

ساخت و بررسی تأثیر نانوذرات Sb_2O_3 بر ابررسانای $Bi - 2223$

سیدابراهیم موسوی قهفرخی^{*}، مرتضی زرگرشوشتری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

(دریافت مقاله: ۸۸/۸/۲۶، نسخه نهایی: ۸۸/۱۲/۱۴)

چکیده: در این مقاله، ساخت نانوذرات اکسید آنتیموان (Sb_2O_3) به روش محلولی و نیز تأثیر این نانوذرات بر خواص ابررسانای پایه‌ی بیسموت گزارش شده است. دمای بحرانی، چگالی جریان بحرانی و انرژی فعال‌سازی به روش چهار میله‌ای و خواص مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از پذیرفتاری مغناطیسی اندازه‌گیری شدند. ریزساختار و ریخت‌شناسی نمونه‌ها با XRD، SEM و EDX بررسی شدند. نتایج حاصل از الگوهای پراش نشان می‌دهند که فاز 2223 در نمونه‌های ابررسانای پایه‌ی بیسموت با درصد کم نانوذرات اکسید آنتیموان و زمان پخت طولانی افزایش می‌یابد. همچنین در بررسی‌های انجام شده روی نمونه‌های ساخته شده، مشخص شد که نانوذرات اکسید آنتیموان تأثیر چندانی روی فازهای موجود و دمای بحرانی این نوع ابررسانا ندارد، ولی باعث افزایش نسبی چگالی جریان بحرانی و انرژی فعال‌سازی می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، دمای بحرانی، چگالی جریان بحرانی، پذیرفتاری مغناطیسی، انرژی فعال‌سازی.

مقدمه

نانوذرات در چند سال اخیر به علت خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود که با خواص‌شان در حالت حجمی متفاوتند، از توجه زیادی برخوردارند. این خواص، به علت ساختار و نسبت سطح به حجم آن‌ها ظاهر می‌شوند. این سرشتی یکی از مهم‌ترین سرشتی‌های مواد تولید شده در مقیاس نانو است. در مقیاس نانو، اشیاء شروع به تغییر رفتار می‌کنند و رفتار نانومواد بسته به نوع تقارن بر رفتار توده‌ای ماده غلبه می‌کند. نانوذرات به خاطر ریز بودن اندازه ذرات در مقیاس نانو، خواص منحصر به فردی ایجاد کرده‌اند. نانوذرات دارای کاربردهایی در حوزه کاتالیزورها، سرامیک‌ها و دیگر وسایل اپتوالکترونیک هستند [۱، ۲]. با این که روش‌های متعددی برای تولید نانوذرات وجود دارد [۳، ۴] ولی در این مقاله

نانوذرات اکسید آنتیموان به روش محلولی تهیه شد [۵، ۶]. اهمیت مسئله‌ی جانشینی در ابررساناها به اندازه‌ای مهم است که بسیاری از ترکیب‌های ابررساناهای اکسید مس، حاصل و بررسی‌های جایگزینی عناصر مختلف در این دسته از مواد است. با توجه به این که با کاهش اندازه‌ی ذرات و رسیدن به حد نانو، مواد خواصی غیر عادی از خود نشان می‌دهند، به نظر می‌رسد که بررسی تأثیر آلایش نانوذرات بر ابررساناها مناسب باشد. این امر اکنون نظر پژوهشگران را به خود معطوف کرده است. ابررسانای پایه‌ی Bi با فرمول عمومی $Bi_2Sr_2Ca_n - 2202$ $Cu_nO_{2n+4+\delta}$ دارای سه فاز اصلی به ازای $n = 1$ (Bi - 2212) با $T_c \cong 20\text{ K}$ ، $n = 2$ (Bi - 2223) با $T_c \cong 80\text{ K}$ و $n = 3$ (Bi - 2233) با $T_c \cong 110\text{ K}$ است. از بین این سه

^{*} نویسنده مسئول، تلفن: ۳۳۳۱۰۴۰ (۰۶۱۱)، نمابر: ۳۳۳۱۰۴۰ (۰۶۱۱)، پست الکترونیکی: musavi_ebrahim@yahoo.co.uk

فاز، فاز $Bi - 2223$ به خاطر دمای گذار بحرانی (T_c) بالا بیشتر مورد توجه است. ساختار بلوری هر سه فاز ابررسانای پایه‌ی بیسموت به شکل راستگوشه‌اند. آنچه این فازها را از هم متمایز می‌کند، اندازه‌ی محور c در شبکه‌ی راستگوشی است که به ترتیب افزایش T_c دارای طول‌های 2460 ، 3070 و 3810 آنگسترم است. افزایش پارامتر c وابسته به تفاوت تعداد لایه‌های Ca و CuO_2 است که با افزایش دمای گذار همراه است [۷، ۸]. ساخت اکسیدهای پایه‌ی بیسموت به صورت تک فاز بسیار مشکل است و معمولاً چندین فاز، همزمان تشکیل می‌شوند [۹، ۱۰]. روش‌هایی برای افزایش مقدار فاز $Bi - 2223$ با توجه به کاربردهای گسترده‌ی دمای گذار بالای آن نسبت به فازهای دیگر صورت گرفته است. از جمله این روش‌ها، عملیات گرمایی طولانی [۱۱، ۱۲]، دمای کلوخه‌سازی [۱۳]، نوع و مقدار آلاینش [۱۴] گزارش شده است. در این مقاله، با آلاینش نانوذرات و توده اکسید آنتیموان به طور جداگانه در ابررسانای $Bi_{1.65-x}Pb_{0.35}Sb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ ، که در آن $x = 0.07, 0.05, 0.03, 0.01$ است، نمونه‌هایی از آن ساخته شدند. با روش استاندارد چهار میله‌ای، چگالی جریان بحرانی، دمای بحرانی، انرژی فعال‌سازی و پذیرفتاری مغناطیسی با دستگاه پذیرفتار سنج Lake Shore مدل ۷۰۰۰ و نیز ریزساختار و الگوهای پراش به وسیله‌ی دستگاه XRD با پراش سنج PW1840 ساخت شرکت فیلیپس و همچنین تصاویر SEM و EDX با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل 1455VP ساخت شرکت LEO بررسی شدند.

شرح آزمایش و اندازه‌گیری‌ها

برای تهیه‌ی نانوذرات اکسید آنتیموان، کلرید آنتیموان ($SbCl_3$) را در 500 cc آب حل کرده و سپس به محلول مورد نظر، پایدارساز (CTAB) اضافه شد و به مدت ۲ ساعت آن را با همزن مغناطیسی بهم زده تا حل شود. سپس به محلول مورد نظر، هیدروکسید سدیم 0.1 مولار اضافه شد. این کار آنقدر ادامه داده شد تا PH محلول به ۱۴ به رسد. آنگاه محلول موردنظر به مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی در دمای اطاق کاملاً مخلوط شد. در ادامه، محلول در مرکز گریز سانتریفوژ قرار گرفت. برای رسیدن به اطمینان از نتیجه نهایی، این عمل تکرار شد و محصول نهایی را در دمای $60^\circ C$ خشک کردیم. آنالیز ساختاری و تعیین نوع نانوذرات با پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شد. برای بررسی ریخت‌شناسی و چگونگی رشد

نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و همچنین جهت بررسی وجود ناخالصی احتمالی، از آنالیز دستگاه اتلاف انرژی اشعه ایکس (EDX) استفاده گردید. برای ساخت نمونه‌های ابررسانا، مقادیر معینی از پودرهای اولیه $SrCO_3$ ، PbO ، CuO ، $CaCO_3$ ، Bi_2O_3 و نانوذرات Sb_2O_3 با درجه‌ی خلوص بالا به نسبت‌های وزنی مناسب وزن شدند. پس از آسیاب پودرها به مدت یک ساعت، چهار نمونه‌ی $Bi_{1.65-x}Pb_{0.35}Sb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ با مقادیر 0.07 و 0.05 ، $x = 0.03$ ، 0.01 تهیه و درون بوتنه‌هایی از جنس آلومینا ریخته و در درون کوره الکتریکی قرار گرفتند. به منظور جلوگیری از تشکیل فازهای ناخواسته در طول فرایند تهیه‌ی فاز $Bi - 2223$ با استفاده از واکنش حالت جامد عمل تکلیس که شامل یک گرما دهی در دمای $820^\circ C$ ، به مدت ۱۵ ساعت انجام گرفت. محصول تکلیس شده به مدت ۳ ساعت آسیاب شد و زیر فشار $25 \times 10^3 \text{ Kg/cm}^2$ نمونه‌هایی میله‌ای و قرصی تهیه و درون کوره قرار گرفتند. مرحله‌ی کلوخه‌سازی در دمای $845^\circ C$ با زمان‌های پخت متفاوت انجام گرفت. برای اندازه‌گیری انرژی فعال‌سازی، دما و چگالی جریان بحرانی نخست به وسیله‌ی منبع تغذیه، جریان مستقیم از دو اتصال انتهایی به نمونه اعمال شده و ولتاژ از دو اتصال میانی اندازه‌گیری شد. با تغییر جریان، منحنی‌های $V-I$ برای هر یک از نمونه‌ها رسم و با داشتن سطح مقطع آن‌ها، چگالی جریان بحرانی برای هر نمونه به دست آمد. برای محاسبه‌ی مقاومت ویژه، از رابطه‌ی $\rho = \alpha \frac{V}{I}$ که در آن I ، V و ρ به ترتیب جریان، ولتاژ و مقاومت ویژه هستند مورد استفاده قرار گرفت. در این رابطه α ضریب ثابتی است که با توجه به آرایش دستگاه چهار میله‌ای مشخص می‌شود. با ترسیم مقاومت ویژه بر حسب دما، دمای بحرانی آستانه ($T_c(\text{onset})$) و پایانی ($T_c(\text{offset})$) هر نمونه اندازه‌گیری شد [۱۵، ۱۶]. در بررسی خواص مغناطیسی، از دستگاه پذیرفتاری مغناطیسی سنج استفاده کردیم. اصول این اندازه‌گیری بر پایه‌ی رانش شار مغناطیسی از درون ابررسانا (اثر مایسنر) استوار است. هر گونه تغییرتوزیع شار مغناطیسی (انرژی) در فضایی که نمونه در آن قرار دارد می‌تواند یک ولتاژ القایی درون سیم‌پیچی که به دور نمونه پیچیده شده، ایجاد کند. این ولتاژ القایی با پذیرفتاری مغناطیسی نمونه (χ) متناسب است.

$$\nu = \frac{\chi V H f}{\alpha} \quad (1)$$

بحث و بررسی

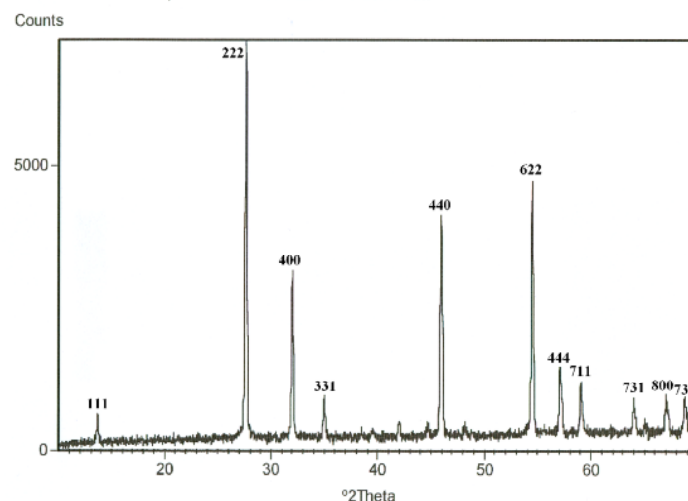
شکل ۱ نمودار آنالیز XRD نانوذرات اکسید آنتیموان ساخته شده را نشان می دهد. با مقایسه الگوی پراش پرتو x با کارت استاندارد (JCPDS) به شماره ۷۱۰۳۶۵ نتیجه گرفته شد که ساختار نانوذرات مکعبی و تک فازند.

شکل ۲ تصویر SEM نانوذرات اکسید آنتیموان را نشان می دهد. با توجه به شکل ۲ می توان نتیجه گرفت که ابعاد نانوذرات اکسید آنتیموان در حدود ۱۵۰ الی ۲۰۰ نانومترند. از نمونه های ساخته شده نانوذرات اکسید آنتیموان تصاویر EDX گرفته شد که یک نمونه آن در شکل ۳ نشان داده شده است. از این شکل به خوبی مشاهده می شود که عناصر ناخواسته در نمونه وجود ندارند و این بدان معنا است که در فرآیند ساخت نمونه ها، آلودگی قابل مشاهده که باعث وجود عناصر ناخواسته در نمونه شود به وجود نیامده است.

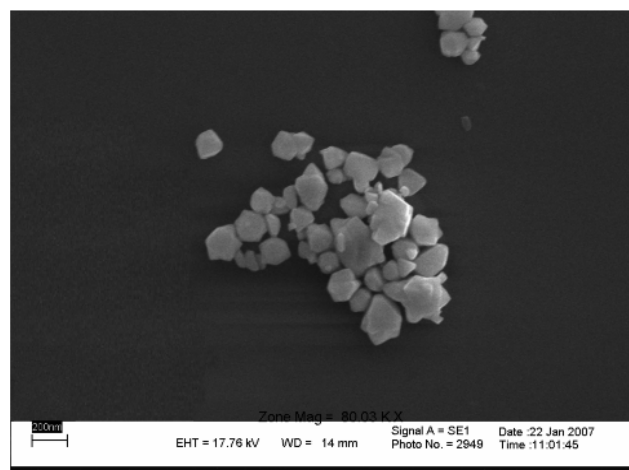
در رابطه ۱، χ و χ_D مؤثر اندازه گیری شده، χ پذیرفتاری مغناطیسی حجمی نمونه، V حجم نمونه، H میدان مغناطیسی مؤثر، f بسامد میدان متناوب و α ضریب درجه بندی دستگاه است. اگر نمونه دارای ضریب و امغانطش باشد مقدار پذیرفتاری به صورت زیر تغییر می کند.

$$\chi_D = \frac{\chi}{(1 - D\chi)} \quad (2)$$

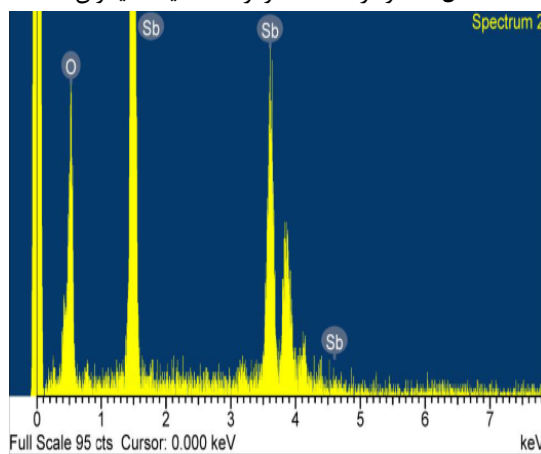
که در آن برای استوانه ای که میدان مغناطیسی موازی محور آن است $D = 0$ است [۱۷]. در نمونه های مکعب مستطیل مورد استفاده نیز به دلیل آن که طول نمونه به مراتب بیش از عرض و ضخامت آن است، می توان نمونه را به تقریب استوانه در نظر گرفت. از نمونه های ساخته شده، الگوهای پراش و نیز تصاویر SEM و EDX تهیه شدند.



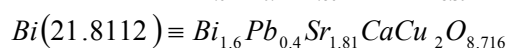
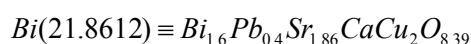
شکل ۱ نمودار XRD نانوذرات اکسید آنتیموان.



شکل ۲ نمودار SEM نانوذرات اکسید آنتیموان.



