

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

**M.zargar Shoushtari, L. Borvayeh and M. Farbod**

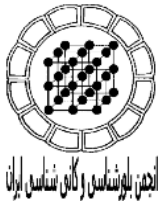
*Department of physics, Shahid Chamran University*

[M.Zargar@Hotmail.com](mailto: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  $T_c$  superconductor by XRD, SEM and EDX, resistivity, critical electrical current density and oxygen content measurement have been 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  $6.76 \pm 0.9$  and  $7.0 \pm 0.09$ . The measurement of critical current density measurement for two samples has shown that between  $J_c$  and  $J_{c0}$  the potential versus current has exponential behavior ( $V = \alpha I^\beta$ ). Also measuring  $J_c$  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.



## بررسی و مقایسه ساختار ابررسانای سرامیکی $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ با دو شیوه پخت

مرتضی زرگر شوشتری و لیلا بروایه و منصور فرید

دانشگاه شهید چمران اهواز- دانشکده علوم - 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  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  که به دو شیوه گرمادهی متفاوت تهیه شده‌اند، ارائه شده‌اند. اندازه گیری ضریب اکسیژن نشان می‌دهد که یکی از نمونه‌ها در حالت آلاینش فرو بهینه با ضریب اکسیژن  $0.109 \pm 0.006$  و دیگری در حالت آلاینش فرا بهینه با ضریب اکسیژن  $0.109 \pm 0.006$  است. عکسهای SEM نشان می‌دهند که با افزایش دمای کلوخه‌سازی و نیز افزایش ضریب اکسیژن، دانه‌ها رشد کرده و اندازه آنها تقریباً ۸ برابر می‌شود. نتایج بلور نگاشتی XRD نشان می‌دهند که دمای پایین و زمان طولانی مرحله تکلیس، موجب حصول فاز خالص ترکیب  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  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 محدوده  $J_c$  تا  $J_{c0}$  تغییرات پتانسیل بر حسب جریان از مدل توانی  $V=\alpha I^\beta$  پیروی می‌کند. بنابر منحنی R-T، نمونه در حالت آلاینش فرو بهینه در ناحیه گذار، رفتاری غیر فلزی دارد. به طور کلی نتایج حاصل از این بررسیها نشان می‌دهند که تغییر در شیوه ساخت و افزایش دمای مرحله کلوخه سازی همراه با شار اکسیژن منجر به تغییر خواص مختلف ابررسانایی  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  می‌شود.

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

## مقدمه

از زمان کشف ابرساناهای دمای بالا، پژوهشهای بسیاری برای یافتن ساز و کار ابرسانایی و ساخت ابرساناهای با دمای گذار بالاتر انجام گرفته است. بیشترین بررسیهای انجام شده در زمینه ابرساناهای دمای بالا به ترکیب  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  مربوط می‌شود. یکی از جالب‌ترین کارهای انجام شده بر روی ترکیب Y-123، جایگذاری عناصر خاکی نادر به جای Y و ساخت ترکیبهای نوین ابرسانایی  $RBa_2Cu_3O_{7-8}$  ( $R=Nd, Sm, Eu, Lu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ ) است [۱]. جایگذاری عناصر خاکی نادر موجب تغییراتی در خواص ابرسانایی می‌شود. هدف از این مقاله، بررسی خواص ترکیب (Ho-123)  $HoBa_2Cu_3O_{7-8}$  تهیه شده به دو شیوه متفاوت پخت و تأثیر شیوه 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 شیوه گرمادهی متفاوت ساخته شدند. برای تعیین مقادیر حاصل از عنصرسنجی مواد اولیه  $Ho_2O_3$ ،  $BaCO_3$  و  $CuO$  با خلوص ۹۹/۹۹ درصد را به طور جداگانه ساییده، سپس با دقت جرمی  $10^{-4}$  gr، مخلوط و دوباره ساییده شدند. شیوه اول گرمادهی شامل سه مرحله تکلیس است که در هر مرحله پودر مواد اولیه در مدت ۱۰ ساعت در دمای  $900^\circ C$  قرار می‌گیرد و پس از هر مرحله، ماده به دست آمده به خوبی ساییده و پودر بسیار نرمی حاصل شد. پس از مرحله سوم تکلیس، از پودر حاصل قرصهایی به قطر ۲۰ mm و ضخامت تقریبی ۲ mm با فشاری در حدود  $250 \text{ Kg/cm}^2$  تهیه و به مدت ۵ ساعت در دمای  $900^\circ C$  قرار گرفتند. اکسیژن دهی در دمای  $550^\circ C$  و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. برای اکسیژن دهی قرصها را در استوانه شیشه‌ای از جنس پیرکس که دهانه آن به روزنه خروج گاز وصل شده بود و انتهای باریکی داشت قرار دادیم (نمونه اول).

