Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, Vol.6, No.2, Autumn 1998

TEM study of (2223) BSCCO superconducting material

Rajabi, M.

College of Technology and Engineering,
CInternational Imam Khomeni University, Ghazvin, IRAN

Key Words : *Superconducting material, electron diffraction, Sintering atmosphere, homogeneity of composition*

Abstract: The EDTA gel processing route has been used to produce (2223) BSCCO superconductiong oxides. Gel - processed (2223) BSCCO material was sintered in air or oxygen to produce specimens for transition temperature determination; the same specimens were characterised by high resoultion transmission electron microscopy fitted with EDAX analysis to yield information about homogeneity, microstructure and identification of any grain boundary phases that may be present. Electrical resistivity measurements have been made upon the sintered materials to allow the superconducting transition temperature to be determined as a function of sintering atmosphere. Transition to a superconducting state at 110k was observed in samples sintered and quenched in air.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

مجلهٔ بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال ششم، شمارهٔ دو ، پائیز ۱۳۷۷ از صفحهٔ ۸۵ تا ۹۶

پژوهشی

مطالعه مواد ابررسانای نوع BSCCO (2223) با استفاده از TEM

مسعود رجبی

گروه مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین

چکیده : در این کار پژوهشی روش Sol ـ Gel (بااستفاده‌از EDTA)برای تولید اکسیدهای ابررسانای نوع (2223) BSCCO استفاده شده‌است. مواد نوع BSCCO (2223) سنتز شده به‌روش Sol ـ Gel به منظور اندازه‌گیری T_c (دمای گذار به ابررسانایی) ، در هوا یا اکسیژن تف جوشی شدند. سپس نمونه‌های تف جوشی شده به‌وسیلهٔ TEM مجهز به EDAX با هدف کسب اطلاعاتی در مورد یکنواختی ترکیب فاز ابررسانای ایجاده شده، ریز ساختار، و شناسایی فازهای موجود احتمالی در مرز دانه‌ها، مورد بررسی قرار گرفتند. مقاومت الکتریکی مواد تف جوشی شده، به منظور تعیین T_c به عنوان تابعی از فشار تف‌جوشی، اندازه‌گیری شد. دمای‌گذار به ابررسانایی در 110K در نمونه‌های تف‌جوشی و به سرعت سرد شده در هوا، مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی : *مواد ابررسانا، پراش الکترونی، محیط تف جوشی، یکنواختی ترکیب*

مقدمه

از زمان کشف گروه جدید Bi ـ Sr ـ Ca ـ Cu ـ O (BSCCO) از مواد با T_c بالا (۸۰K الی ۱۱۰K)، فعالیت گسترده‌ای برای تعیین ساختار و تهیهٔ فازهای مختلف ابررسانا از گروه یادشده شروع شد،[۱ ـ ۳] . یکی از مشکلات مهم کاربرد مواد ابررسانای جدید YBCO و BSCCO، ظرفیت‌های کم جریان بحرانی (J_c) در نمونه‌های تف جوشی شده سرامیکی است. در مورد نوع YBCO وجود لایه‌های غیر ابررسانا در مرز دانه‌ها و نایکنواختی شیمیایی ازجمله عواملی هستند که‌باعث سدجریان می‌شوند [۴ و ۵]. هدف این مقاله‌تحقیق‌در باره یکنواختی شیمیایی،شناسایی‌فازهای موجود درمرزدانه‌ها، وساختارموادابررسانای‌نوع BSCCO (2223) است.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

روش تحقیق

تولید پودرهای اکسیدی

مقادیر لازم از نیتراتهای Bi، Sr، Ca، Cu و EDTA (اتیلن دی آمین تترا استیک اسید به‌عنوان عامل ژل‌ساز) مطابق استکیومتری ترکیب BSCCO (2223) محاسبه و توزین شدند. سپس مخلوط محلول نیتراتهای فلزی و EDTA به درون دستگاه تبخیرکن چرخان (Rotary thin film evaparator) منتقل شدند. با تبخیر آب در این دستگاه، گرانروی محلول افزایش می‌یابد، بطوریکه در پایان کار دستگاه، ژله آبی‌رنگی بدست آمد. ژل حاصل در حدود ده ساعت در دمای ۷۵°C در گرمخانهٔ خلاء نگهداری شد، تا ژل خشک که به‌صورت ماده شیشه‌ای است، بدست آمد. در مرحله بعد، ژل خشک در یک فرآیند تجزیهٔ دو مرحله‌ای به پودر اکسیدی تبدیل گردید. تجربیات قبلی در تولید پودرهای اکسیدی YBCO و BSCCO به روش Sol ـ Gel بیانگر این مسئله بود که تجزیه گرمایی ژل خشک بسیار گرمازا است، و ممکن است در اثر گرمایش بیش از حدّ، یکنواختی ترکیب تغییر نماید [۷ ـ ۵]. بنابراین مرحله اوّل تجزیه گرمایی در دمای ۳۰۰°C و مرحله دوم در ۷۵۰°C در فشار جو انجام گرفت.