شکل ۳ نمودار EDX نانوذرات اکسید آنتیموان



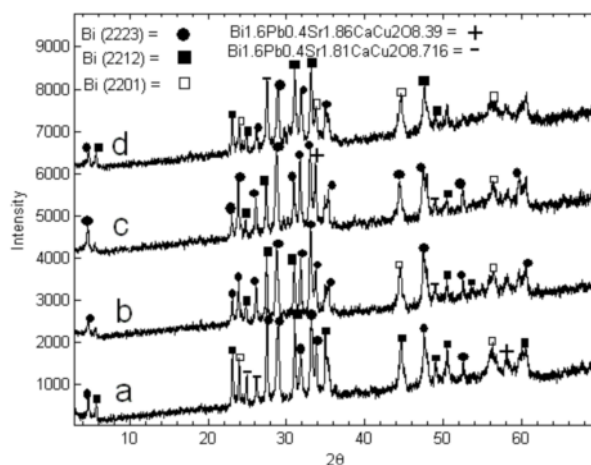
که در آنها I شدت فاز است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های فازهای موجود در نمونه‌ها در جدول ۱ نشان داده شدند. از جدول ۱ به خوبی پیداست که با افزایش مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان تا ۵ x = ۰٫۰۵ درصد فاز Bi-۲۲۲۳ به ۷۸٫۵۲٪ (نمونه c) می‌رسد که با افزایش درصد فاز Bi-۲۲۲۳، فازهای Bi-۲۲۰۱، Bi-۲۲۱۲ و ناخواسته کاهش می‌یابد. برای مقادیر ۰٫۰۵ < x درصد فاز Bi-۲۲۲۳ از ۷۸٫۵۲٪ (نمونه c) به ۲۷٫۷۴٪ (نمونه d) کاهش یافته و در نتیجه فازهای ناخواسته افزایش می‌یابند.

شکل ۴ الگوهای پراش نمونه‌ها با مقادیر متفاوت نانوذرات اکسید آنتیموان را نشان می‌دهد. با استفاده از الگوهای پراش، درصد فازهای موجود در هر نمونه با رابطه‌های ۳ برآورد شد [۱۸].

$$\begin{aligned} Bi(2223)(\%) &\approx \frac{\sum I[Bi(2223)]}{A} \times 100 \\ Bi(2212)(\%) &\approx \frac{\sum I[Bi(2212)]}{A} \times 100 \\ Bi(2201)(\%) &\approx \frac{\sum I[Bi(2201)]}{A} \times 100 \\ Bi(21.8612)(\%) &\approx \frac{\sum I[Bi(21.8612)]}{A} \times 100 \\ Bi(21.8112)(\%) &\approx \frac{\sum I[Bi(21.8112)]}{A} \times 100 \end{aligned} \quad (3)$$

با این فرض که

$$A \equiv \sum I[Bi(2223)] + \sum I[Bi(2212)] + \sum I[Bi(2201)] + \sum I[Bi(21.8112)] + \sum I[Bi(21.8612)]$$



شکل ۴ الگوی پراش نمونه‌ها با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان a (۰/۰)، b (۰/۰۳)، c (۰/۰۵) و d (۰/۰۷) با زمان پخت ۲۷۰ ساعت.

جدول ۱ فازهای موجود در نمونه‌های آلیش داده شده با نانوذرات اکسید آنتیموان با زمان پخت ۲۷۰ ساعت.

نمونه	a	b	c	d
مقدار	۰/۰	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۷
Bi-۲۲۲۳	۴۷/۲۴	۷۱/۲۷	۷۸/۵۲	۲۷/۷۴
Bi-۲۲۱۲	۳۷/۸۲	۲۱/۶۴	۱۲/۲۴	۵۲/۴۱
Bi-۲۲۰۱	۷/۵۶	۵/۴۵	۱/۷۲	۱۳/۱۱
Bi-۲۱/۸۶۱۲	۰/۹۶	-	۶/۴۴	-
Bi-۲۱/۸۱۱۲	۶/۴۲	۱/۶۴	۱/۰۸	۶/۷۴

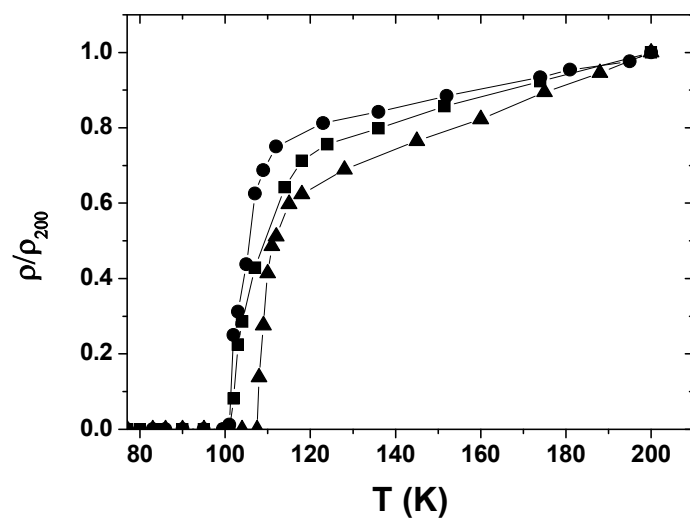
سیستم ابررسانای پایه‌ی بیسموت رشد می‌کنند که این فازهای ناخواسته باعث کاهش مقدار فاز مورد نظر و در نتیجه کاهش دمای بحرانی می‌شوند. بنابراین دمای بحرانی نمونه با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان $x = 0.05$ و زمان پخت حدود ۲۷۰ ساعت نسبت به نمونه‌های آلیش داده‌ی دیگر بیشتر است. همچنین از شکل ۷ پیداست که با افزایش زمان پخت تا ۲۷۰ ساعت، دمای بحرانی تمام نمونه‌ها افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از این بررسی‌ها سازگاری خوبی با نتایج حاصل از الگوهای پراش دارند.

برای نمونه‌ی با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان $x = 0.05$ با افزایش زمان پخت بیشتر از ۲۷۰ ساعت بیشتر مشاهده شد وقتی زمان پخت ۳۳۰ ساعت شود به جای افزایش دمای بحرانی، روند نزولی آن را داریم، که این تغییرات در شکل ۸ نشان داده شده است. وقتی زمان پخت ۳۳۰ ساعت می‌شود

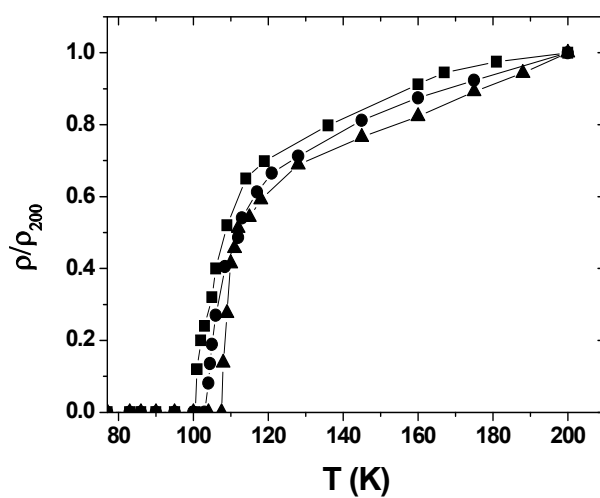
شکل‌های ۵ و ۶ نمودارهای $p-T$ بر حسب مقادیر نانوذرات اکسید آنتیموان با زمان پخت متفاوت را نشان می‌دهند. بنابر این دو شکل، بیشترین دمای بحرانی ($T_c(\text{onset})$) و ($T_c(\text{offset})$) به نمونه‌ی با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان ۰/۰۵ و زمان پخت حدود ۲۷۰ ساعت وابسته است.

