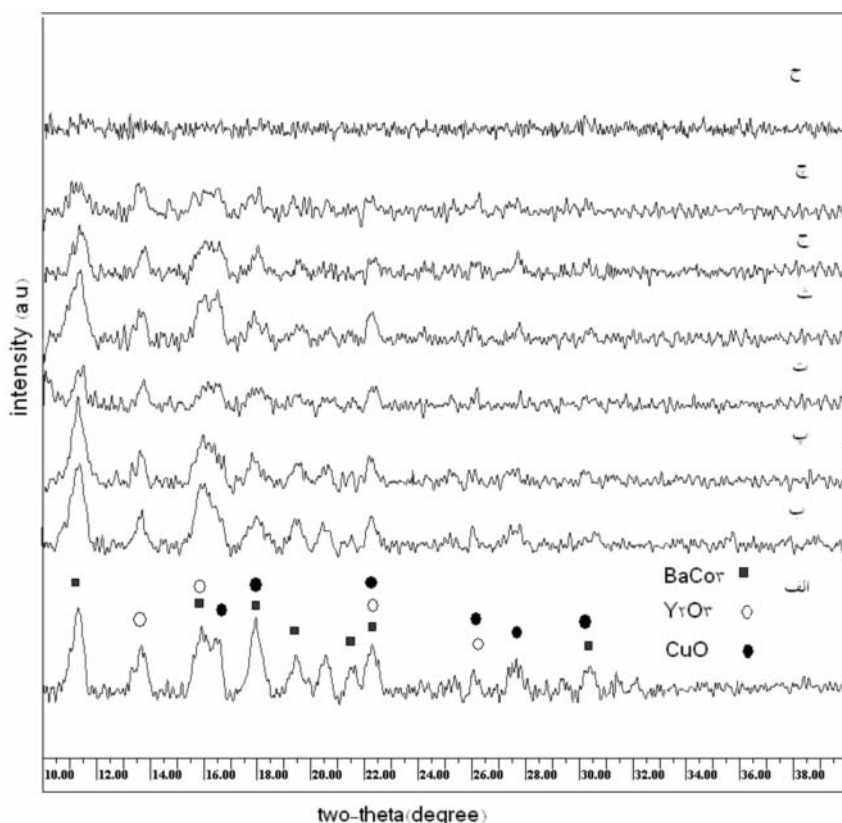
## بحث و بررسی

## ویژگی‌های ساختاری

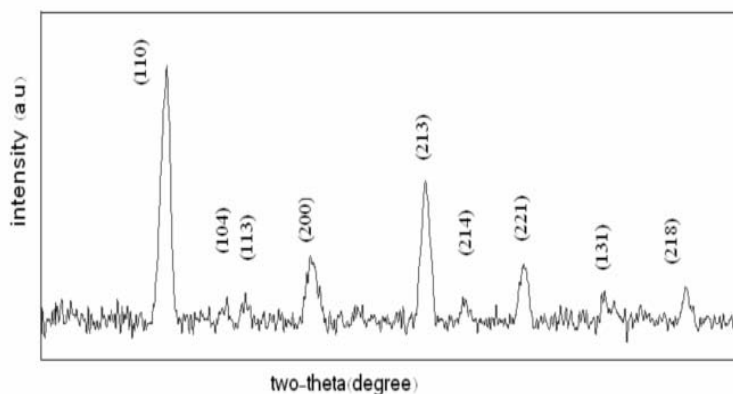
طرح‌های پراش برای زمان‌های آسیاکاری مختلف، در بازه ۰-۵ ساعت در شکل ۱ آورده شده‌اند. چنان که انتظار می‌رود، طرح پراش مخلوط پودر اولیه (شکل ۱- الف)، دارای قله‌های تیز، بنابر اکسیدهای اولیه است. شدت این قله‌ها به تدریج با افزایش زمان آسیاکاری، کاهش می‌یابد. در طرح پراش نمونه‌ی ۵ ساعت آسیا شده (شکل ۱- ح) هیچ قله‌ای از اکسیدهای

اولیه دیده نمی‌شود.

طیف پودر آسیا شده پس از گرمادهی به مدت ۴ ساعت در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف پراش نشان می‌دهد که فاز ابررسانای  $Y-123$  تشکیل شده است. این ترکیب دارای ساختار بلوری راستگوشی (اورتورومبیک) با گروه فضایی  $Pmmm$  است. این داده‌ها همخوانی خوبی با گزارش‌های دیگر دارند [۱۲].



