IRANIAN SOCIETY of CRYSTALLOGRAPHY and MINERALOGY

No. 2, 1386/2007 Fall & Winter

IRANIAN JOURNAL of CRYSTALLOGRAPHY and MINERALOGY

Influence of WO_3 and MnO_2 on the Bi-2223 high temperature superconductors, prepared by sol-gel technique

N. Tajabor, M. R. Alinejad, N. Yussefi

Dept. of physics, Ferdowsi Univ. of Mashhad, Mashhad, Iran
E-mail: alinejad@ferdowsi.um.ac.ir

(Received:13/10/2006, received in revised form:2/6/2007)

Abstract: The $Bi_{1.7}Sb_{0.3}Sr_{1.97}Ca_{2.03}Cu_{3.1}O_y$ superconductors are prepared by sol-gel method and the effect of WO_3 and MnO_2 additives on their properties are studied. Structural studies show that the find samples are homogeneous and are mainly composed of 2223 and lower percents of 2212 phases. Analysis of the X-ray diffraction patterns indicate that the penetration of W^{6+} ions into superconducting phase considerably increases for more than 2 wt% additives. Also, the penetrating W^{6+} ions preferentially occupy 4e and 2a crystallographic sites of Cu atoms. The electrical measurements show that the best superconducting properties obtain for the sample with 1 wt% of WO_3 additive, while superconductivity is weakened for higher amounts of WO_3. For the sample with 0.5 wt% of MnO_2 additive, the best superconducting properties are obtained after sintering at 830 °C.

Keywords: *superconductivity, sol-gel, Bi(Pb)SrCaCuO, WO_3, MnO_2.*

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-03-28]

مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران
شمارهٔ ۲، پاییز و زمستان۸۶، از صفحهٔ ۴۱۳ تا ۴۲۲
انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

اثر WO_3 و MnO_2 بر ابررساناهای دمای بالای Bi-۲۲۲۳ تهیه شده به روش سل-ژل

ناصر تجبر، محمدرضا علی‌نژاد، نیما یوسفی

مشهد، میدان آزادی، پردیس دانشگاه فردوسی، دانشکدهٔ علوم پایه، گروه فیزیک
پست الکترونیکی: alinejad@ferdowsi.um.ac.ir

(دریافت مقاله۱۳۸۵/۸/۲۲، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۶/۳/۱۲)

چکیده: ابرسانای $Bi_{1/7}Pb_{0/3}Sr_{1/97}Ca_{2/03}Cu_{3/1}O_y$ به روش سل - ژل تهیه و اثر افزودن ذرات WO_3 و MnO_2 بر خواص آن بررسی شد. مطالعات ساختاری نشان می‌دهد که نمونه‌های نهایی دارای همگنی مناسب و بیشتر از فاز ۲۲۲۳ و با درصد کمتری از فاز ۲۲۱۲ تشکیل شده‌اند. مطالعهٔ الگوهای پراش پرتو X نشان می‌دهد که نفوذ یونهای W^{6+} به درون فاز ابررسانا برای درصدهای وزنی بیش از ۲ به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. بعلاوه، یونهای W^{6+} نفوذی، ترجیحاً جایگاههای شبکه‌ای 4c و 2a متعلق به یونهای Cu را اشغال می‌کنند. اندازه‌گیری‌های الکتریکی نشان می‌دهند که نمونهٔ حاوی ۱ درصد وزنی WO_3 بهترین خواص ابررسانایی را دارد و برای درصدهای بالاتر، ابررسانایی تضعیف می‌شود. بهترین خواص ابررسانایی برای نمونهٔ حاوی ۰/۵ درصد MnO_2 در دمای تفجوشی ۸۳۰°C مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: *ابررسانایی، سل - ژل، Bi(Pb)SrCaCuO، WO_3، MnO_2.*

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-03-28]

