

Bi_{1.66}Pb_{0.34}Sr₂Ca₂Cu₃O superconductor preparation via solid-state reaction and sol-gel methods and the structural and magnetic properties compression with Aldrich sample

H. Salamati^{*}, P. Kameli, B. Mohammadzadeh, P. Pakzad, Z. Talaei, T. Morshedloo, D. Sohrabi, I. Abdolhosseini

Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran, 84156-83111

(Received: 19/3/2009, in revised form: 5/6/2009)

Abstract: In this paper, Bi_{1.66}Pb_{0.34}Sr₂Ca₂Cu₃O superconductor powders have been prepared via sol-gel and solid-state reaction methods. The structural and magnetic properties have been studied by the X-Ray diffraction (Fullprof analysis) and magnetic susceptibility measurements. The superconductivity and structural properties of the samples have been compared with the properties of a commercially available sample from Aldrich Company.

Keywords: *solid-state reaction method, sol-gel method, magnetic susceptibility.*

^{*} Corresponding author, Tel.: +98 (0311) 3913717, Fax: +98 (0311) 3912376, E-mail: Salamati@cc.iut.ac.ir



ساخت $\text{Bi}_{1/66}\text{Pb}_{0/34}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ به روش‌های واکنش حالت جامد و سل ژل، و مقایسه خواص ساختاری و مغناطیسی آنها با نمونه آلدריך (Aldrich)

هادی سلامتی*، پرویز کاملی، بتول محمدزاده، امین پاکزاد، زهرا طلایی، تکتیم مرشدلو،
داود سهرابی، اسماعیل عبدالحسینی

آزمایشگاه ابررسانایی، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶، ایران

(دریافت مقاله: ۸۷/۱۲/۱، نسخه نهایی: ۸۸/۳/۵)

چکیده: در این مقاله روش‌های واکنش حالت جامد و سل ژل برای ساخت ابررسانای $\text{Bi}_{1/66}\text{Pb}_{0/34}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ با استفاده از اندازه-گیری طیف پراش پرتو ایکس، آنالیز ساختاری با نرم افزار FullProf و پذیرفتاری مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت و با نمونه تهیه شده از شرکت آلدריך مقایسه شده است.

واژه‌های کلیدی: روش واکنش حالت جامد، روش سل-ژل، پذیرفتاری مغناطیسی و ابررسانای BSCCO.

مقدمه

در میان ترکیب‌های ابررسانای دمای بالا، ترکیب‌های YBCO و TBCCO به خاطر شکنندگی زیاد و رفتار پیوند ضعیف مرزانه‌ها که ناشی از سمت‌گیری گستره‌ای دانه‌هاست، نسبت به ترکیب‌های BSCCO، چگالی جریان بحرانی کمی دارند. بنابراین در ساخت سیم‌های ابررسانا اغلب از ترکیب‌های BSCCO استفاده می‌شود [۱، ۲].

سیم‌ها و نوارهای ابررسانای $\text{Bi}_{1/66}\text{Pb}_{0/34}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ گرچه به خاطر ویژگی‌های ترابریشان بسیار اهمیت دارند، ولی مشکلات ساخت و دریافت ویژگی‌های بهینه، کاربرد آن‌ها را دشوار کرده است. یکی از دلایل اصلی ایجاد این محدودیت‌ها، پیوندهای ضعیف بین دانه‌ای و توانایی ضعیف میخکوبی شار است که می‌تواند ناشی از وجود مرزانه‌ها، فضاها خالی و کمبود اکسیژن باشد. علاوه بر این مواردی مثل عنصرسنجی، اندازه ذره، چگالی، اندازه فازهای ثانویه، آرایش دانه‌ها و تعداد رشته‌ها از عوامل بسیار مؤثر در توانایی عبور جریان از نمونه ابررسانا هستند. با

بهینه‌سازی روش‌های ساخت پودر اولیه، نحوه و زمان آسیاب-کاری، برنامه گرمادهی‌ها و تنظیم مقدار اکسیژن در طول فرایند ساخت، می‌توان تا حدی این محدودیت‌ها را از میان برداشت. چگالی جریان بحرانی در این نمونه‌ها با عواملی مثل خلوص فاز ابررسانا، اتصال و صف آرایشی دانه‌ها و نیز گیراندازی شار مغناطیسی محدود می‌شود [۳].