شکل ۷ دمای بحرانی ($T_c(\text{offset})$) بر حسب مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان در زمان‌های پخت متفاوت را نشان می‌دهد. چنانکه شکل نشان می‌دهد بیشترین و کمترین دمای بحرانی به ترتیب به نمونه‌هایی با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان $x = 0.05$ و $x = 0.07$ وابسته اند. با افزایش زمان پخت، دمای بحرانی نیز افزایش می‌یابد. علت افزایش T_c به دلیل بهبود فاز Bi-۲۲۲۳ در نمونه است. از الگوهای پراش مشاهده می‌شود که برای نمونه‌ی آلیش داده شده با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان $x = 0.07$ ، فازهای دیگری در

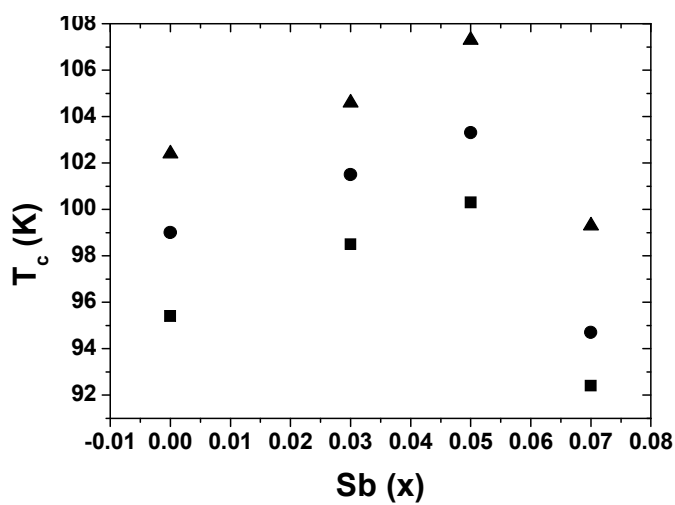
فازهای ثانویه که باعث کاهش دمای بحرانی می شوند در نمونه افزایش می یابد.



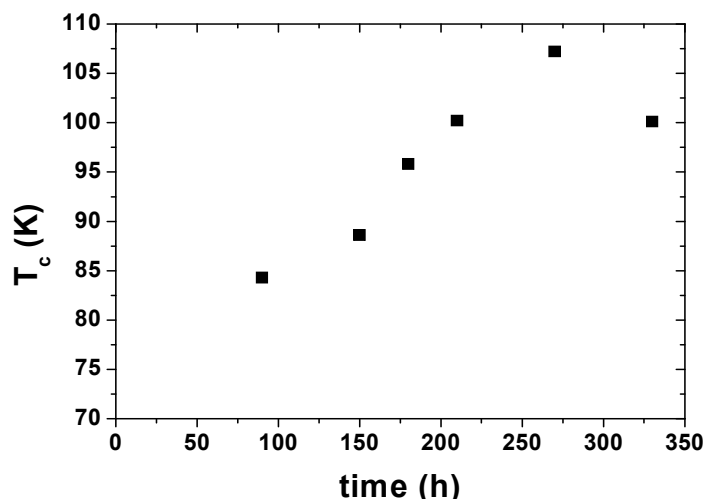
شکل ۵ نمودارهای ρ - T برحسب مقادیر متفاوت نانوذرات اکسید آنتیموان $x = 0.0$ (■)، $x = 0.5$ (▲) و $x = 0.7$ (●) با زمان پخت ۲۷۰ ساعت.



شکل ۶ نمودارهای ρ - T برای زمان‌های پخت ۱۵۰ (■)، ۲۱۰ (●) و ۲۷۰ (▲) ساعت نمونه‌ای با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان $x = 0.5$.



شکل ۷ دمای بحرانی ($T_c(\text{offset})$) نمونه‌های آلایش داده شده بر حسب مقادیر مختلف نانوذرات اکسید آنتیموان با زمان‌های پخت ۱۵۰ (■)، ۲۱۰ (●) و ۲۷۰ (▲) ساعت.



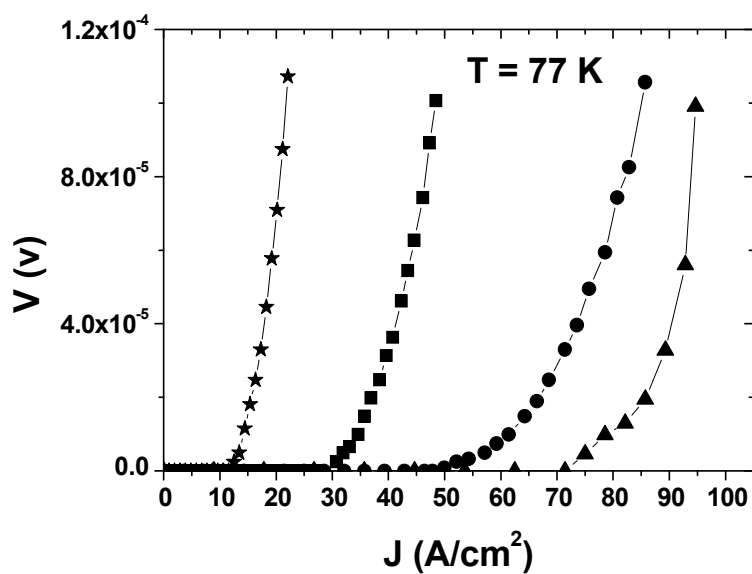
شکل ۸ دمای بحرانی ($T_c(\text{offset})$) بر حسب زمان پخت برای نمونه‌ای با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان $x = 0.05$.

زمان پخت تا حدود ۲۷۰ ساعت، چگالی جریان بحرانی افزایش می‌یابد. بنابراین چگالی جریان بحرانی برای نمونه $Bi_{1.6}Pb_{0.35}Sb_{0.05}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ با زمان پخت حدود ۲۷۰ ساعت نسبت به نمونه‌های آلایش داده شده ی دیگر بیشتر است. برای نمونه‌ی $x = 0.07$ ، فازهای ثانویه از قبیل $Bi-2201$ و $Bi-2212$ افزایش می‌یابد. فازهای ثانویه نقش پیوندگاه‌های ضعیف را بازی می‌کنند و چگالی جریان بحرانی را کاهش می‌دهند. اگر فاز $Bi-2201$ بین دانه‌های ابررسانا قرار بگیرند، باعث کاهش شار جریان در نمونه می‌شوند و در نتیجه چگالی جریان بحرانی کاهش می‌یابد.

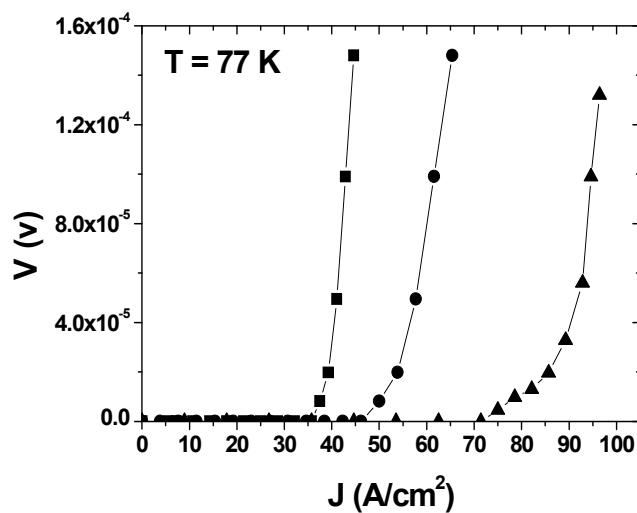
نتایج نشان می‌دهند که با افزایش زمان پخت، چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها بهبود می‌یابد. از شکل ۱۲ پیداست که با افزایش زمان پخت تا حدود ۲۷۰ ساعت، چگالی جریان بحرانی افزایش یافته در صورتی که زمان پخت به ۳۳۰ ساعت کاهش می‌یابد. علت آن این است که با افزایش زمان پخت تا ۲۷۰ h، پیوند بین دانه‌ای بهبود می‌یابد و اگر زمان پخت بیش از این افزایش یابد، فازهای ثانویه از قبیل $Bi-2212$ و $Bi-2201$ در نمونه بیشتر می‌شوند که این پدیده باعث کاهش چگالی جریان بحرانی می‌شود.