مقدمه

از زمان کشف ابررساناهای دمای بالا در سال ۱۹۸۶ میلادی، کاربردهای متنوعی برای آنها در زمینهٔ انتقال جریانهای الکتریکی شدید (مثل مولدها، مبدلها، رساناهای جریان و کابل‌های انتقال نیرو) و ذخیرهٔ انرژی مطرح شده است [۱]. یکی از مهمترین ویژگی‌های ابررساناهای دمای بالا چگالی جریان بحرانی آنهاست که افزایش آن، هزینهٔ سردسازی تجهیزات ساخته شده از این مواد را کاهش می‌دهد. از این نظر، ترکیب $(Bi_{1-x}Pb_x)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ مناسب‌ترین ابررسانای دمای بالاست که تاکنون شناخته شده است [۲ و ۳]. ولی آماده‌سازی ترکیب ۲۲۲۳ در صنعت تولید مواد دشوار است و خواص فیزیکی نمونه‌های تولید شده شدیداً به روش ساخت آنها بستگی دارد [۴ و ۵]. لذا، تحقیقات گسترده‌ای پیرامون روش تهیهٔ پودر اولیه، برنامهٔ گرمادهی و تنظیم ریزساختار ابررساناهای ۲۲۲۳ در حال انجام است [۶]. یکی از روشهای موفق تهیهٔ پودر اولیهٔ ابررساناهای ۲۲۲۳، روش شیمیایی سل-ژل است. مزایای این روش نسبت به روش‌های دیگر (از جمله روش واکنش در فاز جامد) عبارتند از: (الف) توزیع همگن‌تر اجزا، (ب) واکنش‌پذیری بهتر مواد، (پ) پایینتر بودن دمای ساخت، (ت) چگالی جرمی بالاتر، و (ج) اندازهٔ کوچکتر ذرات. مجموعهٔ این عوامل، کیفیت تولید ترکیب ۲۲۲۳ را بهینه می‌سازد که از نظر صنعتی بسیار با اهمیت است [۷].

از طرفی، روش‌های زیادی برای بهبود خواص ابررسانایی ترکیبات بر پایه Bi دنبال شده است که ایجاد یک فاز ثانوی از جمله شناخته‌شده‌ترین آنهاست [۸ و ۹]. پیش از این اثر WO_3 و MnO_2 بر خواص ابررسانایی ترکیبهای ۲۲۱۲ که به روش‌های غیرشیمیایی تهیه شده‌اند گزارش شده است [۱۰ تا ۱۵]، ولی مطالعهٔ اثر ذرات WO_3 و MnO_2 بر ابرساناهای ۲۲۲۳ که به روش شیمیایی تهیه شده باشند در مراجع دیده نمی‌شود. این در حالی است که با توجه به ریزساختار همگن و نسبتاً متفاوت نمونه‌های ساخته شده به روش شیمیایی سل-ژل، نتایج چنین مطالعه‌ای می‌تواند دربردارندهٔ جنبه‌های فیزیکی و کاربردی تازه‌ای باشد. در این کار پژوهشی، ابررسانای $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_{1.97}Ca_{2.03}Cu_{3.1}O_y$ به روش سل-ژل ساخته شد و اثر ناخالصی WO_3 و MnO_2 بر خواص ابررسانایی آن بررسی شد.

روش آزمایش

دو محلول متفاوت، یکی محلول پایه و دیگری محلول مواد به شرح زیر در دو ظرف جدا آماده شدند. برای تهیهٔ محلول مواد، نیترات مواد اولیه شامل، $Ca(NO_3)_2.4H_2O$، $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ و $Sr(NO_3)_2$ (۹۸٪، PRS)، $Pb(NO_3)_2$ (۹۹٫۵٪، Reidel-deHean) و

$Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (Merck ٪۹۸)، در cc ۵۰۰ محلول اسید نیتریک رقیق و آب یون‌زدایی شده، حل شدند.

همراه با تهیهٔ محلول مواد، محلول اسیدی پایه نیز با حل‌کردن اسید EDTA ($N_2H_1.O_{16}$) با خلوص ٪۹۹٫۴ از محصولات شرکت Merck) به نسبت مولی برابر با تعداد کل کاتیونها، همراه با اتیلن‌گلیکول (EG) به نسبت مولی ۳ برابر کل کاتیونها در cc ۵۰۰ آب، یون‌زدایی شده و آمونیاک (NH_3، ٪۲۴) آماده شد. مقادیر بیشتر اتیلن گلیکول باعث کاهش نامناسب PH و نیز افزایش درصد ناخالصی کربن در محصولات می‌شود. برای قلیایی ساختن محیط به نحوی که EDTA در آن حل‌پذیر باشد، مقدار cc ۷۵ آمونیاک به تدریج به آن اضافه شد. باید توجه داشت که کاهش بیش از حد PH محلول، موجب اسیدی‌شدن محیط و لذا ته‌نشینی EDTA خواهد شد.