تهیه پودر همگنی از مخلوط نمک‌های معدنی ترکیب ابررسانای $\text{Bi}_{1/66}\text{Pb}_{0/34}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ به تشکیل فاز ۲۲۲۳ کمک می‌کند و درصد فازهای ثانوی را کاهش می‌دهد. علاوه بر این اندازه و همگنی ذرات در این مرحله موجب انجام بهتر مراحل غلتک-کاری و گرمادهی‌ها در مراحل بعدی می‌شود. نمک‌های معدنی مورد نیاز عبارتند از اکسیدها، کربنات‌ها، استات‌ها و یا نیترات‌های عناصر Bi، Sr، Ca و Cu که بیشتر از نمک معدنی Pb نیز استفاده می‌شود. به طور کلی پودر اولیه به دو روش حالت جامد و محلول شیمیائی تهیه می‌شود [۴].

* نویسنده مسئول، تلفن: ۳۹۱۳۷۱۷ (۰۳۱۱) ۹۸+، نمابر: ۳۹۱۲۳۷۶ (۰۳۱۱) ۹۸+، پست الکترونیکی: Salamati@cc.iut.ac.ir

روبرو نمی‌شوند. شکل (۱) برنامه گرمادهی بر حسب زمان را در مرحله تکلیس و کلوخه‌سازی نشان می‌دهد [۷]. در مقایسه با روش‌های حالت جامد، برتری روش‌های شیمیایی را می‌توان در ۳ مورد زیر خلاصه کرد: (الف) کاهش انرژی مکانیکی مورد نیاز برای آسیاب کاری‌ها و زمان گرمادهی‌ها.

(ب) توانایی تولید اندازه مناسب ذرات به عنوان یک نتیجه مخلوط کاتیونی در مقیاس اتمی که مخصوصاً در مورد سیم و نوارهای ابررسانا بسیار سودمند است.

(ج) کاهش آلودگی ناشی از آسیاب کاری و به طور کلی، استفاده از پودرهای اولیه‌ای که به روش آگون تهیه شده‌اند، امکان ساخت ابررساناهای سرامیکی دمای بالا با کیفیت مناسب را فراهم می‌آورد و برای تولید انبوه بسیار مؤثر است. این روش جایگزین بسیار خوبی برای آسیاب کاری‌های طولانی و مکرر و یا استفاده از روش‌های پیشرفته آسیاب کاری است.

برای ساخت نمونه به روش سل-ژل (نمونه B) دو آگون متفاوت، یکی آگون پایه و دیگری آگون مواد به شرح زیر در دو ظرف جدا آماده شدند. برای تهیه آگون مواد، نیترات مواد اولیه شامل، $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (۹۸٪، PRS)، $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (۹۹/۵٪، Reidel-)، $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (۹۸٪، Merck)، در ۵۰۰ cc اسید نیتریک آگون رقیق و آب یون‌زدایی شده حل شدند. به موازات تهیه آگون مواد، آگون اسیدی پایه نیز با حل اسید EDTA ($\text{N}_2\text{H}_{10}\text{O}_8$) با خلوص ۹۹/۴٪ از محصولات شرکت Merck) به نسبت مولی برابر با تعداد کل کاتیون‌ها، همراه با اتیلن‌گلیکول (EG) به نسبت مولی ۳/۵ برابر کل کاتیون‌ها در ۵۰۰ cc آب یون‌زدایی شده و آمونیاک (NH_3)، ۲۴٪) آماده شد.