شکل ۱ طیف پراش پرتو X از (الف) مخلوط پودرهای اولیه (ب) پس از ۰/۵ ساعت (پ) پس از ۱ ساعت (ت) پس از ۲ ساعت (ث) پس از ۲/۵ ساعت (ج) پس از ۳ ساعت (چ) پس از ۴ ساعت (ح) پس از ۵ ساعت آسیاکاری.



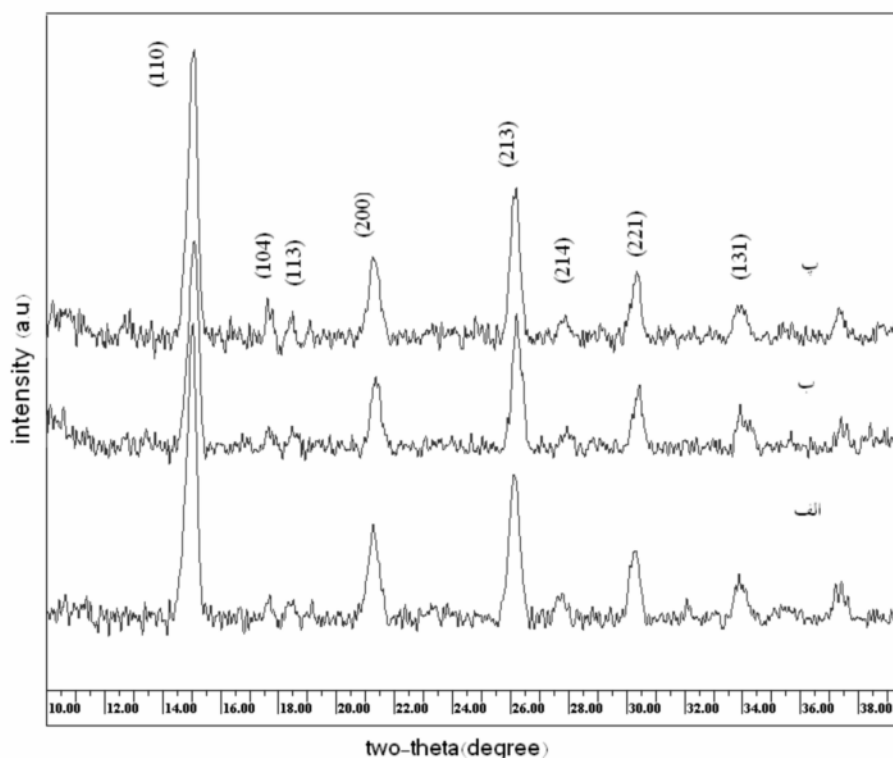
شکل ۲ طیف پراش پرتو X پس از گرمادهی به مدت ۴ ساعت.

نقش پراش پرتو X نمونه‌های  $(1-x)YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  +  $xMnO_2$  با  $x = 0.05, 0.1, 0.15$  پس از مرحله‌ی تفجوشی در شکل ۳ نشان داده شده است. طرح پراش نشان می‌دهد که فاز ابرسانی  $Y-123$  به صورت کامل تشکیل شده است، ولی با افزایش مقدار  $MnO_2$  ساختار و گروه فضایی آن تغییر نمی‌کند و پارامترهای شبکه بدون تغییر باقی می‌مانند. این نشان می‌دهد که Mn در ساختار شبکه وارد نمی‌شود و به صورت ناخالصی در مرز دانه‌ها جای می‌گیرد. ثابت‌های شبکه برای نمونه خالص YBCO با نرم افزار celref محاسبه و در جدول ۱ آورده شده‌اند.

اندازه‌ی بلورک‌ها از روی طیف پراش پرتو X ترکیب YBCO و با استفاده از فرمول شرر محاسبه شد. بنابر فرمول زیر:

$$D = \frac{k\lambda}{W \cos \theta}$$

D اندازه‌ی بلورک‌ها و k ثابتی است که به ریخت‌شناسی بلورک وابسته است و از ۰/۸۹ تا ۱/۳۹ رادیان تغییر می‌کند. در اینجا  $k = 1$  انتخاب شد که مستقل از ریخت‌شناسی خاص است.  $\lambda$  طول موج تابشی،  $\theta$  زاویه‌ی قله براگ و W پهنا در نیم ارتفاع است. بنابر فرمول بالا اندازه‌ی بلورک‌ها پس از تفجوشی ۲۰ nm محاسبه شد.



