IRANIAN SOCIETY of CRYSTALLOGRAPHY and MINERALOGY

Vol. 11, No. 2, 1382/2003 Fall

IRANIAN JOURNAL of CRYSTALLOGRAPHY and MINERALOGY

Study on the structure of $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ceramic superconductor

M.zargar Shoushtari, L. Borvayeh and M. Farbod
Department of physics, Shahid Chamran University
M_Zargar@Hotmail.com

(received: 31/12/2002, received in revised form: 23/11/2003)

Abstract

The structural properties of $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ high Tc superconductor by XRD, SEM and EDX, resistivity, critical electrical current density and oxygen content measurement have ben studied. The sample of $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ is prepared by solid state reaction, with two different thermal conditions. The XRD results have shown the formation of pure phase of $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. The oxygen content measurement for two samples by Iodometric titration gives 6.76±0.9 and 7.0±0.09. The measurement of critical current density measurement for two samples has shown that between Jc and Jco the potential versus current has exponential behavior ($V = \alpha I^{\beta}$). Also measuring Jc near transition temperature gives lower critical current density than measuring it far from the transition temperature. The critical current density of the sample with lower oxygen content is lower than in other samples. The SEM results showed that by increasing the oxygen content and slow cooling, the grains growth of sample increase.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-27]

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران
سال ۱۳۸۲، شمارهٔ ۲، پاییز و زمستان ۸۲، از صفحهٔ ۲۱۱ تا ۲۲۰
انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران

بررسی و مقایسه ساختار ابررسانای سرامیکی $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ با دو شیوهٔ پخت

مرتضی زرگر شوشتری و لیلا بروایه و منصور فربد

دانشگاه شهید چمران اهواز ـ دانشکدهٔ علوم ـ گروه فیزیک

(دریافت مقاله ۱۳۸۱/۱۰/۱۰ , دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۲/۹/۲)

چکیده

در این مقاله نتایج بررسی‌های انجام شده روی ساختار بلوری به وسیله XRD ، SEM، و EDX، مقاومت ویژه، چگالی جریان بحرانی، و ضریب اکسیژن دو نمونه از ابررسانای سرامیکی $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ که به دو شیوهٔ گرمادهی متفاوت تهیه شده‌اند، ارائه شده‌اند. اندازه گیری ضریب اکسیژن نشان می‌دهد که یکی از نمونه‌ها در حالت آلایش فرو بهینه با ضریب اکسیژن ۶/۷۶ ± ۰/۰۹ و دیگری در حالت آلایش فرا بهینه با ضریب اکسیژن ۷/۰۶ ± ۰/۰۹ است. عکسهای SEM نشان می‌دهند که با افزایش دمای کلوخه‌سازی و نیز افزایش ضریب اکسیژن، دانه‌ها رشد کرده و اندازهٔ آنها تقریباً ۸ برابر می‌شود. نتایج بلور نگاشتی XRD نشان می‌دهند که دمای پایین و زمان طولانی مرحلهٔ تکلیس، موجب حصول فاز خالص ترکیب $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ می‌شود. همچنین بررسی قله‌های حاصل از نتایج XRD حاکی از آن است که اثر افزایش ضریب اکسیژن موجب افزایش خاصیت راستگوشی می‌شود. اندازه گیری چگالی جریان بحرانی نشان می‌دهد که در محدودهٔ Jc تا Jco تغییرات پتانسیل بر حسب جریان از مدل توانی $V=\alpha I^{\beta}$ پیروی می‌کند. بنابر منحنی R-T، نمونه در حالت آلایش فرو بهینه در ناحیه گذار، رفتاری غیر فلزی دارد. به طور کلی نتایج حاصل از این بررسیها نشان می‌دهند که تغییر در شیوهٔ ساخت و افزایش دمای مرحله کلوخه سازی همراه با شار اکسیژن منجر به تغییر خواص مختلف ابررسانایی $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ می‌شود.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-27]

واژه‌های کلیدی : *ابررسانای سرامیکی* $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ، *XRD* ، *SEM*

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-27]