پس از آماده شدن آگون‌های اولیه، در حالی که آگون پایه در دمای 80°C به آرامی با هم زن مغناطیسی هم‌زده می‌شد، آگون مواد به صورت قطره - قطره و با آهنگ تقریبی ۱۰۰ قطره بر دقیقه به آن اضافه شد. پس از پایان فرایند آمیخته شدن دو آگون، حالت ژله‌ای در آگون نهایی به خوبی قابل دیدن بود. برای خشک کردن ژل از یک حمام روغن استفاده شد تا ژل به طور همه‌جانبه گرمادهی شود. بدین ترتیب، ژل پس از ۴۸ ساعت به طور همگن خشک شد. برای جدا شدن از ظرف و نیز خشک شدن کامل، به مدت ۳ ساعت تا دمای 400°C گرم داده شد. پودر سیاه رنگ حاصل پس از کمی سایش، بنابر (نمونه A) تکلیس و کلوخه‌سازی شد.

چنانکه گفته شد، کاهش اندازه ذره یکی از عوامل مؤثر در افزایش چگالی جریان بحرانی نمونه‌های ابررساناست. بدین منظور استفاده از روش‌های پیشرفته آسیاب کاری مثل پودرسازی در اثر برخورد شدید گلوله‌ها، می‌تواند بسیار سودمند باشد. [۵]

روش‌های محلول شیمیایی، شامل روش‌های هم‌رسوبی^۱، سل-ژل^۲، ماتریس پلیمری^۳ و تجزیه‌ای^۴ که نیاز به آسیاب کاری‌های مکرر ندارد، پودر همگنی با دانه‌های بسیار ریز فراهم می‌شود.

روش سل-ژل برای ایجاد پودرهای بسیار ریز، با توزیع یکنواخت بسیار مناسب است. برتری این روش نسبت به روش‌های دیگر، توزیع همگن‌تر و واکنش‌پذیری بالاتر اجزاء، کاهش مراحل ساخت، ریزساختار ریزتر و چگالی بالاتر ابررسانایی است [۶].

ساخت و آزمایش‌ها

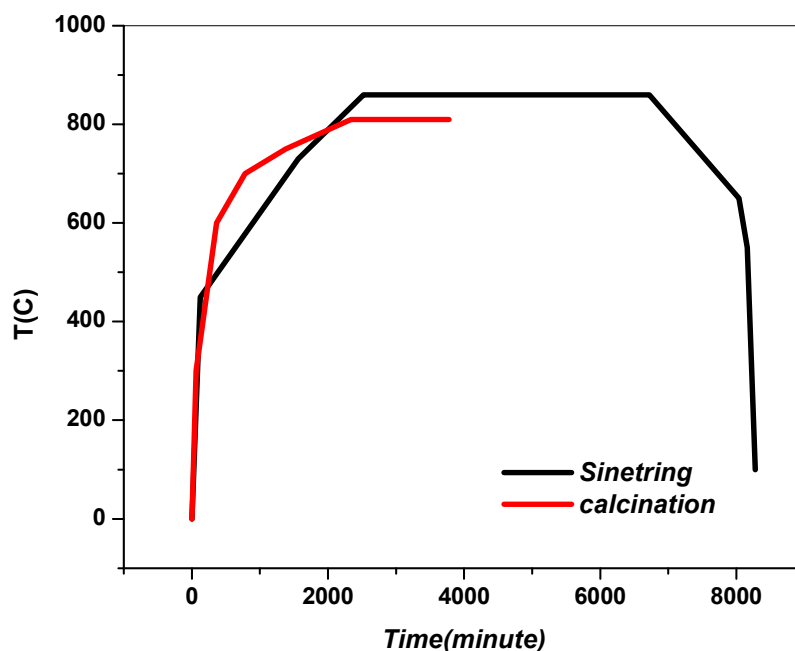
برای تهیه نمونه با ترکیب اسمی $\text{Bi}_{1/66}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ از دو روش واکنش حالت جامد و سل-ژل استفاده شده است. در روش حالت جامد پودرسازی از اکسید و یا کربنات‌های عناصر اولیه استفاده می‌شود و با آسیاب کاری‌های مکرر، همراه با گرمادهی‌های میانی پودر نهایی حاصل می‌شود. برای ساخت نمونه به روش واکنش حالت جامد (نمونه A)، پودر اکسیدهای PbO ، Bi_2O_3 ، CaO ، CuO و کربنات SrCO_3 با درجه خلوص بیش از ۹۹/۹۹ درصد استفاده شده است. پودرها با هم مخلوط و به مدت ۱ ساعت آسیاب شدند و سپس با ریختن محصول به دست آمده در بوته‌های آلومینا و قرار دادن آن در کوره‌های مکعبی برای مدت ۲۴ ساعت در دمای 810°C درجه سانتی‌گراد تکلیس شدند. عمل آسیاب و تکلیس برای سه بار متوالی تکرار شد. محصول به دست آمده در قالب‌های ویژه‌ای در فشاری معادل ۱۲ تن به صورت قرص‌هایی به قطر حدود ۲۰ میلی‌متر و ضخامت ۲ تا ۳ میلی‌متر در آمدند. عملیات گرمادهی در مرحله کلوخه‌سازی در فشار محیط و بدون استفاده از شار اکسیژن انجام شد، زیرا نمونه‌های $\text{Bi}_{1/66}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ هنگام تشکیل فاز، معمولاً فقط اکسیژن‌های اضافی را از دست می‌دهند و با کمبود اکسیژن