شکل ۳ طیف پراش پرتو X نمونه‌های  $(1-x)YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  +  $xMnO_2$  به ازای (الف)  $x = 0.05$  (ب)  $x = 0.1$  (پ)  $x = 0.15$  پس از تفجوشی.

جدول ۱ محاسبه‌ی پارامترهای شبکه نمونه  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  به وسیله‌ی نرم افزار celref.

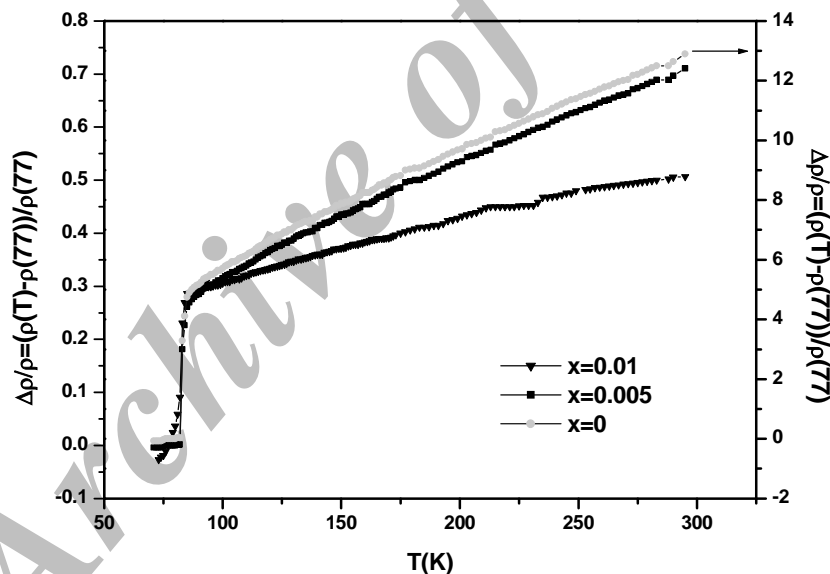
| x                | •       |
|------------------|---------|
| $a (\text{Å})$   | ۳,۸۰۶۱  |
| $b (\text{Å})$   | ۳,۸۲۲۵  |
| $c (\text{Å})$   | ۱۱,۵۷۸۷ |
| $V (\text{Å}^3)$ | ۱۶۸,۴۵۶ |

**اندازه‌گیری‌های الکتریکی**

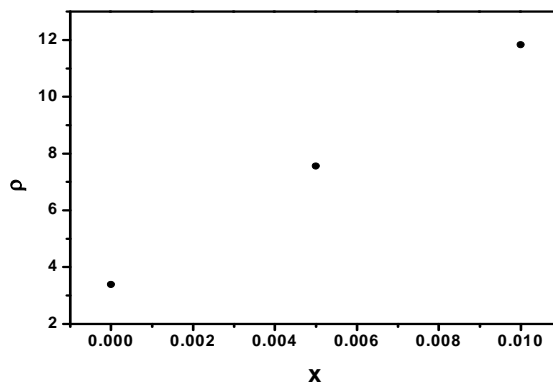
اندازه‌گیری مقاومت ویژه به روش استاندارد چهار سوزنی انجام گرفت. نمودار تغییرات ضریب خطی مقاومت ویژه بر حسب دما برای نمونه‌های  $xMnO_2 + (1-x)YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (با  $x = 0, 0.005, 0.01$ )، در شکل ۴ نشان داده شده است. دیده می‌شود شیب نمودارها پس از دمای گذار تفاوت دارند که نشان دهنده‌ی اختلاف در مقاومت نمونه‌هاست و از میزان رسانایی نمونه‌ها پس از دمای گذار کاسته شده است [۱۳].