شکل ۹ نمودارهای V-J برای مقادیر مختلف نانوذرات اکسید آنتیموان با زمان پخت ۲۷۰ ساعت را نشان می‌دهد. از داده‌های آزمایش نتیجه گرفته شد که بیشترین و کمترین چگالی جریان بحرانی به ترتیب به نمونه‌هایی با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان $x = 0.05$ و $x = 0.07$ وابسته است.

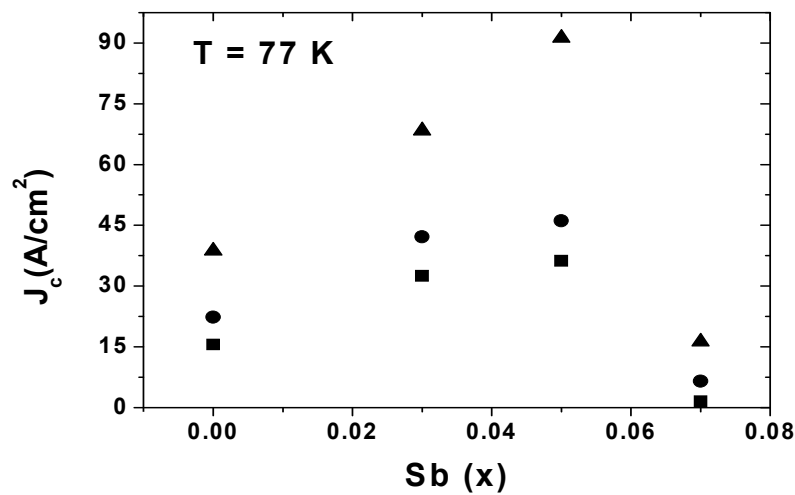
شکل ۱۰ نمودارهای V-J برای یک نمونه با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان $x = 0.05$ با زمان‌های پخت مختلف را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان پخت چگالی جریان بحرانی نمونه افزایش می‌یابد. چگالی جریان بحرانی اندازه‌گیری شده بر حسب مقادیر آلایش داده شده برای زمان‌های پخت متفاوت در شکل ۱۱ نشان داده شده است، نتیجه می‌شود که نه تنها نانوذرات اکسید آنتیموان فاز ۲۲۲۳- Bi را پایدار می‌کنند، بلکه باعث بهبود پیوند بین دانه‌ای نیز می‌شود. همچنین در بررسی‌های انجام شده روی نمونه‌های آلایش داده شده با اکسید آنتیموان مشاهده شد که با مقدار اکسید آنتیموان $x = 0.05$ مقاومت نمونه‌ها در دمای اتاق کاهش و در نتیجه پیوند بین دانه‌ای بهبود می‌یابد [۱۹] و با توجه به توزیع نانوذرات در نمونه، باعث افزایش مراکز میخکوبی شار نیز می‌شوند. همچنین با افزایش مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان، چگالی جریان بحرانی افزایش یافته و علاوه بر آن با افزایش



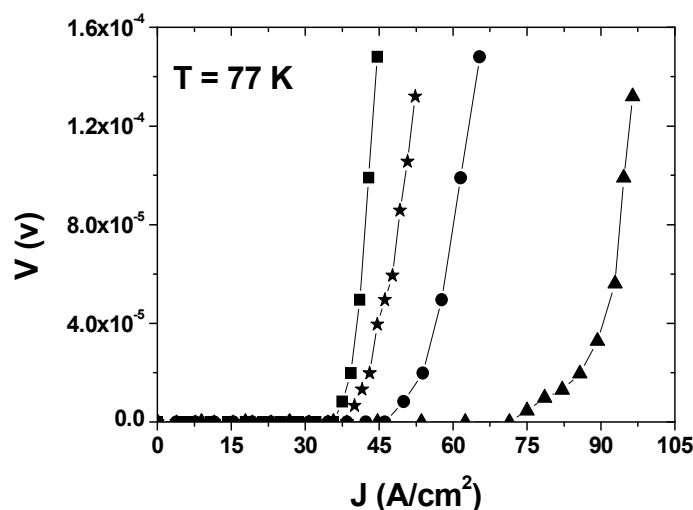
شکل ۹ نمودارهای V-I برای مقادیر متفاوت نانوذرات اکسید آنتیموان $\text{Bi}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$ (★)، $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ (▲)، $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}$ (●)، $\text{Bi}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}$ (■) با زمان پخت ۲۷۰ ساعت.



شکل ۱۰ نمودارهای V-I با زمان‌های پخت ۱۵۰ (■)، ۲۱۰ (●)، ۲۷۰ (▲) ساعت برای نمونه‌ای با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ $x = 0.5$.



شکل ۱۱ چگالی جریان بحرانی نمونه‌های آلایش داده شده بر حسب مقادیر نانوذرات اکسید آنتیموان با زمان‌های پخت ۱۵۰ (■)، ۲۱۰ (●) و ۲۷۰ (▲) ساعت.



شکل ۱۲ نمودارهای V-J برای زمان‌های پخت ۱۵۰ (■)، ۲۱۰ (●)، ۲۷۰ (▲) و ۳۳۰ (★) ساعت نمونه‌ی با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان ۰.۰۵.

نمودارهای $\log V - \log I$ نمونه‌های ساخته شده با مقادیر مختلف نانوذرات اکسید آنتیموان در زمان‌های پخت ۱۵۰، ۲۱۰، ۲۷۰ و ۳۳۰ ساعت نشان می‌دهند. با محاسبه ی شیب نمودارهای $\log V - \log I$ نشان داده شده در شکل‌های ۱۴ و ۱۵، ضریب β که مطابق رابطه زیر به انرژی فعال‌سازی وابسته است، محاسبه شد [۲۲].

$$\beta = \frac{U}{kT} \quad (۶)$$

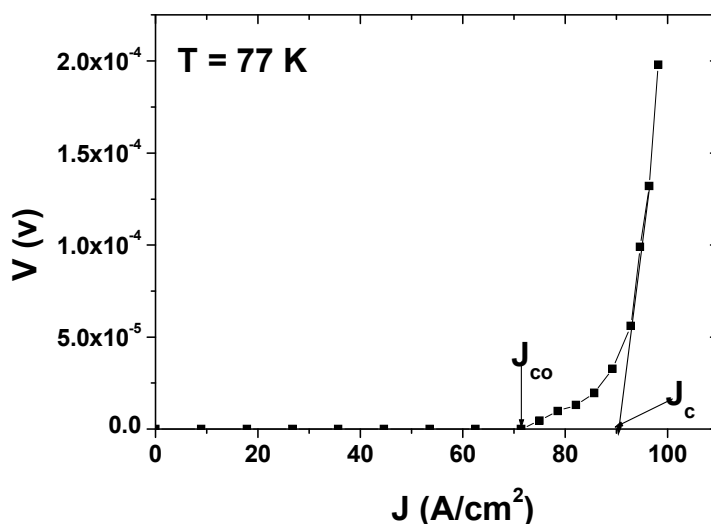
در رابطه ی ۶، U انرژی فعال‌سازی، k ثابت بولتزمن و T دمای مطلق است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری انرژی فعال‌سازی نمونه‌های آلایش داده شده با نانوذرات اکسید آنتیموان در شکل ۱۶ نشان داده شده اند.