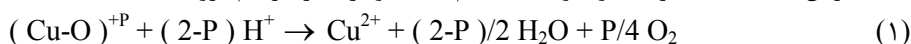
شیوه دوم گرمادهی نیز شامل سه مرحله تکلیس ۱۲ ساعتی در  $900^\circ C$  انجام گرفت. پس از مرحله سوم تکلیس، پودر را به صورت قرص درآورده و کلوخه سازی همراه با شار اکسیژن را در  $960^\circ C$  به مدت ۲۴ ساعت انجام دادیم. شارش اکسیژن را با دمای  $960^\circ C$  آغاز و پس از ۲۴ ساعت دما را به آرامی کاهش دادیم و سپس نمونه‌ها را در دمای  $350^\circ C$  به مدت ۳ ساعت نگه داشته و آنگاه نمونه‌ها را از کوره بیرون آورده و در مجاورت گاز اکسیژن سرد کردیم (نمونه دوم).

## ۲.۲ اندازه گیری ها

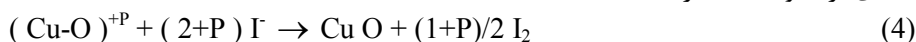
نمونه اول در ازت مایع در دمای ۷۷K اثر مایسنر را نشان نداد. اما نمونه دوم اثر مایسنر را به خوبی در این دما نشان داد. برای تعیین کیفیت نمونه های ساخته شده آزمایش های XRD، SEM، EDX، و اندازه گیری ضریب اکسیژن به روش تیتراسیون یدسنجی انجام شدند. دمای بحرانی، مقاومت ویژه، و چگالی جریان بحرانی نیز تعیین شدند.

برای بررسی ساختار بلوری به روش XRPD از دستگاه پراش پرتو X مدل PW1840 ساخت شرکت فیلیپس استفاده شد. همچنین برای اندازه گیری دمای بحرانی، روش چهار میله با جریان مستقیم مورد استفاده قرار گرفت. جریان ۲۰ mA از یک چشمه جریان مستقیم که با دو پایانه به نمونه وصل شده بود ولتاژ به وسیله دستگاه رسام ساخت شرکت SIEMENS با دقت ۰.۰۱۶۵ mV اندازه گیری شد. برای داشتن اتصال های خوب با مقاومت کم در محل اتصال میله ها به نمونه از ایندیم و چسپ نقره استفاده شد تا نقطه اتصال دارای مقاومت کمینه باشد. دما با استفاده از ترموکوپل نوع T (مس-کنستانتان) و با استفاده از جدول استاندارد صورت گرفت. برای اندازه گیری چگالی جریان بحرانی ( $J_c$ ) از روش چهار میله و جریان مستقیم استفاده شد.

برای اندازه گیری ضریب اکسیژن نیز شیوه تیتراسیون یدسنجی که شامل دو مرحله است مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله اول تیتراسیون یدسنجی با اضافه کردن HCl به نمونه، کل یونهای مس موجود در نمونه را به  $Cu^{2+}$  تبدیل کرده و سپس یدهای آزاد تولید شده در اثر اضافه کردن KI به  $Cu^{2+}$  را با تیوسولفات سدیم (۰.۱ مولار تیتراسیون یدسنجی) (روابط (۱) تا (۳))