شکل ۵ نمودار تغییرات مقاومت ویژه‌ی نمونه‌های  $xMnO_2 + (1-x)YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  به ازای مقادیر مختلف  $x$  در دمای اتاق را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که با افزایش مقدار  $MnO_2$  مقاومت نمونه‌ها افزایش یافته، زیرا افزایش مقدار باعث افزایش پراکندگی حامل‌های بار می‌شود. در نمونه با  $x = 0.015$  اثر مایسنر دیده نشد که می‌توان به این نتیجه رسید که افزایش ناخالصی فرومغناطیس  $MnO_2$

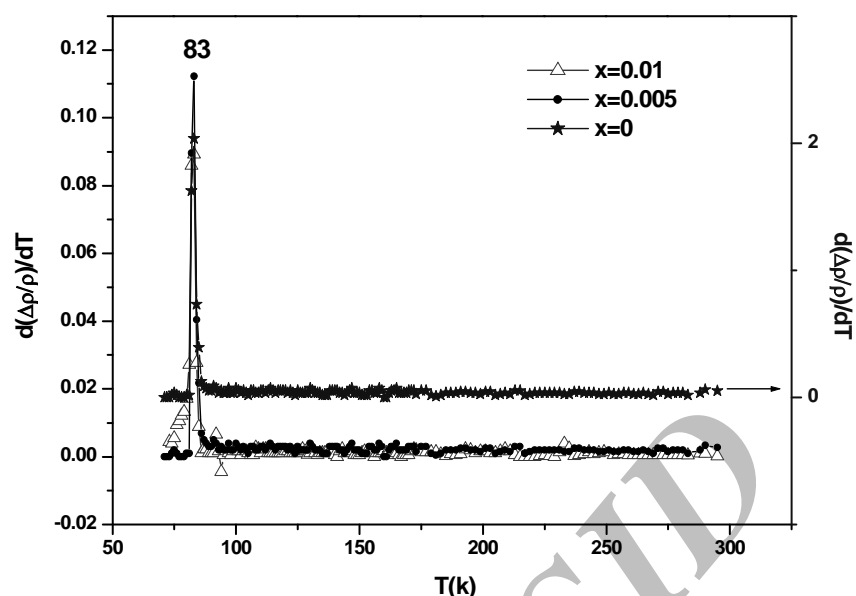
عبور شار مغناطیسی را از نمونه تسهیل می‌کند و طول هم‌دوسی زوج الکترون‌های ابررسانشی کاهش می‌یابد. شکل ۶ نیز منحنی تغییرات ضریب دمایی مقاومت ویژه برای همان نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مقادیر دمای گذار اندازه‌گیری شده در جدول ۲ آورده شده‌اند. چنان‌که دیده می‌شود، دمای گذار اندازه‌گیری شده برای همه نمونه‌ها  $83K$  است، این دمای گذار کمتر از دمای گذار اندازه‌گیری شده برای نمونه‌هایی است که به روش واکنش حالت جامد ( $T_c > 93 K$ ) ساخته شده‌اند. می‌دانیم در ابررساناهای با دمای بالا، دمای گذار به‌شدت به مقدار اکسیژن بستگی دارد. ساخت نانو پودر YBCO به روش فعال‌سازی مکانیکی، منجر به تهی‌جای‌های اکسیژن در شبکه‌ی نمونه می‌شود، در نتیجه دمای گذار کاهش می‌یابد (زیرا فرایند فعال‌سازی در محفظه‌ای کاملاً مسدود انجام می‌گیرد و تبادل اکسیژن در این محفظه بسیار محدود است).



شکل ۴ تغییرات مقاومت بر حسب دما برای نمونه‌های  $xMnO_2 + (1-x)YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  به ازای مقادیر مختلف  $x$ .



شکل ۵ نمودار تغییرات مقاومت ویژه‌ی نمونه‌های  $xMnO_2 + (1-x)YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  به ازای مقادیر مختلف  $x$  در دمای اتاق.



شکل ۶ منحنی تغییرات ضریب دمایی مقاومت ویژه‌ی نمونه‌های  $x\text{MnO}_2 + (1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  به ازای مقادیر مختلف  $x$ .