تف جوشی نمونه‌ها

پودرهای اکسیدی حاصل در مرحلهٔ دوم تجزیهٔ گرمایی، در قالب فولادی (D = 3 .5mm، L = 13mm) با استفاده از دستگاه پرس آزمایشگاهی یک طرفه و در فشار ۳۷MPa به صورت نمونه‌های استوانه‌ای شکل متراکم شدند. سپس نمونه‌ها در کوره الکتریکی لوله‌ای شکل ساده با سرعت گرمایش ۳°C/min در فشار جو یا اکسیژن (آهنگ گاز اکسیژن ۲۰۰ Cm^3/min بود) در دمای ۸۶۰°C تف‌جوشی شدند. زمان تف‌جوشی یکساعت بود که پس از آن نمونه‌ها در فشار تف‌جوشی به سرعت سرد شدند.

تعیین دمای گذار به ابررسانایی

پیش از بررسی نمونه‌های تف‌جوشی شده با TEM، به خاطر حصول اطمینان اینکه در دمای معین حالت ابررسانندگی در آنها بوجود خواهد آمد، T_c مواد در زمپا تعیین شد.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

در این دستگاه نخست نمونه به‌وسیله He مایع سرد می‌شود و سپس به منظور ایجاد موازنهٔ بین نمونه، گرما دهنده، و دماسنج به آهستگی (با آهنگ کمتر از ۱K/min) گرم می‌شود. اندازه‌گیری دما با استفاده از یک مقاومت C - glass درجه‌بندی شده (Calibrated) انجام گرفت.

آمایش نمونه برای بررسی در TEM

نمونه‌ها برای مطالعه در TEM از دو طریق سایش مکانیکی و یا سونش یونی (ion milling) به‌وسیله Ar آماده شدند. در روش نخست ابتدا نمونه تف‌جوشی شده، در هاون عقیق به ذرات میکرونی تبدیل شد. سپس ذرات در هگزِن به صورت تعلیق (Suspension) درآمدند. به‌وسیله ذرات قطره چکان به فیلم کربنی متخلخل (که بر روی شبکه مسی پوشش داده شده با طلا قرار دارد) منتقل شدند. سرانجام چند دقیقه پس از خشکایش ذرات، شبکه در TEM قرار گرفت.

در روش دوم، از نمونه‌های استوانه‌ای شکل، برش‌هایی با ضخامت در حدود ۱mm و با استفاده از دستگاه برش، تهیه شد. در این مرحله با کاغذ سنباده ۱۲۰۰، نمونه‌ها بین ۸۰ تا ۱۰۰ میکرومتر نازک شدند. برای ایجاد بیشینه سطح نازک از دستگاه سونش یونی "Ion Tech" با ولتاژ ۵KV و زاویهٔ بمباران یونی °۱۵ استفاده گردید. پس از ایجاد حفره (لبه‌های شیب‌دار این حفره برای TEM ضخامت مناسبی دارند) در سطح نمونه، آن را از دستگاه خارج و به محفظه خاص نمونه در بدنه میکروسکوپ هدایت شد. آنالیز و مشاهدهٔ نمونه‌های ابررسانا به‌وسیله "Philips TEM 430T" که با EDAX, 9900 مجهز بود انجام گرفت. به منظور نیل به حساسیت مناسب برای آنالیز نواحی مرزدانه‌ای، کمینه قطر باریکهٔ الکترونی (5nm) و زمانهای طولانی آنالیز مورد استفاده قرار گرفتند. کلیهٔ نقشهای پراش الکترونی در ولتاژ عملیاتی ۳۰۰KV برداشته شدند.