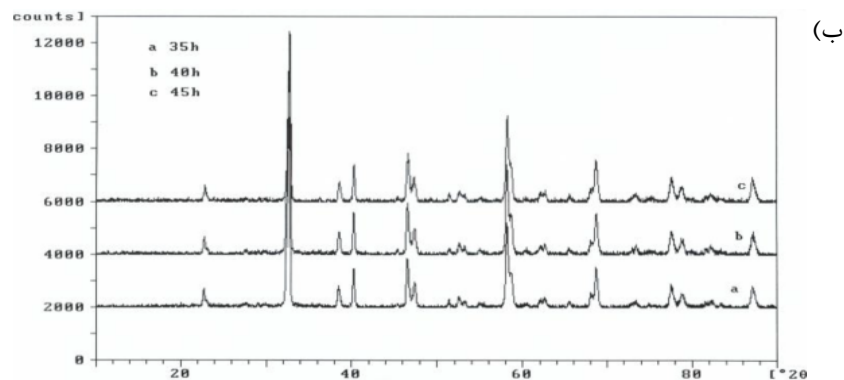
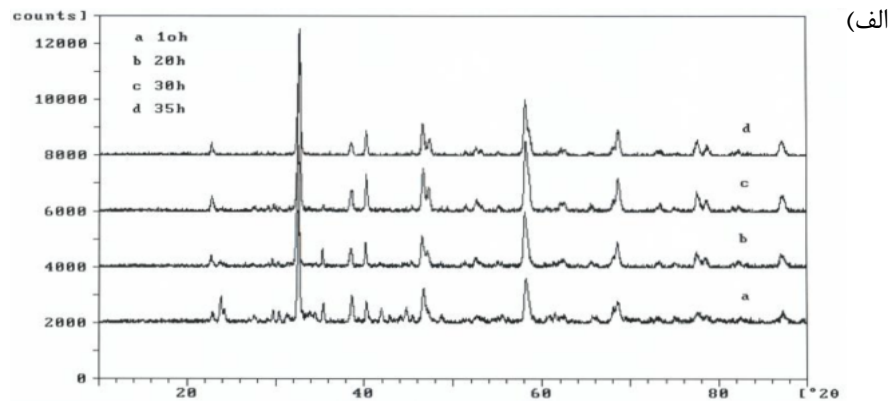
در مرحله دوم برای جدا کردن آثار ناشی از  $Cu^{2+}$  و  $Cu^{3+}$  نخست KI و سپس HCl را به نمونه اضافه کردیم. با توجه به واکنش (۴) همه یونهای مس موجود در نمونه به استثنای  $Cu^+$  مقداری ید خنثی متناسب با درجه اکسایش (P+1) تولید می کنند. همانند مرحله پیشین یدهای آزاد تولید شده از



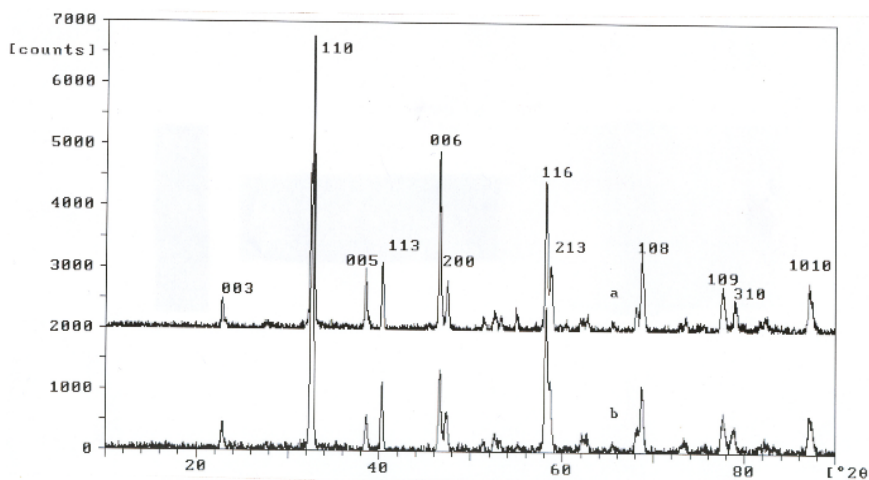
با تیوسولفات سدیم تیتراسیون شدند. با استفاده از مقدار تیوسولفات سدیم مصرف شده در دو مرحله و جرم نمونه می توان ضریب اکسیژن را محاسبه کرد.

### بحث و برداشت

الگوی پراش پرتو X تهیه شده پس از مراحل مختلف تکلیس، کلوخه سازی، و اکسیژن دهی نشان می‌دهد که عمدتاً ناخالصی‌ها نتیجهٔ مرحلهٔ اول تکلیس فاز 211، CuO، و  $BaCO_3$  است که هنوز وارد ترکیب نشده‌اند. پس از مراحل مختلف تکلیس کربن از ترکیب خارج شده و ناخالصی‌ها از بین می‌روند 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 می‌دهد که ارتفاع قله‌ها در نمونهٔ دوم افزایش یافته‌اند. نتایج XRPD نشان می‌دهد 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.