مقدمه

از زمان کشف ابررساناهای دمای بالا، پژوهشهای بسیاری برای یافتن ساز و کار ابررسانایی و ساخت ابررساناهای با دمای گذار بالاتر انجام گرفته است. بیشترین بررسیهای انجام شده در زمینهٔ ابررساناهای دمای بالا به ترکیب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ مربوط می‌شود. یکی از جالب‌ترین کارهای انجام شده بر روی ترکیب Y-123، جایگذاری عناصر خاکی نادر به جای Y و ساخت ترکیبهای نوین ابررسانای $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R=Nd,Sm,Eu,Lu,Gd,Dy,Ho,Er,Tm,Yb) است[۱] . جایگذاری عناصر خاکی نادر موجب تغییراتی در خواص ابررسانایی می‌شود. هدف از این مقاله، بررسی خواص ترکیب $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Ho–123) تهیّه شده به دو شیوهٔ متفاوت پخت و تأثیر شیوهٔ پخت بر خواص آن است.

شرح آزمایش

۱.۲ ساخت نمونه‌ها

نمونه‌های تک فاز Ho–123 با استفاده از روش استاندارد واکنش حالت جامد با دو شیوهٔ گرمادهی متفاوت ساخته شدند. برای تعیین مقادیر حاصل از عنصرسنجی مواد اوّلیه Ho_2O_3، $BaCO_3$، و CuO با خلوص ۹۹٫۹۹ درصد را به طور جداگانه ساییده، سپس با دقت جرمی 10^{-4} gr، مخلوط و دوباره ساییده شدند. شیوهٔ اوّل گرمادهی شامل سه مرحلهٔ تکلیس است که در هر مرحله پودر مواد اوّلیه در مدت ۱۰ ساعت در دمای°C ۹۰۰ قرار می‌گیرد و پس از هر مرحله، مادهٔ به دست آمده به خوبی ساییده و پودر بسیار نرمی حاصل شد. پس از مرحله سوّم تکلیس، از پودر حاصل قرصهایی به قطر mm ۲۰ و ضخامت تقریبی mm ۲ با فشاری در حدود ۲۵۰Kg/cm تهیّه و به مدت ۵ ساعت در دمای °C۹۰۰ قرار گرفتند. اکسیژن دهی در دمای °C۵۵۰ و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. برای اکسیژن دهی قرصها را در استوانهٔ شیشه‌ای از جنس پیرکس که دهانهٔ آن به روزنهٔ خروج گاز وصل شده بود و انتهای باریکی داشت قرار دادیم (نمونهٔ اوّل).

شیوهٔ دوّم گرمادهی نیز شامل سه مرحلهٔ تکلیس ۱۲ ساعتی در °C۹۰۰ انجام گرفت. پس از مرحلهٔ سوّم تکلیس، پودر را به صورت قرص درآورده و کلوخه سازی همراه با شار اکسیژن را در °C۹۶۰ به مدت ۲۴ ساعت انجام دادیم. شارش اکسیژن را با دمای°C۹۶۰ آغاز و پس از ۲۴ ساعت دما را به آرامی کاهش دادیم و سپس نمونه‌ها را در دمای °C ۳۵۰ به مدت ۳ ساعت نگه داشته و آنگاه نمونه‌ها را از کوره بیرون آورده و در مجاورت گاز اکسیژن سرد کردیم (نمونهٔ دوّم).

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-27]

۲.۲ اندازه گیری ها

نمونهٔ اوّل در ازت مایع در دمای ۷۷K اثر مایسنر را نشان نداد. اما نمونهٔ دوّم اثر مایـسنر را بـه خوبی در این دما نشان داد. برای تعیین کیفیّت نمونه های ساخته شده آزمـایش هـای XRD ، EDX، SEM، و اندازه گیری ضریب اکسیژن به روش تبتراسیون یدسنجی انجام شدند . دمای بحرانی، مقاومت ویژه، و چگالی جریان بحرانی نیز تعیین شدند .

برای بررسی ساختار بلوری بـه روش XRPD از دسـتگاه پـراش پرتـو X مـدل PW1840 ساخت شرکت فیلیپس استفاده شد. همچنین برای اندازه گیری دمای بحرانی، روش چهار میله با جریان مستقیم مورد استفاده قرار گرفت. جریان ۲۰mA از یک چشمه جریان مستقیم که بـا دو پایانه به نمونه وصل شده بود ولتاژ به وسیله دستگاه رسام سـاخت شـرکت SIEMENS بـا دقت ۰/۰۱۶۵ mV اندازه گیری شد. برای داشتن اتصال های خـوب بـا مقاومـت کـم در محـل اتصال میله ها به نمونه از ایندیم و چسپ نقره استفاده شد تا نقطهٔ اتصال دارای مقاومت کمینه باشد. دما با استفاده از ترموکوپل نوع T(مـس- کنـستانتان) و بـا اسـتفاده از جـدول اسـتاندارد صورت گرفت. برای انـدازه گیـری چگـالی جریـان بحرانـی (J_c) از روش چهـار میلـه و جریـان مستقیم استفاده شد .