1 - Co precipitation

2 - Sol-Gel

3 - Polymer Matrix

4 - Decomposition



شکل ۱ نمودار گرمادهی در مرحله تکلیس و کلوخه‌سازی نمونه $Bi-2223$ در روش واکنش حالت جامد.

نتایج و بحث

اعمال میدان مغناطیسی متناوب به نمونه‌ها، اختلاف فازی در تابع پاسخ نمونه‌ها به وجود می‌آورد که شامل دو جمله همفاز χ' و ناهمفاز χ'' است. برای یک نمونه ابررسانا، χ' معادل پوشش ابرجریان و χ'' اتلاف انرژی ناشی از پسماند مغناطیسی و حرکت خطوط شار مغناطیسی هستند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری پذیرفتاری متناوب و تغییرات منحنی‌های χ' (بخش حقیقی منحنی) و χ'' (بخش موهومی منحنی) با میدان مغناطیسی متناوب، اطلاعات با ارزشی از ویژگی‌های ساختاری نمونه برداشته و می‌توان با استفاده از آن تعدادی از پارامترهای سرشتی و تغییرات آنها را بررسی کرد. مهمترین ویژگی که باید به آن اشاره کرد، ویژگی ابررسانندگی دانه‌ای و بین دانه‌ای است که تاثیر مستقیمی روی منحنی‌های χ' و χ'' دارد. با افزایش دما، میدان مغناطیسی نخست بین دانه‌های ابررسانا نفوذ می‌کند (تشکیل گردابه‌های شار بین دانه‌های ابررسانا)، که با دومین تشدید بخش حقیقی منحنی پذیرفتاری همخوانی دارد، و سپس به درون دانه‌های ابررسانا نیز آغاز به نفوذ خواهد کرد که این با اولین افت بخش حقیقی منحنی پذیرفتاری همخوان

است. در شکل (۲) تغییرات مولفه‌های حقیقی و موهومی پذیرفتاری مغناطیسی AC نمونه‌ها بر حسب دما در بسامد ۳۳۳ Hz و میدان ۰/۸ A/m نشان داده شده است. می‌دانیم که در ترکیب‌های ساختار دانه‌ای

$$\chi' = f_g \chi'_g + (1 - f_g) \chi'_m \quad (1)$$

f_g کسر حجمی موثر دانه‌ها، χ'_g پذیرفتاری مغناطیسی حقیقی دانه‌ها، χ'_m پذیرفتاری مغناطیسی حقیقی بین دانه‌ای است.

با توجه به اینکه در دماهای پایین و میدان‌های بالا، رابطه بین عوامل به صورت زیر است

$$\chi'_g = -1, \chi'_m = 0 \rightarrow \chi' = -f_g \quad (2)$$

در دماهای بالا (بالتر از T_{cj} ، دمای گذار بین دانه‌ای) $\chi' \rightarrow 0$ و تنها سهم دانه‌ها در χ' وجود دارد و در نتیجه میزان افت χ' نمایانگر نسبت حجمی فاز ابررسانایی خواهد بود، و چون میزان افت χ' در نمونه B بیشتر است، نسبت حجمی فاز ابررسانایی در آن بیشتر خواهد بود [۵].