شکل (۱) الگوی پراش مراحل مختلف پخت الف) نمونه اول (ب) نمونه دوم



شکل (۲) الگوی پراش پس از اکسیژن دهی (a) نمونه دوم (b) نمونه اول

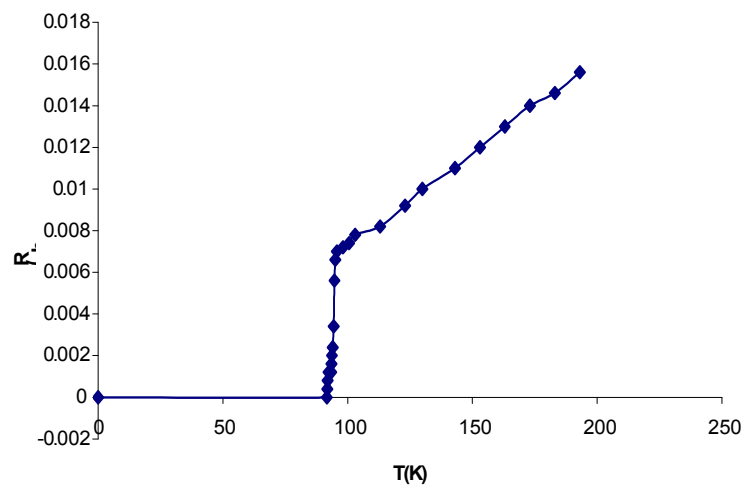
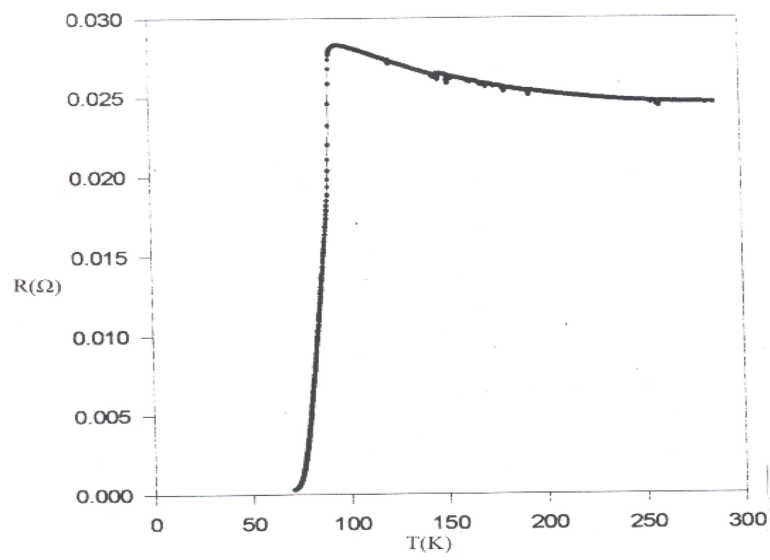
جدول (۱) مشخصات یاخته اولیه به دست آمده از نتایج الگوهای پراش دو نمونه

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	[(b-a)/(b+a)]
نمونه اول	۳,۷۶۱	۳,۹۳۳	۱۱,۶۸۸	۱۷۲,۸۸۹	۰,۰۲۲۳
نمونه دوم	۳,۸۳۲	۳,۹۰۹	۱۱,۷۰۲	۱۷۵,۲۸۷	۰,۰۰۹۹
نمونه استاندارد ۸۶-۰۶۲۰	۳,۸۱۴	۳,۸۸۲	۱۱,۶۳۳	۱۷۲,۱۹۳	۰,۰۰۸۸

یکی از پارامترهای بسیار مهم ابررساناها خصوصاً  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ، ضریب اکسیژن است. تغییرات ضریب اکسیژن بر کلیه خواص ابررسانایی تأثیر می‌گذارد و آنها را تغییر می‌دهد. اندازه‌گیری ضریب اکسیژن به روش تیتراسیون یدسنجی ضریب اکسیژن را برای نمونه اول  $۶,۷۶ \pm ۰,۰۹$  و نمونه دوم  $۷,۰۶ \pm ۰,۰۹$  به دست داده است.