پس از آماده‌شدن محلولهای اولیه، در حالی که محلول پایه در دمای $60^{\circ}C$ به آرامی با همزن مغناطیسی هم‌زده می‌شد، محلول مواد به صورت قطره قطره و با آهنگ تقریبی ۱۰۰ قطره بر دقیقه به آن اضافه شد. بررسی مداوم PH محیط نشان داد که برای جلوگیری از ته نشستی EDTA، اندازهٔ PH محلول بایستی با آمونیاک همواره کمی بزرگتر از ۳ نگه‌داشته شود. پس از اتمام این فرایند، حالت ژله‌ای در محلول نهایی به خوبی قابل رؤیت بود. سپس، اوره نیز به نسبت مولی ۰٫۷ برابر کل کاتیونها به این ژل اضافه شد.

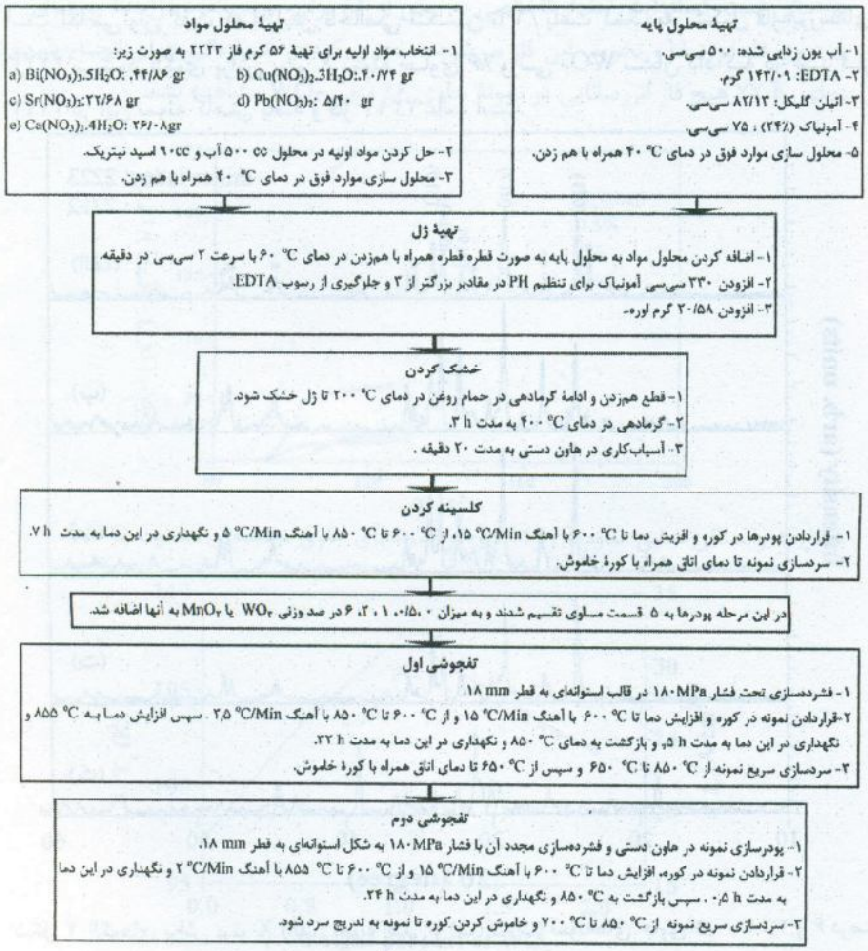
از آنجا که گرمادهی از قاعدهٔ بشر برای افزایش دما به مقادیر بالاتر از $100^{\circ}C$، موجب ته‌نشینی شدید ژل بر کف داغ بشر می‌شود که با توجه به حضور آمونیاک خطرناک است، لذا برای خشک‌کردن ژل از یک حمام روغن استفاده شد تا ژل از همه جهت گرمادهی شود. با این حمام، می‌توان ژل را به آرامی و بدون ته نشست قابل توجه در دمای $200^{\circ}C$ گرما داد. بدین ترتیب، ژل پس از ۹۶ ساعت به طور کاملاً همگن خشک شد. مراحل ساخت نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.