نواحی با ضخامت مناسب برای TEM با تغییر مکان نمونه، و تابش باریکهٔ الکترونی بر لبهٔ حفرهٔ ایجاد شده در نمونه، انتخاب شدند. برای مشاهده و ثبت هر نقش پراش الکترونی از نقش نوارها و خطوط کیکوچی (Kikuchi lines) کمک گرفته شد پس از عکس‌برداری از کلیهٔ نقشهای پراش، فواصل سه نقطه پراشیده (در اطراف مرکز

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

تصویر هر پراش) در سه راستای مختلف (R_1، R_2 و R_3) و نیز زوایای $R_2 \wedge R_1$، $R_3 \wedge R_2$ اندازه‌گیری شدند. این اطلاعات و اطلاعات حاصل از پراش سنجی پرتو X در تحقیقات قبلی [۷] به برنامه کامپیوتری منتقل شدند. این برنامه نشان‌داد که باریکه الکترونی در کدام راستای بلوری به بلور تابیده است.

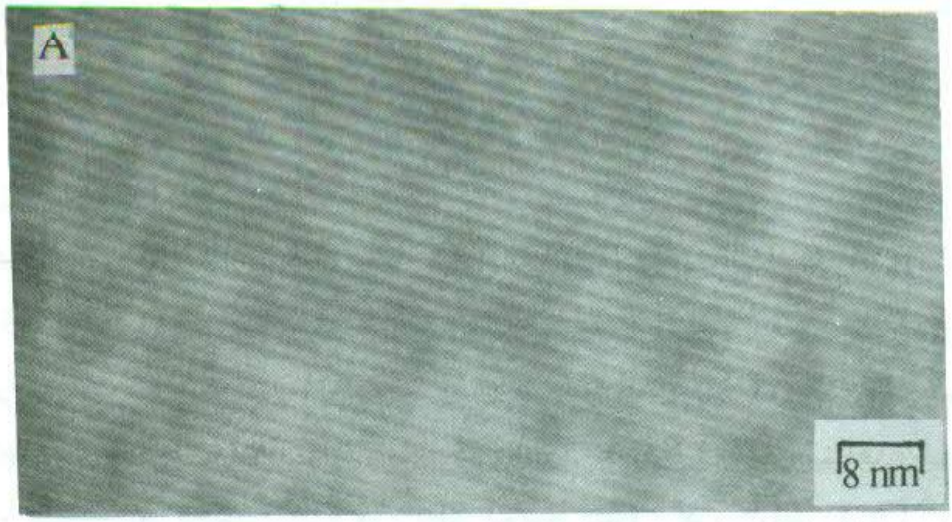
نتایج به‌دست آمده

نقشهای پراش TEM از لایهٔ نازک فاز BSCCO (2223) در راستای [۱۱۰] (شکل ۱) و [۱۰۰] (شکل ۲) وجود یک ابرشبکه در این سیستم را نشان می‌دهد. نقش پراش الکترونی نواحی منتخب نشان داده شده در شکلهای ۱ و ۲، ردیف پیچیده‌ای از بازتابهای ابرشبکه‌ای، متفاوت از آنهایی که درفاز BSCCO (2212) مشاهده شده بودند [۸] ، را نشان‌می‌دهند. نتایج مشابه‌ای توسط Tan و همکارانش [۹] ، و Lin و همکارانش [۱۰] گزارش شده‌اند.از شکل ۱ پیداست که فاز ابررسانای BSCCO (2223) دارای ساختار لانه زنبوری طویل در راستای [۱۱۰] است. در شکل ۱B ، دو نوع بازتاب قابل مشاهده‌اند. یک نوع بازتابهای اصلی مربوط به شبکه تصویر در شکل ۱A،و نوع دیگر، مربوط به بازتابهای ابرشبکه است (نقاط ماه مانند). آنالیز با EDAX نواحی مرز دانه‌ای (A ، B در شکل ۳) نشان می‌دهد که لایهٔ ناابررسانای غنی از مس، در این نواحی وجود دارد (اطلاعات EDAX زیر شکل ۳ آمده‌اند). Tan و همکارانش نیز وجود لایه‌ای نازک از CuO در نواحی مرز دانه‌ای در مواد ابررسانای BSCCO (2223) گزارش کرده‌اند [۹].