یکی از روش‌های شناخت بهتر ترکیبات ابررسانا، بررسی مقاومت نمونه‌های ابررساناست. شکل (۳) منحنی  $\rho-T$  دو نمونه Ho-123 را نشان می‌دهد. چنانکه گفته شد نمونه اول اثر مایسنر را در ۷۷K نشان نمی‌داد، بنابر این برای اندازه‌گیری مقاومت آن از یخچال ۱۰ کلوین استفاده شد. رفتار مقاومت نمونه اول در دماهای بالای دمای گذار یک رفتار غیر فلزی را نشان می‌دهد. این رفتار غیر فلزی نتیجه کم بودن ضریب اکسیژن نمونه است. افزایش ضریب اکسیژن موجب بروز رفتار فلزی و افزایش دمای گذار می‌شود. خلاصه نتایج اندازه‌گیری‌های

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





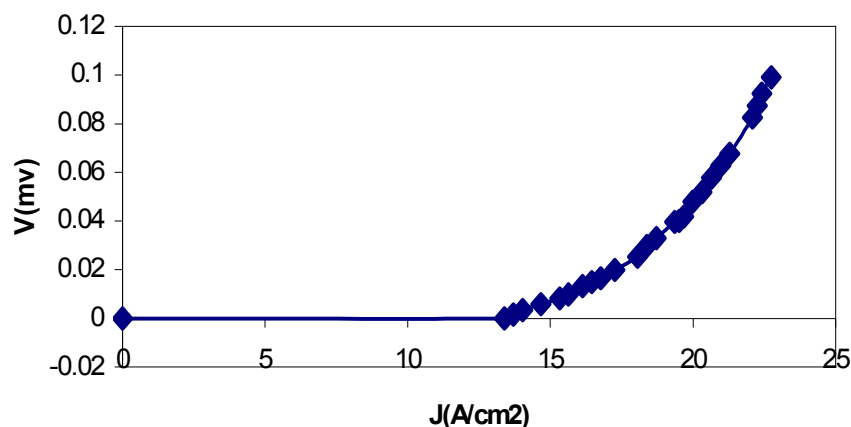
شکل (۳) نمودار مقاومت بر حسب دما (الف) نمونه اول (ب) نمونه دوم

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

	$T_c$ (off)	$T_c$ (on)	$\Delta T_c$
نمونه اول	۷۰٫۶۵	۹۸٫۰۰	۲۸٫۰۰
نمونه دوم	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 می‌روند [۲-۴].

اندازه‌گیری چگالی جریان بحرانی در دمای ثابت و در غیاب میدان مغناطیسی خارجی انجام می‌شود. شکل (۴) منحنی  $V$ - $J$  نمونه دوم را در دمای ۷۷ K نشان می‌دهد. با توجه به اینکه دمای گذار نمونه اول کمتر از ۷۷ K است، با اندازه‌گیری چگالی جریان در ۷۷ K نمی‌توان  $J_{c0}$  را اندازه‌گیری کرد. با توجه به منحنی  $V$ - $J$ ، هر دو نمونه رفتار توانی ( $V=al^{\beta}$ ) از خود نشان می‌دهند. خلاصه‌اندازه‌گیری چگالی جریان بحرانی در جدول (۳) داده شده است.



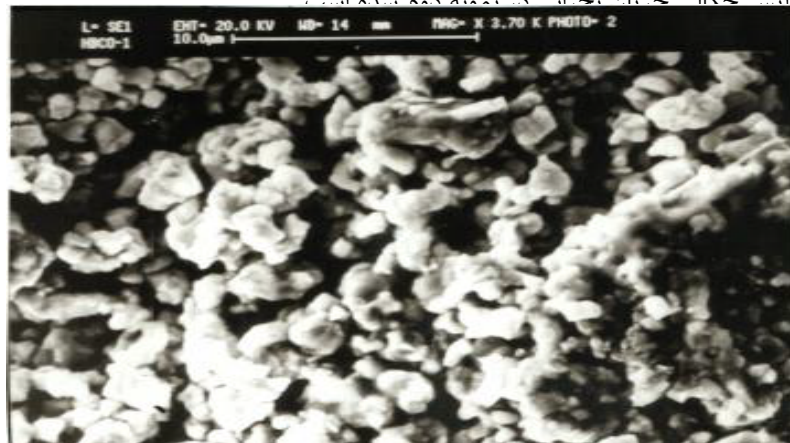
شکل (۴) نمودار چگالی جریان بر حسب دمای نمونه دوم

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

	$J_{c0}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$J_c$ (A/cm <sup>2</sup> )	$A$ (cm <sup>2</sup> )	$\beta$	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )
نمونه اول	-	$0.06 \pm 0.01$	۰٫۱۶۱۹	۱٫۵۹	۳٫۷۵

نمونه دوم	۱۳/۴۵	$18.70 \pm 0.36$	۰/۱۳۷۸	۱۰/۴۴	۸/۳۵
-----------	-------	------------------	--------	-------	------