برای اندازه گیری ضریب اکسیژن نیز شیوهٔ تیتراسیون یدسنجی که شامل دو مرحلـه اسـت مورد استفاده قرار گرفت. در مرحلهٔ اوّل تیتراسیون یدسنجی با اضافه کردن HCl به نمونه، کل یونهای مس موجود در نمونه را به Cu^{2+} تبدیل کرده و سپس یـدهای آزاد تولیـد شـده در اثـر اضافه کردن KI به Cu^{2+} را با تیو سولفات سدیم۰/۰۱ مولار تیتر کردیم (روابط (۱) تا (۳))

$$(Cu\text{-}O)^{+P} + (2\text{-}P) H^{+} \rightarrow Cu^{2+} + (2\text{-}P)/2\ H_2O + P/4\ O_2 \qquad (۱)$$

$$Cu^{2+} + 2\ I^{-} \rightarrow Cu\ I + 1/2\ I_2 \qquad (۲)$$

$$I_2 + 2\ S_2\ O_3^{2-} \rightarrow 2\ I^{-} + S_4\ O_6^{2-} \qquad (۳)$$

در مرحلهٔ دوّم برای جدا کردن آثار ناشی از Cu^{2+}و Cu^{3+} نخست KI و سپس HCl را به نمونه اضافه کردیم. با توجه به واکنش (۴) همهٔ یونهای مـس موجـود در نمونـه بـه اسـتثنای Cu^{+} مقداری ید خنثی متناسب با درجه اکسایش (P+1) تولید می کنند. هماننـد مرحلـهٔ پیـشین یدهای آزاد تولید شده از

$$(Cu\text{-}O)^{+P} + (2+P) I^{-} \rightarrow Cu\ O + (1+P)/2\ I_2 \qquad (4)$$

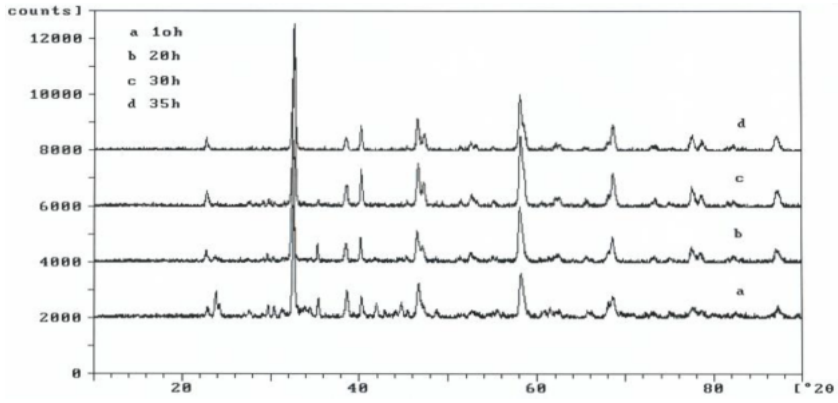
با تیوسولفات سدیم تیتر شدند. با استفاده از مقدار تیوسولفات سدیم مصرف شده در دو مرحلـه و جرم نمونه می توان ضریب اکسیژن را محاسبه کرد.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-27]