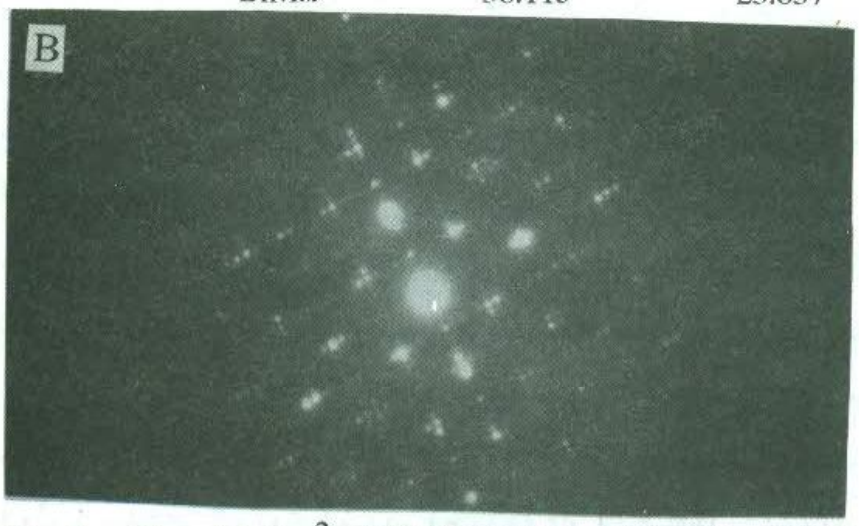
بنابراین یکی از علل مقدار جریان بحرانی کم در این سیستم (BSCCO 2223) به فازهای ناابررسانا در نواحی مرز دانه‌ها مربوط می‌شود. آنالیز EDAX در نقاط مختلف از فاز ابررسانای BSCCO (2223) انجام شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که نسبت شیمیایی 3: 1.9 :2.2: 2.1 (Bi : Sr : Ca : Cu) برقرار است. افزون بر این، چنان که در جدول ۱ دیده می‌شود، ترکیب در مجموعهٔ فاز BSCCO (2223) از یکنواختی شیمیایی برخوردار است. شکل ۴، تصویر TEM و نقش پراش الکترونی یک نمونه BSCCO (2223) را که در محیط اکسیژن خالص تف جوشی و به سرعت سرد شده‌است نشان می‌دهد. تف جوشی در محیط اکسیژن بجای هوا، تغییرات شدید در T_c

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

ایجاد می‌کند، به‌طوری که در شکل ۵ آغاز T_c از ۱۱۰K به حدود ۷۰K، کاهش یافته‌است. گروههای تحقیقاتی بسیاری [۱۱ ـ ۱۳] نیز وابستگی تشکیل فاز 2223 به



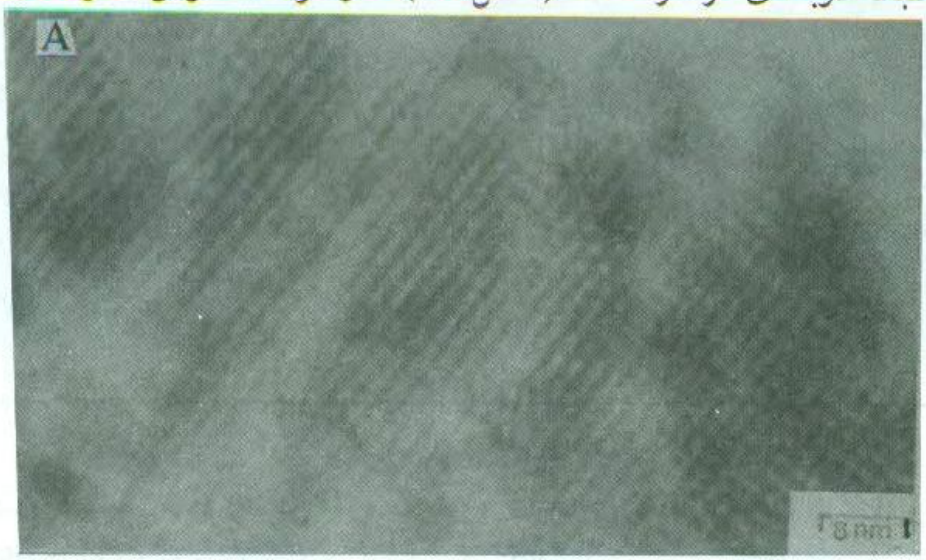
	EDAX data	AT%
ELEM (عنصر)	INT (شدت)	ELEM(عنصر)
SrLα	30.666	22.665
CaKα	43.704	21.454
CuKα	74.459	32.043
BiMα	38.115	23.837