جدول ۲ دمای گذار ابررسانای  $x\text{MnO}_2 + (1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  به روش مکانوشیمیایی به ازای مقادیر مختلف  $x$ .

| مکانوشیمیایی                        | روش ساخت |
|-------------------------------------|----------|
| $\text{MnO}_2$ با ناخالصی $T_c$ (K) | ناخالصی  |
| ۸۳                                  | ۰        |
| ۸۳                                  | ۰٫۰۰۵    |
| ۸۳                                  | ۰٫۰۱     |
| از دست رفتن ویژگی ابررسانایی        | ۰٫۰۱۵    |
| از دست رفتن ویژگی ابررسانایی        | ۰٫۰۲     |

#### بررسی تصویر TEM

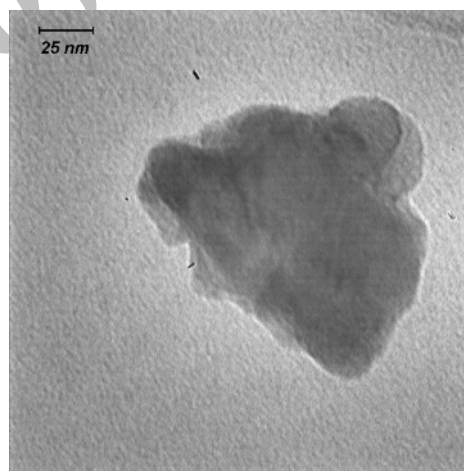
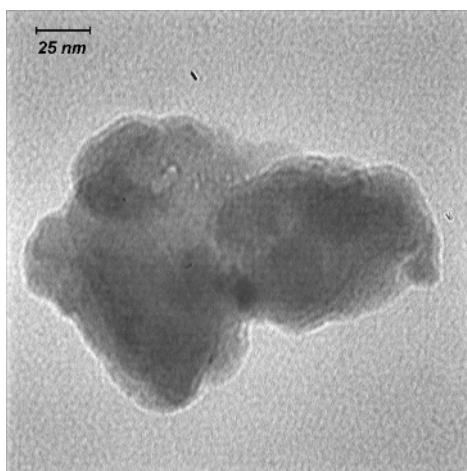
قرص YBCO بدست آمده از مرحله‌ی تفجوشی را به مدت ۱۵ دقیقه با آسیای دستی آسیا کرده و از پودر حاصل با استفاده از TEM تصویر برداری شد، که اندازه‌ی دانه‌های پودر YBCO بین ۲۰ nm تا ۳۵ nm به دست آمد.

چنان‌که گفته شد تصویر نشان داده شده در شکل ۷ از دانه‌های پودری پس از مرحله‌ی تفجوشی گرفته شده است. بنابراین دانه‌ها به هم چسبیده‌اند و به صورت جدا از هم دیده نمی‌شوند، ولی در تصویر می‌توان دانه‌ها را با اختلاف رنگ و با دقت بیشتری از یکدیگر تشخیص داد. این تصویر با گزارش‌های دیگر سازگار است [۱۴].

مقایسه‌ی نتایج حاصل از روش مکانوشیمیایی با روش سل - ژل جدول ۳ پارامترهای موثر در ساخت ابررسانای YBCO را به روش‌های سل - ژل [۱۰] و مکانوشیمیایی نشان می‌دهد. دیده می‌شود که زمان تکلیس از ۲۴ ساعت در روش سل - ژل به ۴ ساعت در روش مکانوشیمیایی کاهش یافته است. در مرحله‌ی تفجوشی و مدت نگهداری نمونه در دمای بالا، از ۷۲ ساعت در روش سل - ژل به ۴ ساعت در روش مکانوشیمیایی کاهش یافته است. بنابراین می‌توان به این نتیجه رسید که با بهینه‌سازی پارامترهای درگیر، تولید ابررسانای YBCO به روش مکانوشیمیایی به زمان بسیار کمتری نیاز دارد.

جدول ۳ مقایسه‌ی پارامترهای موثر در ساخت ابررسانای YBCO به روش‌های مختلف.

| مکانوشیمیایی | سل - ژل<br>[۱۰] | روش ساخت                |   | مراحل شکل‌گیری           |
|--------------|-----------------|-------------------------|---|--------------------------|
|              |                 | زمان (h)                | دما ( $^{\circ}C$ )                       |                          |
| ۴            | ۲۴              | زمان (h)                |   | گرمادهی اولیه<br>(تکلیس) |
|              |                 | دما ( $^{\circ}C$ )     |   |                          |
| ۸۵۰          | ۸۵۰             | دما ( $^{\circ}C$ )     |   | تفجوشی                   |
|              |                 | نگهداری در<br>دمای بالا | زمان (h)                                  |                          |
| ۹۳۰          | ۹۵۰             | دما ( $^{\circ}C$ )     | نگهداری در<br>دمای ۵۰۰<br>( $^{\circ}C$ ) | تفجوشی                   |
| ۴            | ۷۲              | فشار اکسیژن             | زمان (h)                                  |                          |
| ۰/۵atom      | ۱atom           | فشار اکسیژن             | زمان (h)                                  |                          |
| ۷            | ۹               | فشار اکسیژن             | زمان (h)                                  |                          |



شکل ۷ دو تصویر TEM از نانو ذرات YBCO پس از تفجوشی در دمای  $930^{\circ}C$  در اثر تفجوشی نانو ذرات پودر به هم چسبیده‌اند ولی هنوز ابعاد نانویی خود را حفظ کرده‌اند.