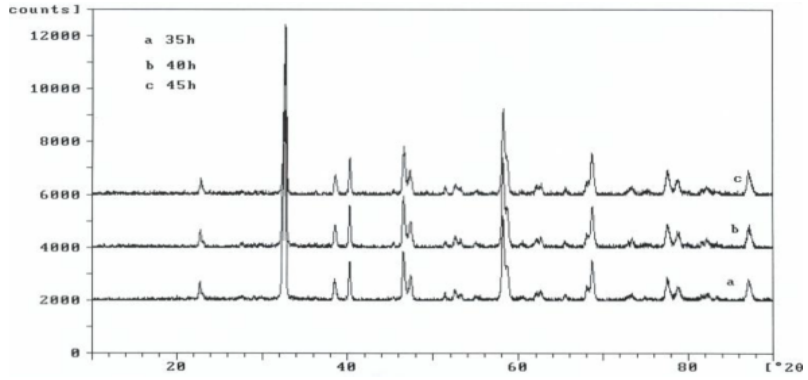
بحث و برداشت

الگوی پراش پرتو X تهیّه شده پس از مراحل مختلف تکلیس، کلوخه سازی، و اکسیژن دهی نشان می‌دهد که عمدتاً ناخالصی‌ها نتیجهٔ مرحلهٔ اوّل تکلیس فاز 211، CuO، و $BaCO_3$ است که هنوز وارد ترکیب نشده اند. پس از مراحل مختلف تکلیس کربن از ترکیب خارج شده و ناخالصی ها از بین می روند و فاز 211 به فاز 123 تبدیل می‌شود. شکل (۱) الگوی پراش مراحل مختلف پخت دو نمونه را بین ۱۰ تا ۹۰ درجه نشان می‌دهد. در این الگوی پراش قله‌های اصلی ناخالصیهای $BaCO_3$، CuO، و ۲۱۱ به ترتیب در زوایای ۲۴، ۳۵، و ۴۲ قرار دارند که در مراحل بعدی پخت از بین رفته‌اند. الگوی پراش پس از مرحلهٔ اکسیژن دهی دو نمونه در شکل (۲) نشان می دهد که ارتفاع قله‌ها در نمونهٔ دوّم افزایش یافته‌اند. نتایج XRPD نشان می دهد که ساختار هر دو نمونه راستگوشهٔ ساده است و تنها تغییرات در اندازهٔ پارامترهای شبکه و حجم یاخته به وجود آمده است. جدول (۱) خلاصهٔ نتایج به دست آمده از الگوی پراش را نمایش می‌دهد.

الف)

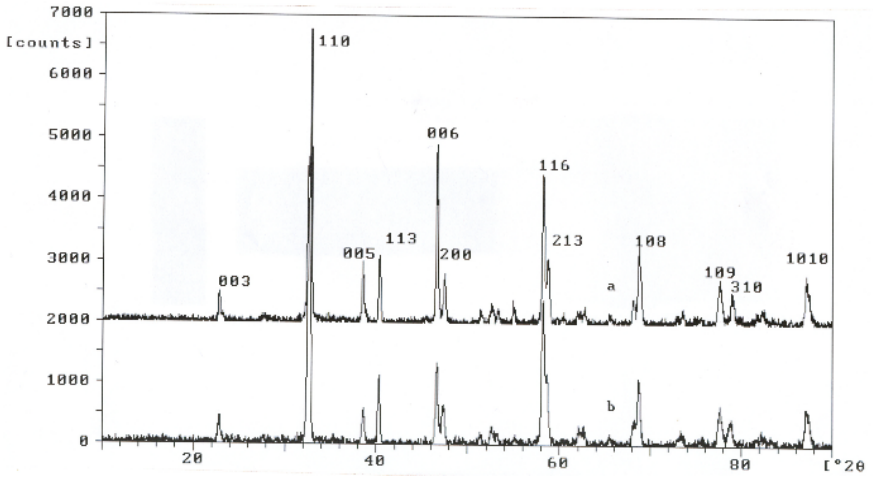


ب)



[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-27]

شکل (۱) الگوی پراش مراحل مختلف پخت الف) نمونهٔ اوّل ب) نمونهٔ دوّم



شکل (۲) الگوی پراش پس از اکسیژن دهی a) نمونهٔ دوّم b) نمونهٔ اوّل

جدول (۱) مشخصات یاختهٔ اولیّه به دست آمده از نتایج الگوهای پراش دو نمونه

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)	[(b-a)/(b+a)]
نمونهٔ اوّل	۳٫۷۶۱	۳٫۹۳۳	۱۱٫۶۸۸	۱۷۲٫۸۸۹	۰٫۰۲۲۳
نمونهٔ دوّم	۳٫۸۳۲	۳٫۹۰۹	۱۱٫۷۰۲	۱۷۵٫۲۸۷	۰٫۰۰۹۹
نمونهٔ استاندارد ۸۶-۰۶۲۰	۳٫۸۱۴	۳٫۸۸۲	۱۱٫۶۳۳	۱۷۲٫۱۹۳	۰٫۰۰۸۸