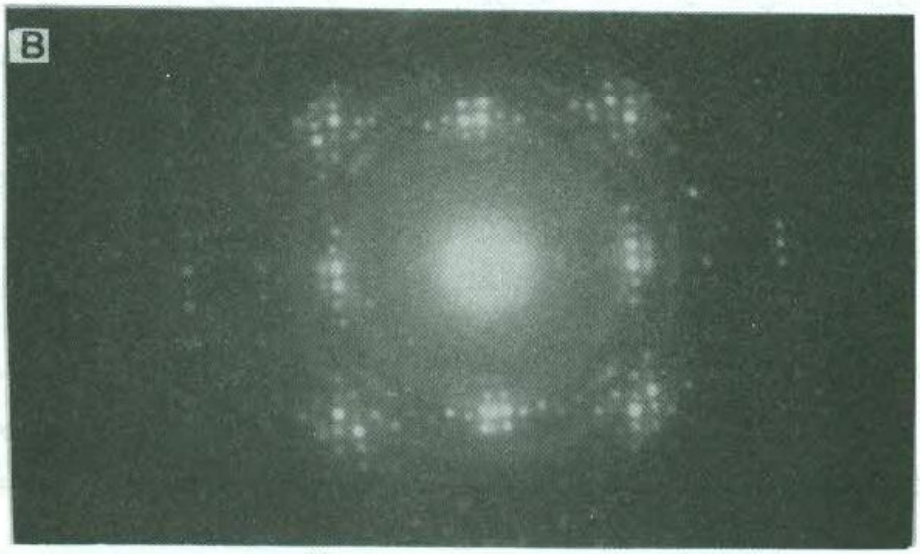
شکل ۱ : A ـ TEM نمونهٔ ابررسانای BSCCO (2223) ($D \sim 4.1 g/cm^3$) و B ـ نقش پراش الکترونی آن در راستای [110]. خطوط موازی در شکل ۱A مربوط به خطوط ابرشبکه هستند، و شبکهٔ لانه زنبوری ریزساختار مواد ابررسانای BSCCO (2223) را در راستای [110] نشان می‌دهد. نقش پراش الکترونی ابرشبکه به‌صورت نقاط ماه مانند در شکل ۱B نمایان است.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

فشار جزئی O_2 را گزارش کرده‌اند. به نظر می‌رسد تفاوت در T_c مربوط به تغییرات ساختاری (که در شکل ۲ و ۴ دیده می‌شود) و استوکیومتری ترکیب BSCCO است. مثلاً ابرشبکهٔ دوبعدی در فاز 2223 (شکل ۲B) ، در اثر تف‌جوش نمونه در محیط



ELEM (عنصر)	EDAX data INT (شدت)	AT% ELEM (عنصر)
SrLα	20.846	24.052
CaKα	27.165	20.753
CuKα	52.831	35.453
BiMα	20.237	19.742



شکل ۲ : A ـ TEM نمونهٔ ابررسانای BSCCO (2223) ($D \sim 4.1 g/cm^3$) و B ـ نقش پراش الکترونی آن در راستای [100]

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

جدول ۱ ـ نتایج آنالیز به‌وسیلهٔ EDAX که برای ۵ ناحیه متفاوت از مواد ابررسانای BSCCO (2223) به‌دست آمده‌اند. ریزساختار نقاط آنالیز شده، مشابه نواحی نشان داده شده در شکل ۱A و ۲A بوده‌اند.

ELEM (AT%)				
No	SrLα	CaKα	CuKα	BiMα
1	22.665	21.454	32.043	23.837
2	24.067	20.325	32.323	23.285
3	23.208	20.965	32.491	23.336
4	24.052	20.753	35.453	19.742
5	24.227	20.592	32.010	23.171

اکسیژن، ناپدید می‌شود (شکل ۴B). به‌علاوه آنالیزهای EDAX هیچ اثری از وجود فاز BSCCO (2223) در تعداد زیادی از دانه‌های آنالیز شده در نمونهٔ تف جوشی شده در محیط اکسیژن، را نشان نمی‌دهند. از طرف دیگر با اینکه آنالیز با EDAX نواحی با ترکیب نزدیک به (2212) BSCCO (شکل ۴A) را در نمونه‌های BSCCO (2223) تف جوشی شده در اکسیژن نشان می‌دهد، آغاز ابررسانایی (۷۰K) هنوز کمتر از مقدار مربوط به فاز (2212) BSCCO (۹۲K) است. آیا این موضوع به نواقص موجود در ساختار نمونه تف جوشی شده در محیط اکسیژن (ناحیه D در شکل ۴A) مربوط است یا نه، در حال حاضر روشن نیست.