ولی در دماهای بالاتر از دمای گذار رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهند. نمونه‌ها با  $(x > 0.15)$  ابررسانا نیستند.

#### مراجع

- [1] Gavrilo D., Vinogradov O., Shaw W. J. D., "Simulation of grinding in a shaker ball mill", Journal of Powder technology 101 (1999) 63-72.  
[2] Chen G., Niu D., Liu X., "Preparation of  $SrAl_2O_4$  from an oxide mixture via a high-energy

#### برداشت

در این تحقیق ابررسانای  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  به روش مکانوشیمیایی ساخته شد و دمای گذار نمونه‌های  $(0.15 < x < 0.1)$  اندازه‌گیری شد. ویژگی ابررسانایی نمونه‌ها با آزمایش مایسنر تایید شد و دمای گذار هر سه نمونه‌ی اول  $83 K$  به دست آمد.

"The effect of susceptor inclination angle on the quality of superconducting YBCO thin films prepared by a photo-assisted MOCVD system", Journal of Physica C 468 (2008) 1053–1059.

[9] Choy J. H., Choe W. Y., Choi Q. W., "Preparation of 90k superconductor  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  via oxide precursors  $BaCuO_2$  and  $Y_2Cu_2O_5$ ", Journal of Mat. Res. Bull. 24 (1989) 867-874.

[۱۰] افرا ابراهیمی مقدم، "پایان نامه کارشناسی ارشد"، گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۸۷.

[11] Regnier S., Marfaing J., "Detailed analysis of the zero critical temperature improvement in Mn- $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  composites from electrical and structural studies", Journal of Materials Science And Engineering B 34 (1995) 116-123.

[12] LePage Y., McKinnon W. R., Tarascon J. M., Greene L. H., Hull G. W., Hwang D., "Room-temperature structure of the 90-K bulk superconductor  $YBa_2Cu_3O_{8-x}$ ", Journal of Physical Review B 35 (1987) 7245-7248.

[13] Regnier S., Alfred-Duplan C., Vacquier G., Marfaing J., "Effect of Mn inclusion in superconducting YBCO-Based composites", Journal of Applied Superconductivity 4 (1996) 41-51.

[14] Pan H. Y., Xu X. L., Guo J. D., "TEM characterization of nanoscale YBCO particles", Journal of Materials Letters 57 (2003) 3869-3873.

ball milling", Journal of Alloys and Compounds 399 (2005) 280–283.

[3] Schilling P. J., Palshin V., Tittsworth R. C., He J. H., Ma E., "Overlapping solid solubility in mechanically alloyed Fe-Ni and Fe-Cu", Journal of Physical Review B 68 (2003) 224204.

[4] Fogagnolo J. B., Velasco F., Robert M. H., Torralba J. M., "Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders", Journal of Materials Science and Engineering A 342 (2003) 131-143.

[5] Suryanarayana C., "Mechanical alloying and milling", Journal of Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184.

[6] Le Page Y., Siegrist T., Sunshine S. A., Schneemeyer L. F., Murphy D. W., Zahurak S. M., Waszczak V., McKinnon W. R., Tarascon J. M., Hull G. W., Greene L. H., "Structural properties of  $Ba_2RCu_3O_7$  high- $T_c$  superconductors", Journal of Physical Review B 36 (1987) 3617-3621.

[7] Jang G. E., Oh W. S., Kim C. J., Han Y. H., Jung S. Y., Sung T. H., "The effect of impregnation by resin and CNT compound on the mechanical and magnetic properties of YBCO superconductor", Journal of Physica C 468 (2008) 411–1414.

[8] Fang X., Li G., Li S., Zhao L., Li W, Zhang B., Du G., Chou P., Li H., Zuo R., He L., Chen C,