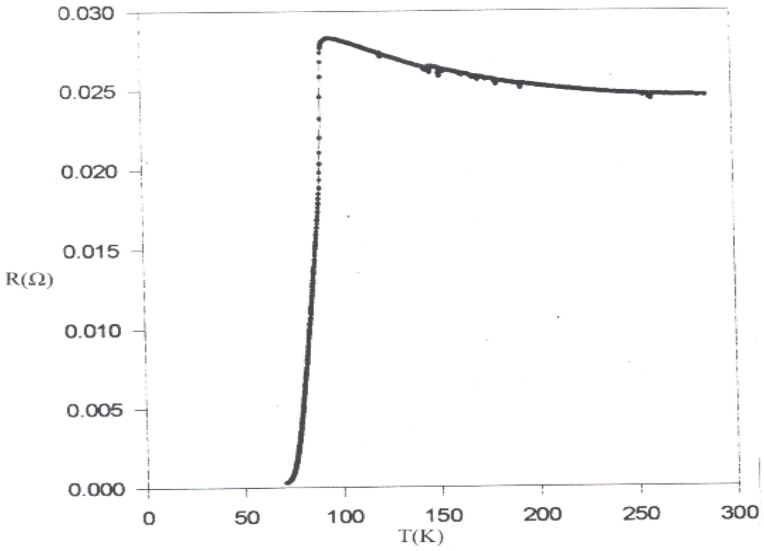
یکی از پارامترهای بسیار مهم ابررساناها خصوصاً $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$، ضریب اکسیژن است. تغییرات ضریب اکسیژن بر کلیهٔ خواص ابررسانایی تأثیر می‌گذارد و آنها را تغییر می‌دهد. اندازه‌گیری ضریب اکسیژن به روش تیتراسیون یدسنجی ضریب اکسیژن را برای نمونهٔ اوّل ۶٫۷۶ ± ۰٫۰۹ و نمونهٔ دوم ۷٫۰۶ ± ۰٫۰۹ به دست داده است.

یکی از روش های شناخت بهتر ترکیبات ابررسانا، بررسی مقاومت نمونه های ابررساناست. شکل (۳) منحنی ρ–T دو نمونهٔ Ho-123 را نشان می‌دهد. چنانکه گفته شد نمونهٔ اوّل اثر مایسنر را در ۷۷K نشان نمی‌داد، بنابر این برای اندازه گیری مقاومت آن از یخچال ۱۰ کلوین استفاده شد. رفتار مقاومت نمونهٔ اوّل در دماهای بالای دمای گذار یک رفتار غیر فلزی را نشان می دهد. این رفتار غیر فلزی نتیجهٔ کم بودن ضریب اکسیژن نمونه است. افزایش ضریب اکسیژن موجب بروز رفتار فلزی و افزایش دمای گذار می‌شود. خلاصه نتایج اندازه‌گیری‌های

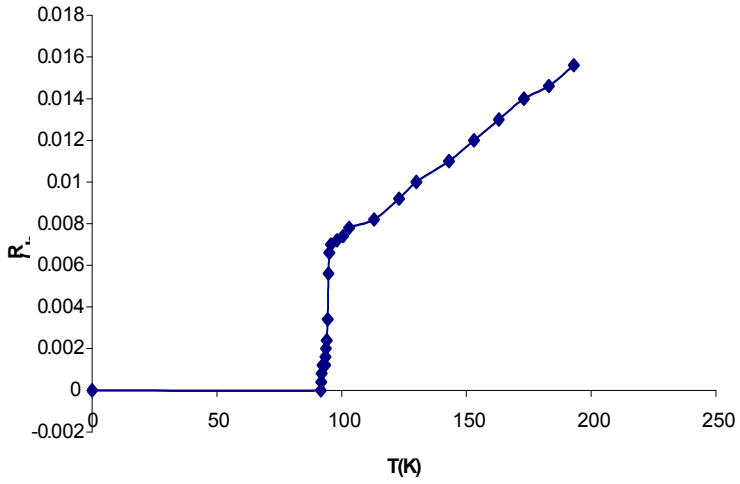
[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-27]

انجام شده در جدول (۲) داده شده است. $T_{c(on)}$ دمایی است که در آن دما گذار ابررسانایی آغاز شده و $T_{c(off)}$ دمایی است که در آن مقاومت نمونه صفر می شود.