نتیجه‌گیری

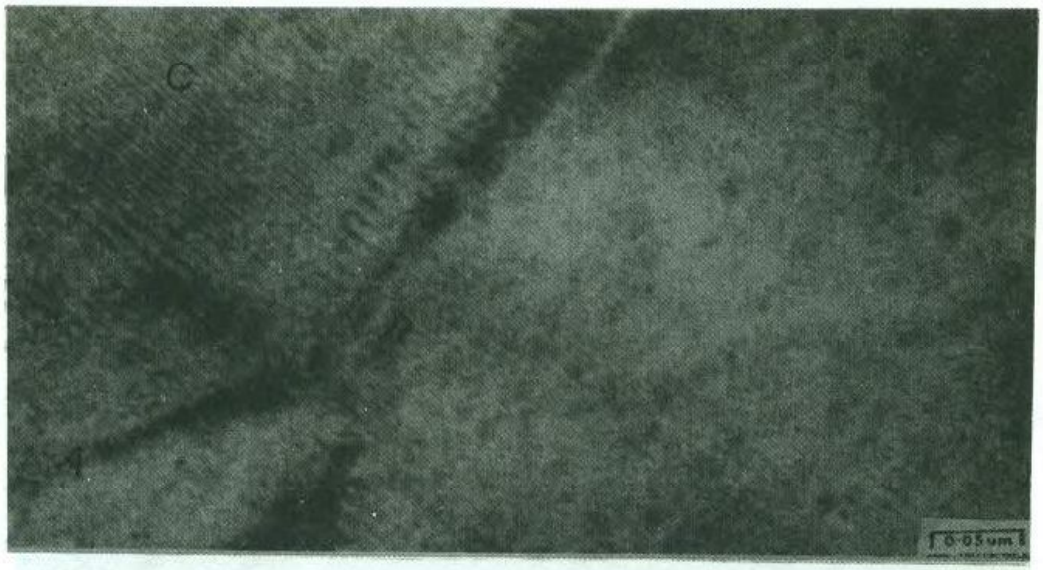
از بررسی و مطالعهٔ نمونه‌های ابررسانای BSCCO (2223) توسط TEM نتایج زیر به‌دست آمدند:

۱ ـ یکی از علل مقدار J_c کم، در مواد ابررسانای BSCCO (2223) به فازهای ناابررسانا در نواحی مرز دانه‌ها مربوط است.

۲ ـ استفاده از روش Sol ـ Gel، مواد ابررسانا با ترکیب شیمیایی یکنواخت ارائه می‌دهد.

۳ ـ تف جوشی مواد BSCCO (2223) در فشار جزئی مناسب اکسیژن منجربه تشکیل فاز ابررسانا با $T_c \sim ۱۱۰K$ می‌شود.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]



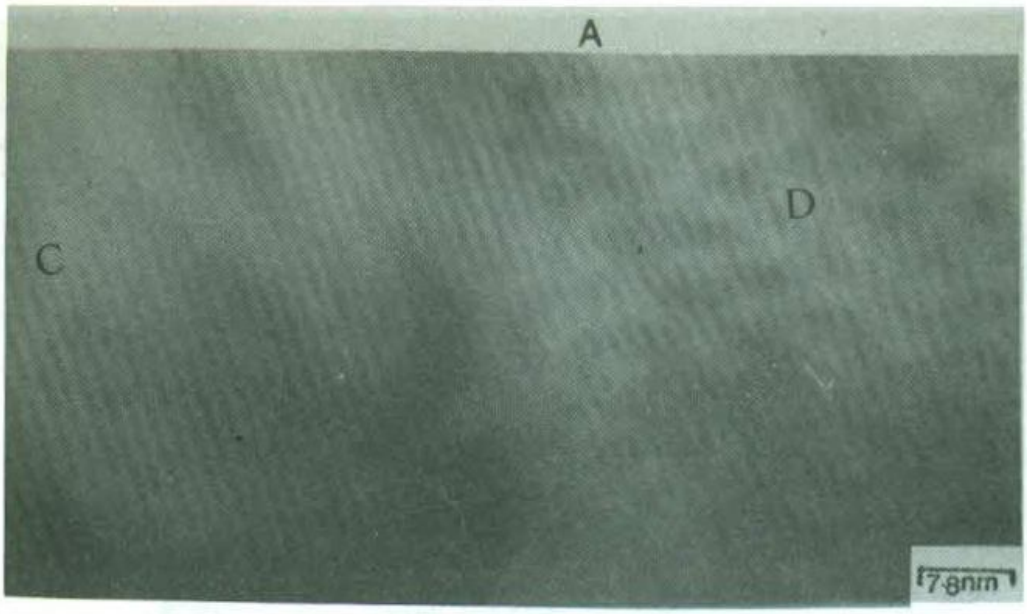
		EDAX data	AT%
	ELEM(عنصر)	INT (شدت)	ELEM (عنصر)
	SrLα	28.660	20.581
A	CaKα	45.850	20.930
	CuKα	126.970	48.782
	BiMα	18.370	9.706