کیفیت نمونه ها به چگونگی دانه بندی، اندازه دانه ها، میزان جفت شدگی و اتصال دانه ها، تخلخل، وجود ریزترکها، و همگنی وابسته است و همه این عوامل بر خواص ابررسانایی تاثیر می گذارند. برای تشخیص ریز ساختار، وجود فازهای ناخالصی و نسبت عنصرسنجی می توان از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و EDX بهره گرفت. عکسهای SEM در شکل (۵) نشان می دهند که با افزایش دمای کلوخه سازی و همراهی آن با شارش اکسیژن در نمونه دوم موجب رشد بیشتر دانه ها، اتصال بهتر آنها، و نیز جذب اکسیژن به وسیله آنها می شود. همین عامل نیز موجب افزایش جگال حبابی در این نمونه دوم شده است.



(الف)

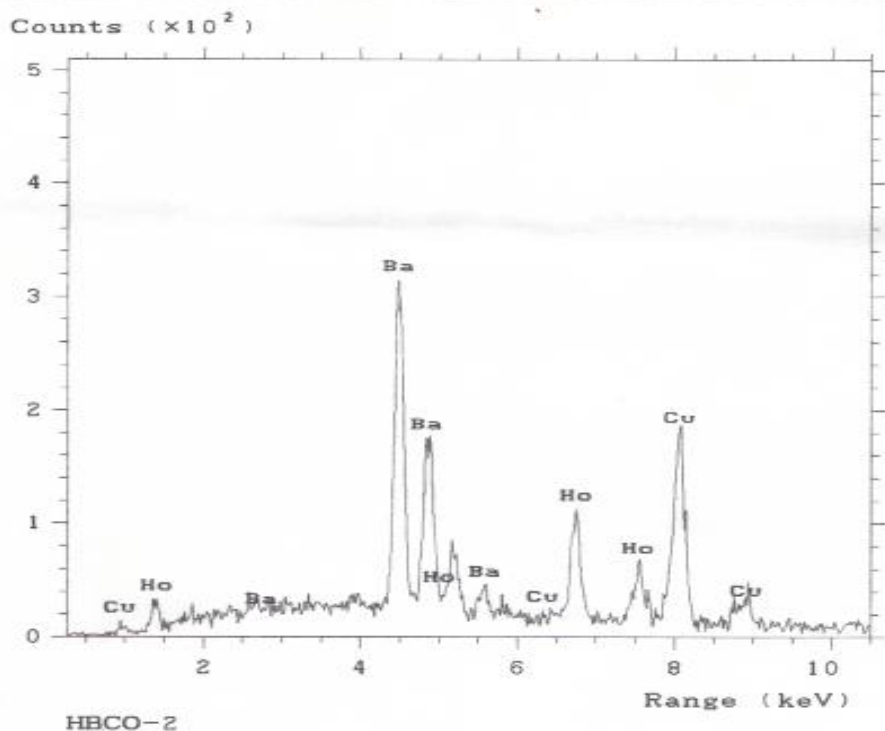


(ب)

شکل (۵) عکس های SEM (الف) نمونه اول HBCO-1 و (ب) نمونه دوم HBCO-2

آنالیز ترکیب شیمیایی حاصل از آزمایش EDX دانه ها، وجود ترکیبی از عناصر Ho ، Ba ، Cu، و O را نشان می دهد. آنالیز نمونه اول نشانی از مقداری ناخالصی Si دارد که به نظر می رسد این ناخالصی از شیشه پیرکس استفاده شده در مرحله کلوخه سازی وارد ترکیب شده است. آنالیز نمونه دوم وجود فاز خالص ترکیب Ho-123 را نشان می دهد. شکل (۶) نمایشی از آنالیز EDX نمونه دوم.

به طور خلاصه می توان به این نتیجه رسید که افزایش دمای کلوخه سازی و کاهش آهنگ سرد کردن نمونه ها موجب جذب بیشتر اکسیژن به وسیله نمونه شده است. همین عامل موجب رشد دانه ها و افزایش ضریب اکسیژن شده و در نتیجه دمای گذار و چگالی جریان بحرانی افزایش یافته است.



شکل (۶) نمودار EDX نمونه دوم

#### قدردانی

از آقای دکتر محمد اخوان به خاطر همکاری در اندازه گیری R-T نمونه اول تشکر و قدردانی می شود.

#### 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.