$$J_c = \frac{F}{\phi_0} \quad (۴)$$

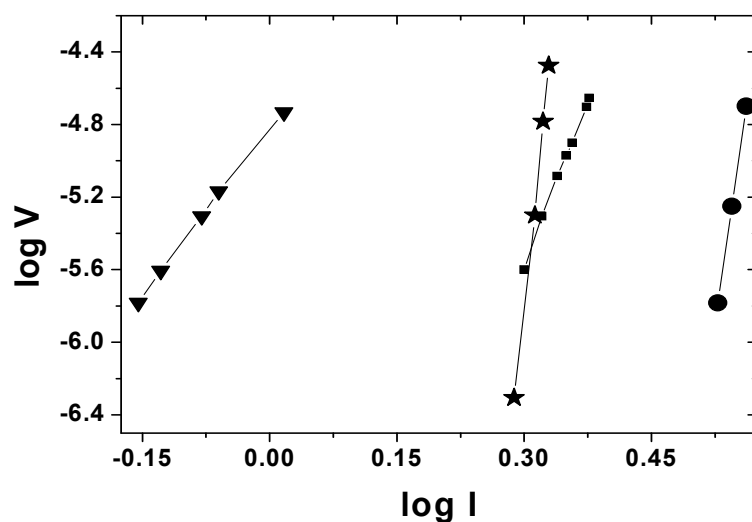
در رابطه ی (۴)، F نیروی وارده بر شار (ϕ_0) است. بررسی منحنی‌های چگالی جریان بحرانی نشان می‌دهد که منحنی‌ها در ناحیه ی بین J_c و J_{co} از مدل توانی زیر پیروی می‌کنند [۲۰، ۲۱].

$$V \cong \alpha I^\beta \quad (۵)$$

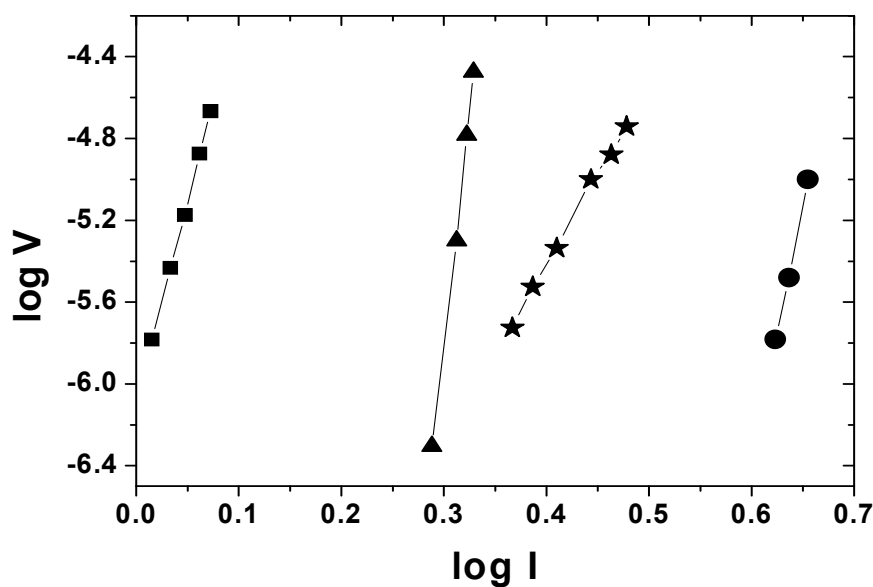
در رابطه ۵، α و β ضرایبی هستند، که به دما بستگی دارند. از رابطه ی ۵ مشاهده می‌شود که منحنی $\log V - \log I$ در ناحیه بین J_c و J_{co} خطی است. شکل‌های ۱۴ و ۱۵



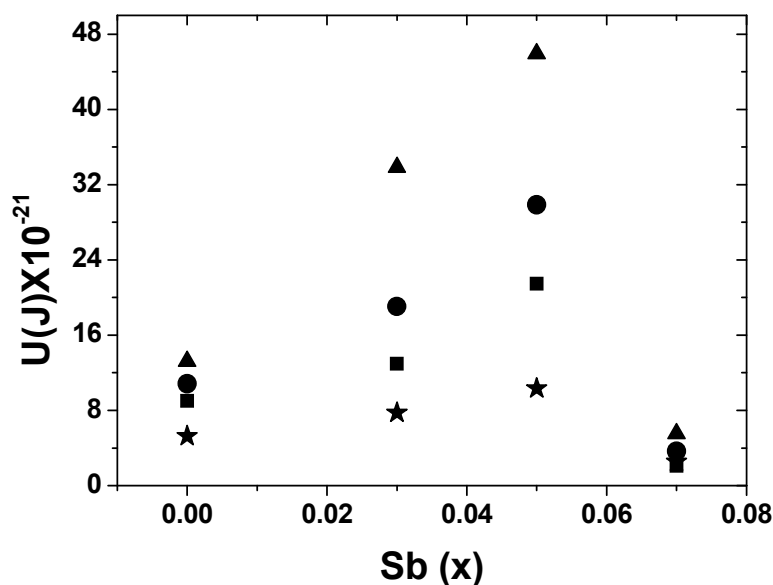
شکل ۱۳ نمودار V-J برای نمونه‌ی آلیش داده شده با نانوذرات اکسید آنتیموان $x = 0.05$ با زمان پخت ۲۷۰ ساعت



شکل ۱۴ نمودار $\log V - \log I$ برای نمونه‌های آلیش داده شده با مقادیر مختلف نانوذرات اکسید آنتیموان (۰/۰۵ (★)، ۰/۰۳ (●)، ۰/۰ (■) و ۰/۰۷ (▲) با زمان پخت ۲۷۰ ساعت.



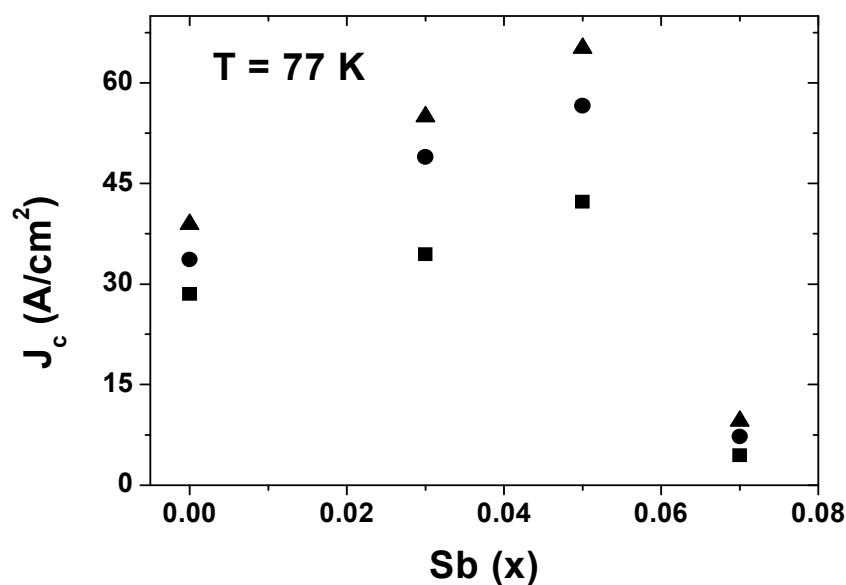
شکل ۱۵ نمودار $\log V - \log I$ برای نمونه‌ی آلیش داده شده با نانوذرات اکسید آنتیموان به مقدار ۰/۰۵ با زمان‌های پخت ۱۵۰ (■)، ۲۱۰ (●)، ۲۷۰ (▲) و ۳۳۰ (★) ساعت.



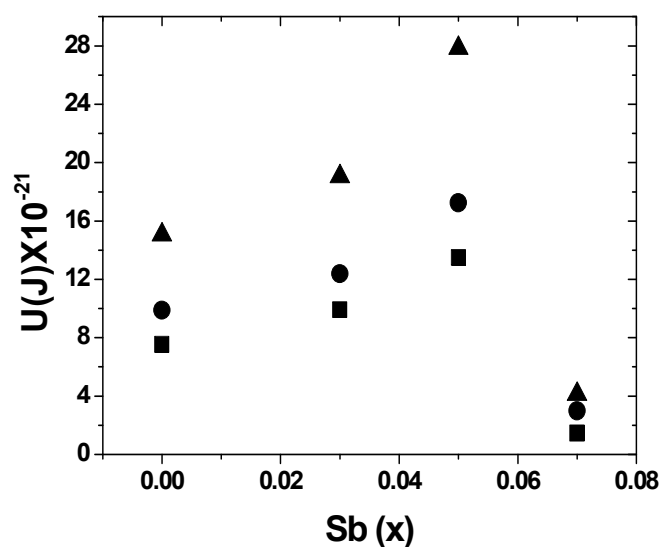
شکل ۱۶ انرژی فعال‌سازی بر حسب مقادیر نانوذرات اکسید آنتیموان در ابرسانی پایه‌ی بیسموت با زمان‌های پخت ۱۵۰ (★)، ۲۱۰ (●)، ۲۷۰ (▲) و ۳۳۰ (■) ساعت.