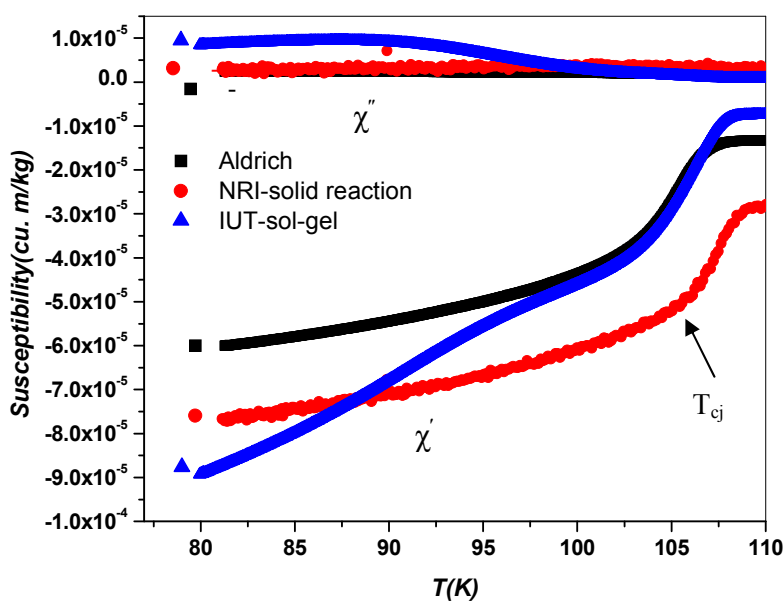
شده، در نظر گرفته نشده است. در همه این نمونه‌ها فاز $\text{Bi}_{1/66}\text{Pb}_{0/34}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ با ساختار بلوری چارگوشی (گروه فضایی $I4/MMM$) و ثابت‌های شبکه $a = 5.401 \text{ \AA}$ و $c = 3.71 \text{ \AA}$ با ساختار بلوری راستگوشی (گروه فضایی $FMMM$) و ثابت‌های شبکه $a = 5.39 \text{ \AA}$ ، $b = 5.421 \text{ \AA}$ و $c = 3.71 \text{ \AA}$ فاز $\text{Bi}_{1/66}\text{Pb}_{0/34}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ با ساختار بلوری راستگوشی (گروه فضایی $FMMM$) و ثابت‌های شبکه $a = 5.39 \text{ \AA}$ ، $b = 5.42 \text{ \AA}$ و $c = 3.71 \text{ \AA}$ فاز $\text{CaCu}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_8$ و فاز $(\text{BiO})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ با ساختار بلوری چارگوشی (گروه فضایی $P4$) با ثابت‌های شبکه $a = 5.37 \text{ \AA}$ و $c = 3.66 \text{ \AA}$ و نیز فاز $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ با ساختار بلوری تک میل (گروه فضایی $A2/a$) و ثابت‌های شبکه $a = 5.39 \text{ \AA}$ ، $b = 5.30 \text{ \AA}$ و $c = 2.442 \text{ \AA}$ وجود دارد. $\beta = 90^\circ$ و درصد فازها در نمونه‌های A، C و برای فاز Bi-۲۲۲۳ به ترتیب ۸۱، ۸۶ و ۸۱ درصد، برای فاز Bi-۲۲۱۲، ۱۴، ۷ و ۱۲ درصد و برای فاز Bi-۲۲۰۱، ۵، ۷ و ۷ درصد است. این نتایج نشان می‌دهند که درصد فاز Bi-۲۲۲۳ در نمونه تهیه شده به روش سل-ژل بیشتر است.

شکل (۲) دمای گذار بین دانه‌ای ۱۰۵ کلون را برای نمونه B و دمای گذار بین دانه‌ای ۱۰۸ کلون را برای نمونه A نشان می‌دهد. ولی با توجه به اینکه افت χ' در نمونه B بیشتر است و در دمای ۷۷ کلون، مقدار کمتری را نشان می‌دهد، نمونه B دارای خواص ابررسانایی بهتری است.