			AT%
	ELEM (عنصر)	INT (شدت)	ELEM (عنصر)
	SrLα	57.396	21.280
B	CaKα	86.968	20.436
	CuKα	256.622	50.852
	BiMα	27.269	7.433

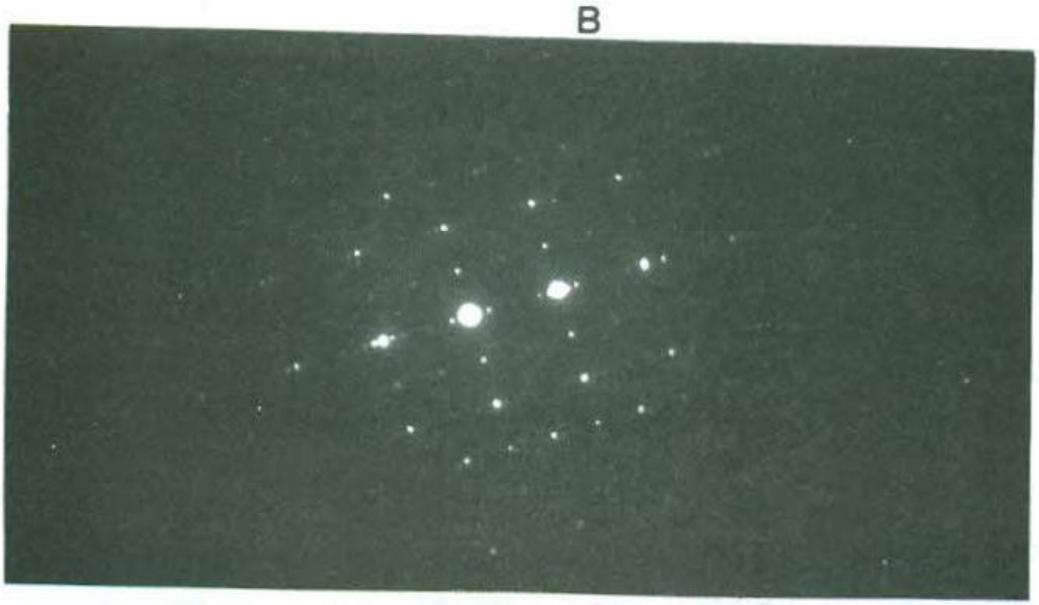
			AT%
	ELEM (عنصر)	INT (شدت)	ELEM (عنصر)
	SrLα	40.488	24.149
C	CaKα	50.308	19.870
	CuKα	103.265	35.820
	BiMα	39.978	20.160

شکل ۳: TEM نواحی مرزدانه‌ها در نمونه ابررسانای BSCCO (2223) ($D \sim 4.1 g/cm^3$) و آنالیز EDAX ناحیه C و مرز دانه‌ها (A و B)