در شکل ۳ نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که در مقیاس دقت دستگاه تقریباً ناخالصی در نانوذرات اکسید آنتیموان وجود ندارد. علت آن است که هنگام ساخت نانوذرات اکسید آنتیموان چندین بار عمل مرکز گریزی و شستشو با آب مقطر روی محلول حاوی نانوذرات انجام می‌شود و سپس محلول نهایی در دمای 60°C خشک می‌شود. بنابراین می‌توان علت افزایش چگالی جریان بحرانی و انرژی فعال‌سازی نمونه‌های آلاینش داده شده با نانوذرات اکسید آنتیموان را به عوامل دیگری غیر از پایدارسازها و مواد افزودنی دانست. دلیل افزایش چگالی جریان بحرانی و انرژی فعال‌سازی آن است که چون ابعاد نانوذرات اکسید آنتیموان در مقایسه با اندازه‌ی توده‌ی آن خیلی کوچک است، نانوذرات به راحتی می‌توانند به طور یکنواخت در نمونه توزیع شده و مراکز میخکوبی شار را در مقایسه با حالت توده‌ی آن افزایش دهند که این امر باعث افزایش چگالی جریان بحرانی و انرژی فعال‌سازی می‌شود.

در بررسی‌های انجام شده روی ابرسانی پایه‌ی بیسموت با توده [۲۳] و نانوذرات اکسید آنتیموان، مشخص شد که دمای بحرانی نمونه‌ها تغییر چندانی نمی‌کنند. همچنین مشاهده شد که در نمونه‌های آلاینش داده شده با نانوذرات اکسید آنتیموان، افزایش نسبی در چگالی جریان بحرانی و انرژی فعال‌سازی آن‌ها وجود دارد. برای مقایسه‌ی افزایش چگالی جریان بحرانی و انرژی فعال‌سازی در اثر آلاینش نانوذرات اکسید آنتیموان، چگالی جریان بحرانی و انرژی فعال‌سازی نمونه‌های آلاینش داده شده با توده اکسید آنتیموان نیز اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری‌ها در شکل‌های ۱۱، ۱۶، ۱۷ و ۱۸ نشان داده شدند. نخست به نظر می‌رسد که علت افزایش چگالی جریان بحرانی و انرژی فعال‌سازی در نمونه‌های آلاینش داده شده با نانوذرات اکسید آنتیموان، به خاطر وجود مواد افزودنی هنگام ساخت نانوذرات از قبیل پایدارساز و هیدرواکسید باشد. ولی با توجه به نمودار EDX حاصل از نانوذرات اکسید آنتیموان که



شکل ۱۷ چگالی جریان بحرانی نمونه های آلیش داده شده بر حسب مقادیر توده اکسید آنتیموان با زمان های پخت ۱۵۰ (■)، ۲۱۰ (●) و ۲۷۰ (▲) ساعت.

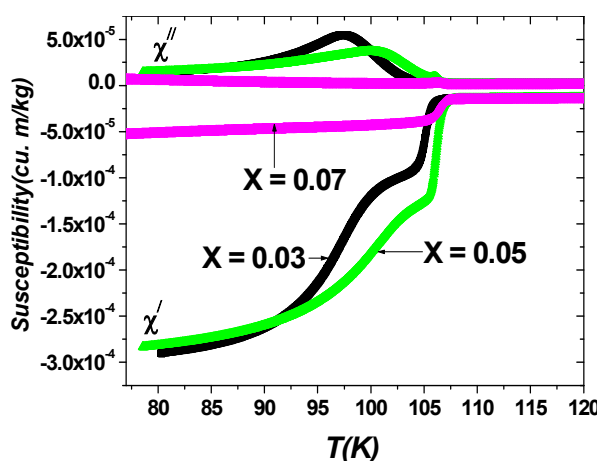


شکل ۱۸ انرژی فعال سازی بر حسب مقادیر توده اکسید آنتیموان با زمان های پخت ۱۵۰ (■)، ۲۱۰ (●) و ۲۷۰ (▲) ساعت.

دامنه‌ی گذار می‌تواند ملاک مناسبی از نسبت حجمی آنها در نمونه باشد. بخش موهومی به اتلاف پس ماند وابسته است و پهنای آن با مقدار جریان بحرانی نمونه نسبت عکس دارد. با توجه به این که قله ی میان دانه‌ای بسیار بزرگتر و پهن تر از قله ی درون دانه‌ای است، انتظار می‌رود جریان بحرانی در نمونه-های بالا، پایین باشد، به عبارت دیگر فضای میان دانه‌ای جریان بحرانی درون دانه‌ای را محدود می کند. برای نمونه‌ی با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان $x = 0.05$ دامنه گذار ($\Delta\chi'$)

شکل ۱۹ نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌های با مقادیر نانوذرات اکسید آنتیموان $x = 0.03, 0.05$ و 0.07 را نشان می‌دهد. این اندازه‌گیری‌ها دو گذار در هر دو بخش حقیقی χ' و موهومی χ'' را نشان می‌دهند، که گذار دمای بالا (گذار درون دانه‌ای) و گذار دمای پایینی (گذار میان دانه‌ای) نامیده می‌شوند. بنابراین، می‌توان گذار فاز بالایی را به دانه‌ها و گذار فاز پایینی را به کل نمونه وابسته دانست. همچنین در صورت وجود چند گذار فاز، نسبت

کاهش فاز ۲۲۲۳-Bi نیز با ظاهر شدن فاز ۲۲۱۲-Bi همراه است. پس می‌توان نتیجه گرفت نه تنها افزودن نانوذرات Sb_2O_3 باعث افزایش درصد حجمی فاز ۲۲۲۳-Bi می‌شود، بلکه ارتباط بین دانه‌ای را هم بهبود می‌بخشد که با نتایج مرجع [۲۵] مطابقت دارد. از شکل ۱۹ پیداست. که هر چند دمای گذار بالا (درون دانه‌ای) نمونه‌ها تقریباً یکسان است، ولی گذار دمای پایین (بین دانه‌ای) در نمونه‌ها با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان در حدود ۰/۰۵ بهتر از دیگر نمونه‌هاست، زیرا در این نمونه گذار بین دانه‌ای، در دمای بالاتری نسبت به بقیه نمونه‌ها رخ می‌دهد. هرچه گذار بین دانه‌ای در دماهای بالاتری رخ دهد نشان دهنده آن است که پیوند بین دانه‌ها بهبود یافته است.



شکل ۱۹ وابستگی پذیرفتاری به دما برای نمونه‌های با مقادیر نانوذرات اکسید آنتیموان ۰/۰۷، ۰/۰۵ و ۰/۰۳ x با زمان پخت ۲۷۰ ساعت در میدان ۵۰ A/m.

افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان فرآیندی معکوس روی می‌دهد و درصد حجمی فاز ۲۲۲۳-Bi به سرعت کاهش می‌یابد. این روند تأثیر مثبت آلاینش مقدار کم از Sb در بهبود ابرسانی ۲۲۲۳-Bi را نشان می‌دهد و نیز نشان‌گر این است که مقادیر بیشتر آن می‌تواند نمونه را تخریب کند. با توجه به نقش Pb در اصلاح ساختار ابرسازهای BSCCO چنین به نظر می‌رسد که حضور Sb مانع از تبخیر Pb می‌شود و شرایط بهینه برای تشکیل فاز ۲۲۲۳-Bi به وجود می‌آید. این نظریه با نتایج محاسبات و اندازه‌گیری ليو و همکارانش سازگار است [۲۴]. نه تنها آلاینش نانوذرات اکسید آنتیموان تأثیر بسیار مهمی روی چگالی جریان بحرانی دارد، بلکه می‌تواند تأثیر مثبتی بر دمای گذار بین دانه‌ای داشته باشد، در نتیجه حضور نانوذرات Sb_2O_3 می‌تواند باعث بهبود چگالی جریان بحرانی شود. با افزایش میزان نانوذرات Sb_2O_3 ، نخست، دمای گذار میان دانه‌ای را افزایش می‌یابد، ولی برای مقدار خاصی از نانوذرات اکسید آنتیموان، دمای گذار بین دانه‌ای کاهش خواهد یافت. این در حالی است که دمای گذار درون دانه‌ای تغییرات چندانی نمی‌کند. قله‌ی پهن در بخش موهومی پذیرفتاری مغناطیسی وابسته به میان دانه‌ای است. با مقدار کمی آلاینش نانوذرات Sb_2O_3 ضمن باریک شدن (افزایش جریان بحرانی ابرساز) به دماهای بالاتر انتقال می‌یابد و افزایش بیشتر نانوذرات Sb_2O_3 باعث انتقال آن به سمت دماهای پایین‌تر می‌شود. پهن شدگی آن در دماهای پایین‌تر نشانه‌ی تخریب وابستگی میان دانه‌ای است. اگر مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان زیاد شود، دامنه‌ی گذار فاز ۲۲۲۳-Bi به شدت کاهش می‌یابد (نمونه‌ی $x = 0.07$). جالب‌تر اینکه

برداشت

با استفاده از روش چهار میله‌ای و پذیرفتارسنج به ترتیب، دمای بحرانی، چگالی جریان بحرانی، انرژی فعال‌سازی و پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌های $Bi_{1.65-x}Pb_{0.35}Sb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ اندازه‌گیری شدند. با محاسبه‌ی درصد فازهای نمونه‌ها معلوم شد که از مهمترین عوامل محدود کننده‌ی دمای بحرانی،

چگالی جریان بحرانی، انرژی فعال‌سازی در ترکیب فاز ۲۲۲۳-Bi حضور فازهای ۲۲۱۲-Bi، ۲۲۰۱-Bi و ناخواسته در مرز دانه‌ها هستند. این فازها نقش پیوندگاه‌های ضعیف را بازی می‌کنند و با افزایش درصد آن‌ها در نمونه، دمای بحرانی، چگالی جریان بحرانی، انرژی فعال‌سازی کاهش می‌یابد. نتایج اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهند زمان پخت طولانی، درصد فاز

- [11] Popov A. G., Dovgopo V. P. I, Olevsky F. M., Melnikov V. S., Pan V. M., "The superconductivity of the Sb-doped Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Compounds", Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) 654.
- [12] Agnihotry S. A., Ghosai P., Nagpai K. C., Chandra S., "Enhancement of T_c^{on} appearance of a new phase and faster kinetics in Pb+Sb doped $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ", Supercond. Sci. Technol. 4 (1991) 7.
- [13] Sarkar B., Reddy Y.S., Sharma R. G., "Effect of Sb doping on critical current density in Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O high T_c superconductors", Physica C 219 (1994) 26.
- [14] Zargar Shoushtari M., Bahrami A., Farbod M., "The effect of silver doping on the critical current density of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramic superconductor". Phys. Stat. Sol. (c), 3 (2006) 2994.
- [15] Zargar Shoushtari M., Mousavi Ghahfarokhi S. E., Farbod M., "The Effect of Cd Doping on Bi-Based Superconductor". Journal of Applied Sciences 8, 14 (2008) 2613.
- [۱۶] مدنی، حسن، "اصول پی‌جویی، اکتشاف و ارزیابی ذخائر معدنی"، چاپ دوم ۱۳۶۸ صفحه ۱۴۹.
- [17] Chikazami S., Charap S. H., "Physics of Magnetism" Jhon wiley, Newyork (1964).
- [18] Kameli P., Salamati H., Eslami M., "The effect of sintering temperature on the intergranular properties of Bi-2223 superconductors", Solid State Communications 137 (2006) 30.
- [۱۹] موسوی قهفرخی سید ابراهیم، زرگر شوستری مرتضی، فرید منصور، همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، مشهد، بهمن‌ماه ۱۳۸۶
- [20] Zargar Shoushtari M., Kashian M. R., Yazdani H., "Study on the Properties of $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_{2+x}O_y$ ". Physica B 321 (2002) 305.
- [21] Han G. C., "Voltage-current characteristics in C- axis-oriented $Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O/Ag$ tapes", J. Phys. Condens. Matter 7 (1995) 8175.
- [22] Sun J. Z., Eom C. B., Lairson B., Bravman J. C. and Geballe T. H., "Magnetic relaxation current-voltage characteristics and possible dissipation mechanisms for high- T_c superconducting thin films of Y-Ba-Cu-O", Phys. Rev B 43 (1991) 3002.
- Bi-۲۲۲۳ را افزایش می دهد. در نتیجه مقادیر دمای بحرانی، چگالی جریان بحرانی، انرژی فعال‌سازی هم افزایش می یابد. بیشترین مقادیر دمای بحرانی، چگالی جریان بحرانی، انرژی فعال‌سازی به نمونه‌ای با مقدار نانوذرات اکسید آنتیموان به میزان $x = 0.5$ با زمان پخت ۲۷۰ ساعت وابسته است.
- ### مراجع
- [1] Turker M., "Effect of production parameters on the structure and morphology of Ag nanopowders produced by inert gas condensation", Material Science and Engineering A 367 (2004) 74.
- [2] Murry Hill, "Nanotechnology", Grerory. Timp Bell babaratories, (1999) part 1&2.
- [3] Zeng D. W., Xie C. S., Zhu B. L. and Sang W. L., "Characteristics of Sb_2O_3 nanoparticles synthesized from antimony by vapor condensation method", Mater. Lett. 58 (2004) 312.
- [4] Cui Z., Zhang Z., Hao C., Dong L., Meng Z. and Yu L., "Structures and properties of nanoparticles prepared by hydrogen arc plasma method", Thin Solid Films 318 (1998) 76.
- [5] Ye C., Wang G., Kong M., Zhang L., "Controlled synthesis of Sb_2O_3 nanoparticles nanowires and nanoribbons", Journal Nanomaterials, 2006 (2006) 1.
- [6] Bocanegra- Diaz A., Mohallem N. S., Sinisterra R. D., "Preparation of a ferrofluid using cyclodextrin and magnetite", J. Braz. Chem. Soc. 14 (2003) 936.
- [7] Jasiolek G., Gorecka J., Majewskit G., Yuan S., Jin S., Lianng R., "X-ray characterization of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramic", Supercond. Sci. Technol. 3 (1990) 194.
- [8] Vlasse M., Golben J., Mitchell T., "Process optimization for the Pb and Sb substituted Bi-based 2223 bulk ceramic superconductors", Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) 236.
- [9] Chu C. W., Bechtold J., Gao L., Hor P. H., Xue Y. Y., "Superconductivity up to 114K in the Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O compound system without rare-earth elements", Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 941.
- [10] Dou S. X., Liu A. J., Bourdillon M., Kviz N. X., Sorrell C. C., "Stability of superconducting phases in Bi-Sr-Ca-Cu-O and the role of Pb doping", Phys. Rev. B 40 (1989) 5266.

superconductors", Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) 482.

[25] Qidwai A. A., Humayan M., Zia-ul-Haque S. M., Dabir A. and Saghir A., "Preparation and high T_c measurements of the $Bi_{1.6}Pb_xSb_ySr_2Ca_2Cu_3O_\delta$ superconducting system with $x = 0.4, 0.3, 0.1$ and $y = 0, 0.1, 0.3$ ", Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) 602.

[23] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Zargar Shoushtari M., Farbod M., "Study of $Bi_{1.65-x}Pb_{0.35}Sb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ Superconductor". Journal of Applied Sciences 9, 4 (2009) 783.

[24] Liu R. Y., Naite H., Okuda M. K., Nakahigashi Y. Takingawa, T. Mastsushita, K. K. Kurosawa, "Effects of Sb and Pb doping on the high T_c phase formation in Bi-Sr-Ca-Cu-O