طرح پراش پرتو X پس از مرحله خشک کردن، همراه با برچسب‌های میلر وابسته به ۳ فاز، $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{O}_{11}$ و $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3$ و CuBi_2O_6 با ساختارهای بلوری مندرج که در جدول (۱)، در شکل (۳) دیده می‌شوند.

تصاویر SEM از نمونه B در شکل (۴) نشان داده شده است که در این تصاویر تشکیل صفحات ابررسانایی فاز ۲۲۲۳-Bi به طور یکنواخت در سراسر نمونه دیده می‌شود.

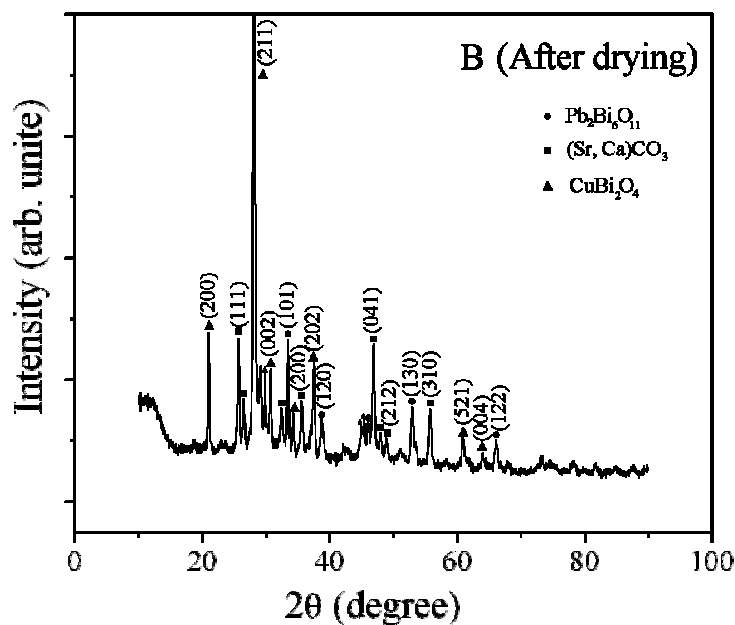
شکل (۵) نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های A، B و C را نشان می‌دهد. آنالیز این نقش‌ها با نرم افزار Fullprof انجام شد که بر اساس نتایج این آنالیز، شاخص‌های میلر وابسته به دسته صفحات بلوری روی هر قله نوشته شده‌اند. در این آنالیز، توان دوم X که معیاری از برازیده بودن است، کمتر از ۲ بود که مقدار قابل قبولی است. در این محاسبات، قله (۰۰۲) که فقط در پراش پرتو ایکس نمونه آلدریچ اندازه‌گیری



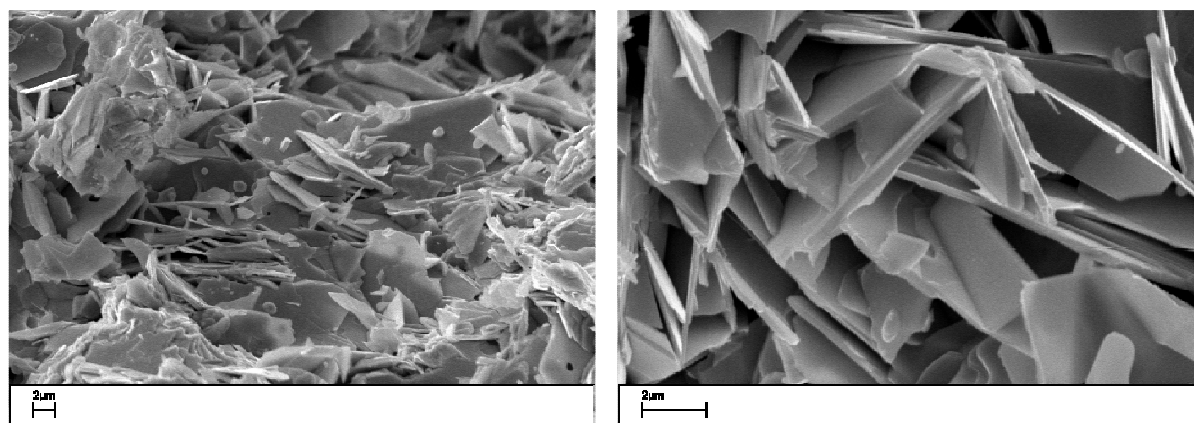
شکل ۲ نمودار پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌های پودری بر حسب دما در میدان ۰/۸ آمپر بر متر و بسامد ۳/۳۳۳ Hz.