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

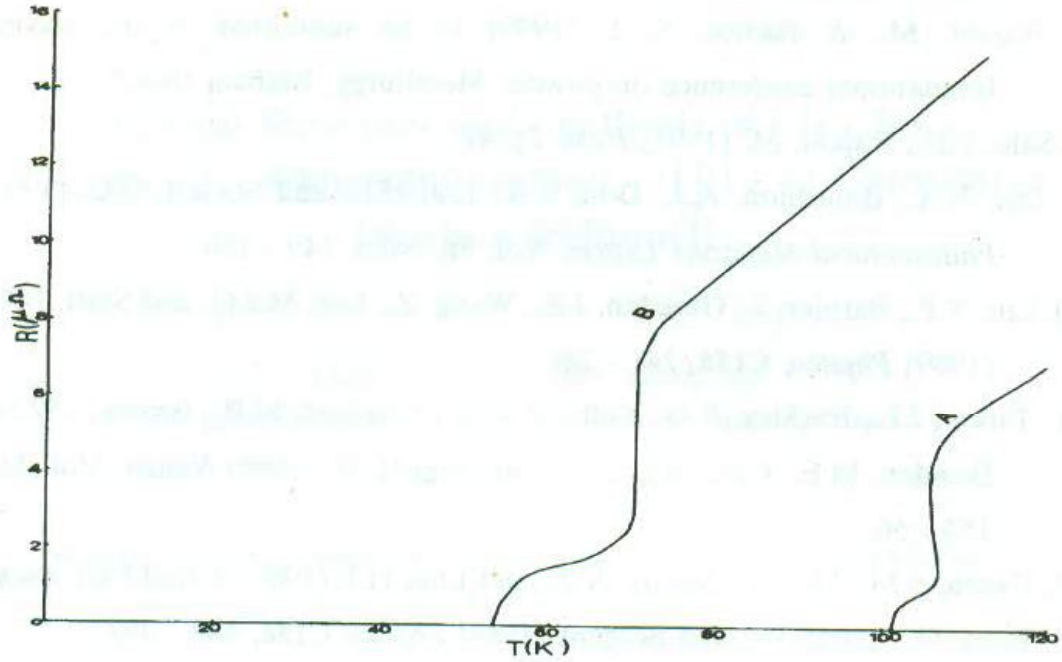


ELEM (عنصر)	EDAX data INT (شدت)	AT% ELEM (عنصر)
SrLα	91.129	28.462
CaKα	69.049	14.447
CuKα	130.239	23.914
BiMα	124.359	33.177



شکل ۴: TEM مواد ابررسانای BSCCO (2223) که در محیط اکسیژن تف جوشی و به سرعت سرد شدند و B ـ نقش پراش الکترونی آن در راستای [100] ($D \sim 3.92\ g/cm^3$).

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]



شکل ۵: رابطهٔ میان مقاومت و دما در نمونه‌های تف جوشی شده در ۸۶۰۰C
A ـ یک ساعت در هوا و سپس به سرعت سرد کردن در هوا
B ـ یک ساعت در اکسیژن و سپس به سرعت سرد کردن در اکسیژن

مراجع

1. Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M. and Asano, T. (1988) *Jap. J. Appl. Phys.* Vol. **27**, No.2, P209 - 210, .
2. Michel, C., Herview, M., Borel, M., Grandin, A., Oeslandes, F., Provost, J. and Raveau, B. (1987) *Z.Phys.* **B68**, 421.
3. Dou, S.X., Liu, H.K., Bourdillon, A.J., Tan, N.X., Savvides, N., Zhou, J.P., and Sorrell, C.C., (1988) *Supercond.Sci. Technol.* ,**1**, 78 - 82 .
4. Kroeger, D.M., Choudhury, A., Brynestad, J., Williams, P.K., Padgett, R.A., and Coghlan, W.A. (1988) *J.Appl. Phys.* Vol.**64**, No.1, 1331 - 32 .
5. Mahloojchi, F., Sale F.R.(1988) *Brit. Proc.* **40.**
6. Rajabi, M., Sale, F.R. (1989) *Proc. First.Euro. Ceram. Soc. Conf.* [(18 - 23). 6. 89] in Maastricht, the Netherland, in "*EURO - CERAMIC*" Vol. **2**, Eds.,de with, G., Terpstra, R.A. and Metselaar, R., Elsevier Applied

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]

Science London and New York .

7. Rajabi, M., & Badiee, S. J. (1999) to be submitted at the second Intenational conference on powder Metallurgy, Isfahan, IRAN.
8. Sale, F.R., Rajabi, M. (1993) *JOM,* Pp **41.**
9. Tan, N.X., Bourdilon, A.J., Dou, S.X., Liu, H.K. and Sorrell, C.C. (1988) *Philosophical Magazine Letters,* Vol. **58**, No.3, 149 - 156 .
10. Lin, Y.P., Barbier, J., Greedan, J.E., Wang, Z., Lee, M.J.G. and Statt, B.W. (1989) *Physica,* **C158**, 241 - 246.
11. Tallon, J.L., Buckley, R.G., Gilberd, P.W., Presland, M.R., Brown, I.W.M., Bowden, M.E., Christian, L.A., and Goguel, R. (1988) *Nature,* Vol. **333**, 153 - 56.
12. Green, S.M., Mei, Y., Manzi, A.E., and Luo, H.L.(1989) *J.Appl.Phys.* **66(8).**
13. Pena, O., Perrin, A., and Sergent (1988) *Physica* **C156**, 489 - 493.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-10-12]