الف)



ب)



[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-27]

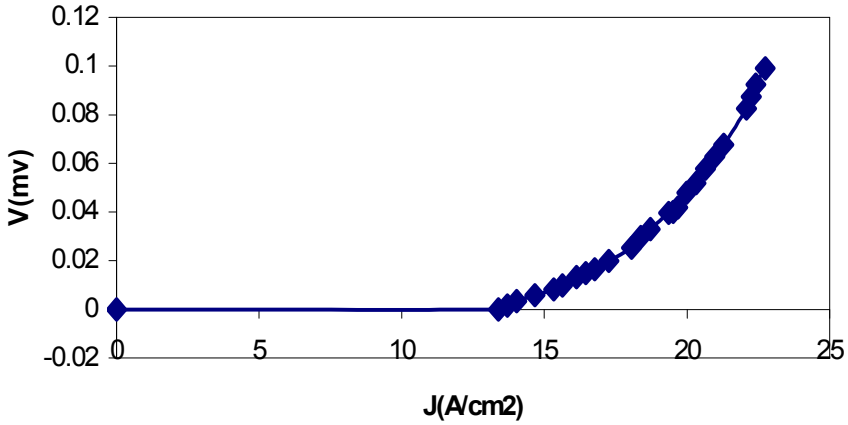
شکل (۳) نمودار مقاومت برحسب دما الف) نمونهٔ اوّل ب) نمونهٔ دوّم

جدول (۲) نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری $\rho(T)$ بر حسب کلوین

	T_c (off)	T_c (on)	ΔT_c
نمونهٔ اوّل	۷۰/۶۵	۹۸/۰۰	۲۸/۰۰
نمونهٔ دوّم	۹۱/۶۹	۹۵/۰۸	۳/۳۹

یکی دیگر از پارامترهای مهم ابررسانایی جریان بحرانی است. دما، ضریب اکسیژن، سطح مقطع نمونه و میدان مغناطیسی خارجی اعمال شده بر نمونه از عوامل موثر بر چگالی جریان بحرانی به شمار می روند[۴-۲].

اندازه گیری چگالی جریان بحرانی در دمای ثابت و در غیاب میدان مغناطیسی خارجی انجام می‌شود. شکل (۴) منحنی V-J نمونهٔ دوّم را در دمای ۷۷ K نشان می‌دهد. با توجه به اینکه دمای گذار نمونهٔ اوّل کمتر از ۷۷K است، با اندازه‌گیری چگالی جریان در ۷۷K نمی‌توان J_{co} را اندازه‌گیری کرد. با توجه به منحنی V-J ، هر دو نمونه رفتار توانی($V=\alpha I^{\beta}$) از خود نشان می‌دهند. خلاصهٔ اندازه گیری چگالی جریان بحرانی در جدول (۳) داده شده است.



شکل (۴) نمودار چگالی جریان برحسب دمای نمونهٔ دوم

جدول (۳) نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری V-J

	J_{co} (A/cm^2)	J_c (A/cm^2)	A (cm^2)	β	ρ (gr/cm^3)
نمونهٔ اوّل	-	۰/۰۶ ± ۰/۰۱	۰/۱۶۱۹	۱/۵۹	۳/۷۵

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-27]

نمونهٔ دوّم	۱۳٫۴۵	۱۸٫۷۰ ± ۰٫۳۶	۰٫۱۳۷۸	۱۰٫۴۴	۸٫۳۵

کیفیت نمونه ها به چگونگی دانه بندی، اندازهٔ دانه ها، میزان جفت شدگی و اتصال دانه هـا، تخلخل، وجود ریزترکها، و همگنی وابسته است و همهٔ این عوامل بر خواص ابررسانایی تاثیر می گذارند. برای تشخیص ریز ساختار، وجود فازهای ناخالـصی و نـسبت عنـصرسنجی مـی‌تـوان از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و EDX بهره گرفت. عکسهای SEM در شکل (۵) نـشان می‌دهند که با افزایش دمای کلوخه‌سازی و همراهی آن با شارش اکسیژن در نمونهٔ دوّم موجب رشد بیشتر دانه‌ها، اتصال بهتر آنها، و نیز جذب اکسیژن به‌وسیله آنها می‌شود. همین عامل نیـز موجب افزایش جگالی جریان بحرانی در نمونهٔ دوّم شده است.