جدول ۱ ساختار بلوری فازهای نشان داده شده در نقش پراش پرتو x برای پودر نمونه B پس از مرحله خشک کردن.

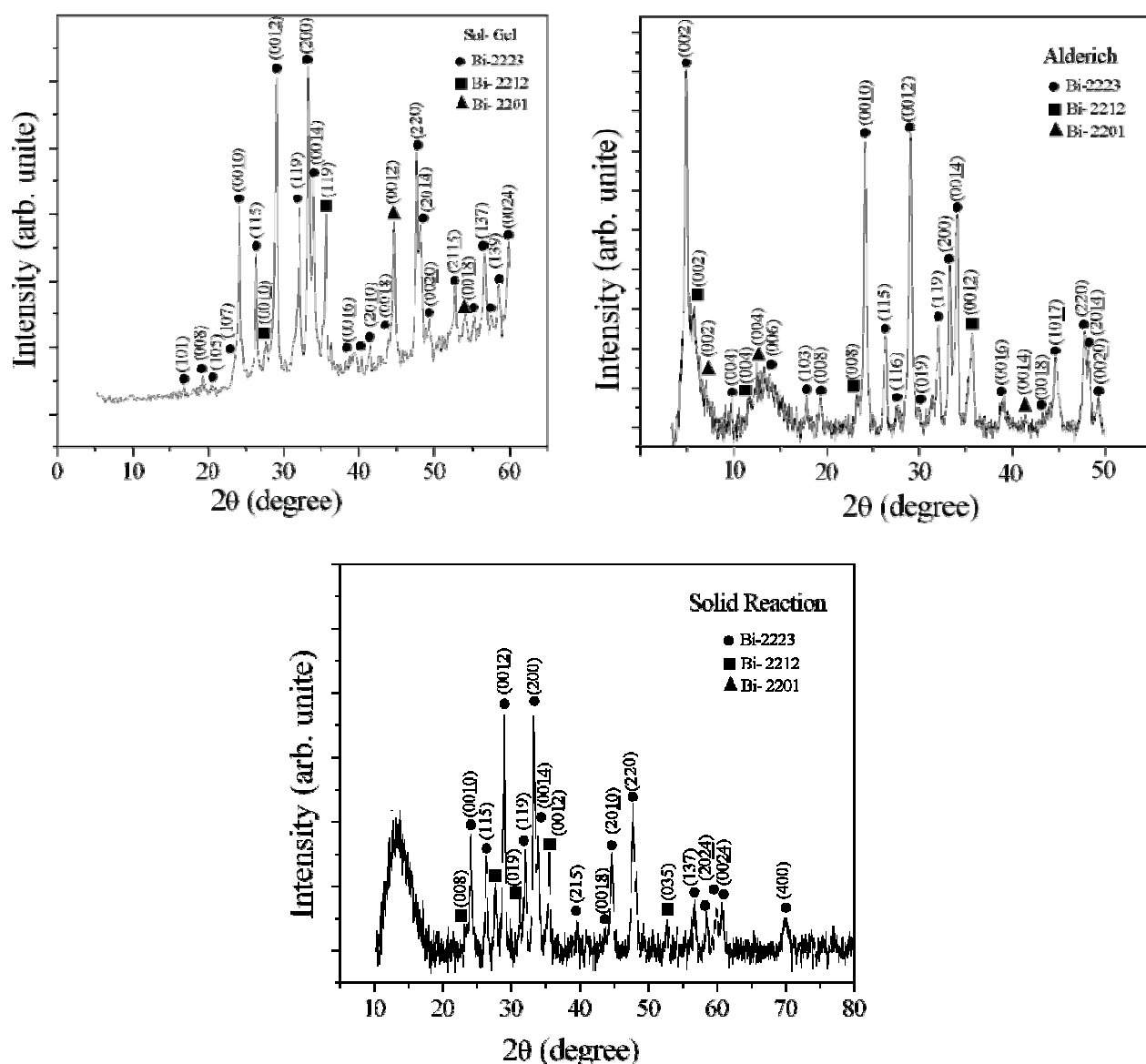
فاز	ساختار بلوری	گروه فضایی	ثابت‌های شبکه		
			a (Å)	b (Å)	c (Å)
$Pb_2Bi_8O_{11}$	تک میل	$P21M$	۴,۰۷۷۱۳۱	۵,۶۹۶۸۳۶	۳۷,۵۶۳۶۱۳
$(Sr,Ca)CO_3$	راستگوشی	$Pmcn$	۵,۰۴۷۲۰۳	۸,۲۱۸۲۸۳	۸,۸۸۵۵۶۸
$CuBi_2O_4$	چارگوشی	$P4/ncc$	۸,۴۷۹۳۳۹	۵,۸۳۰۲۹۰	۵,۸۳۰۲۹۰



شکل ۳: نقش پراش پرتو x برای پودر نمونه B پس از مرحله خشک کردن.



شکل ۴ تصاویر SEM از نمونه B در مرحله نهایی.



شکل ۵ پراش پرتو ایکس نمونه‌های A, B و C و نتایج آنالیز Full Prof.

برداشت

شرکت Aldrich، شباهت زیادی بین ویژگی‌های بلوری آنها برقرار است.

مراجع

- [1] Jin S., "Processing and properties of high- T_c superconductor", World Scientific, 1992, 121-154.
- [2] Gul I.H., Anis-ur-Rehman M., Maqsood A., "Temperature dependence of thermal and electrical conductivity of Bi-based high- T_c (2223) superconductor", Physica C 450 (2006) 83-87

ابرسانای $\text{Bi}_{1/66}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ به دو روش واکنش حالت جامد و سل ژل ساخته شدند. اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی و آنالیز Full Prof نشان می‌دهد که نمونه ساخته شده به روش سل-ژل دارای وابستگی‌های بین دانه‌ای بهتر، و تشکیل فاز بهتر نسبت به نمونه ساخته شده به روش واکنش حالت جامد است. با مقایسه پارامترهای شبکه و درصد فازهای تشکیل شده در نمونه‌های ساخته شده و نمونه خریداری شد از

of BSCCO powder prepared by attrition milling", Supercond. Sci. Technol. 18 (2005) 317- 324.

[6] Calleja A., Casas X., Serradilla I.G., Segarra M., Sin A., Odier P., Espiell F., "*Up- scaling of superconductor powders by the acrylamide polymerization method*", Physica C 372-376 (2002) 1115- 1118.

[7] Abdolhosseini I., Kameli P., Salamati H., "*The effect of precursor powder size on the microstructure and intergranular properties of Bi2223 superconductors*", Japanese Journal of Applied Physics (JJAP), 47, 6, 4505-4510 (2008).

[3] Yi H.P., Han Z., Zhang J.S., Liu T., Liu L., Li M.Y., Liu J.Q., Zheng Y.K., "*Research status of the manufacturing technology and application properties of Bi-2223/Ag tapes at Innost*", Physica C 412-414 (2004) 1073-1078.

[4] Garnier V., Caillard R., Desgardin G., "*Bi (Pb)₂ Sr₂ Ca₂ Cu₃ O₁₀ ceramic synthesized using a polymer matrix method*", Journal the European Ceramic Society 21 (2001) 1139-1142.

[5] Patel R.H., Nabialek A., Niewczas M., "*Characterization of superconducting properties*