الف)

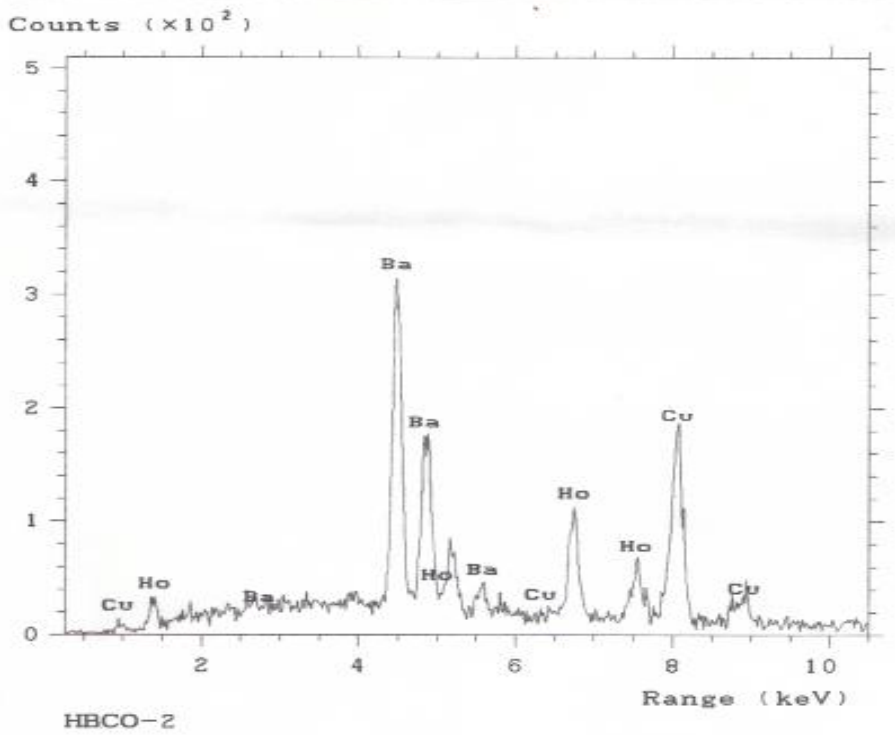
ب)

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-27]

شکل (۵) عکس های SEM (الف) نمونهٔ اوّل HBCO-1 و (ب) نمونهٔ دوّم HBCO-2

آنالیز ترکیب شیمیایی حاصل از آزمایش EDX دانه ها، وجود ترکیبی از عناصر Ho ، Ba ، Cu، و O را نشان می‌دهد. آنالیز نمونهٔ اوّل نشانی از مقداری ناخالصی Si دارد که به نظر می‌رسد این ناخالصی از شیشهٔ پیرکس استفاده شده در مرحلهٔ کلوخه‌سازی وارد ترکیب شده است. آنالیز نمونهٔ دوّم وجود فاز خالص ترکیب Ho-123 را نشان می‌دهد. شکل (۶) نمایشی ات از آنالیز EDX نمونهٔ دوم.

به طور خلاصه می‌توان به این نتیجه رسید که افزایش دمای کلوخه‌سازی و کاهش آهنگ سرد کردن نمونه‌ها موجب جذب بیشتر اکسیژن به وسیله نمونه شده است. همین عامل موجب رشد دانه‌ها و افزایش ضریب اکسیژن شده و در نتیجه دمای گذار و چگالی جریان بحرانی افزایش یافته اند.



[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-27]

شکل (۶) نمودار EDX نمونهٔ دوّم

قدردانی

از آقای دکتر محمد اخوان به خاطر همکاری در اندازه گیری R-T نمونهٔ اوّل تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع

[1] Hor, P. H., Meng, R. L., Wand, Y. Q., Lgaoz, Hung, G. J., Bechtold, J., Forster, K. and Chu, W. (1987) Phys. Rev. Lett, 58, 18, 1891.
[2] Chen, L., and Zhang, (1989) J. Appl. Phys. 66 , 1886.
[3] Tahara, S., Anlage, S. M., Halbritter, J., Chang-Beam, E., Fork, D. K., Geballe, H.T. and Beasley, M. R. (1990), Phys. Rev. B, 41, 11203.
[4] Aziq, K. (2001) Supercond. Sci. Technol. 14, 30.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-27]