ترکیب فازی نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو X با تابش Cu-kα مورد بررسی قرار گرفت. قله‌های پراشی با نرم‌افزار Celref تحلیل شدند. برای بررسی احتمال نفوذ اتمهای ناخالصی W^{6+} و Mn^{+2} به درون شبکهٔ بلوری ابررسانا، الگوهای پراش پرتو X از ساختارهای بلوری ۲۲۲۳ و ۲۲۱۲ که برخی از جایگاهای شبکه‌ای آنها به W و Mn اختصاص داده شده بود، با استفاده از نرم‌افزار Poudrix شبیه‌سازی شد. هر دو نرم‌افزار از محصولات مؤسسهٔ تحقیقاتی LMGP گرونوبل فرانسه هستند. ریزساختار نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) که مجهز به تحلیل‌گر عنصری EDX است در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد بررسی شد.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-03-28]

چگالی جرمی نمونه‌های قرصی شکل، با اندازه‌گیری جرم و ابعاد آنها با دقتهای ۰/۰۰۱ gr و ۰/۰۲ mm تعیین شد. ویژگی ابررسانایی نمونه‌های حاصل با مشاهدهٔ اثر مایسنر تأیید شد. وابستگی دمایی مقاومت الکتریکی نمونه‌ها به روش چارسوزنی و با استفاده از منبع جریان ثابت ۱۴۰ mA اندازه‌گیری شد.

برای اندازه‌گیری چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها در دمای ۷۷ K، نمونه‌هایی استوانه‌ای شکل به قطر حدود ۳ mm و ارتفاع ۱۸ mm از بدنهٔ قرصهای اصلی برش زده شد. آنگاه دو اتصال الکتریکی در مقطع این استوانه‌ها ایجاد و منحنی ولتاژ-جریان آنها در دمای ۷۷ K با اعمال تپهای جریان ۰/۳ ثانیه‌ای رسم شد.

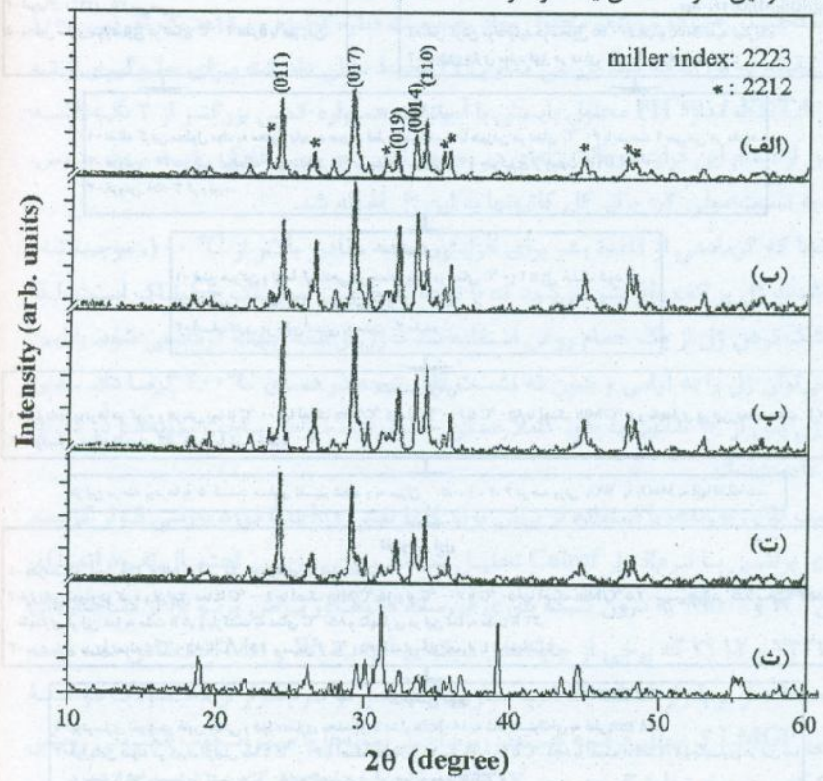


شکل ۱ مراحل ساخت نمونه‌ها.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-03-28]

نتایج و بحث

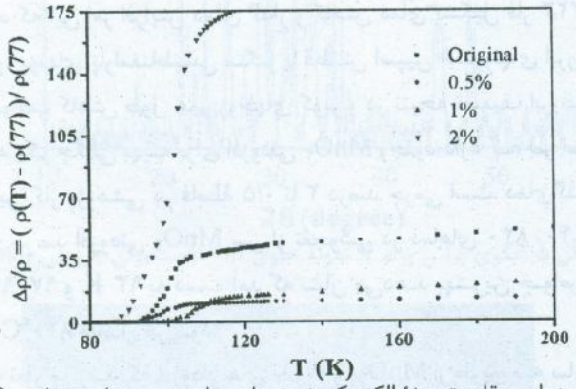
الگوهای پراش پرتو X از نمونه اصلی و نمونه‌های حاوی درصدهای متفاوت ناخالصی WO_3 در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. مشاهده شد که با افزودن WO_3 به نمونه‌ها، تغییر چشمگیری در مکان قله‌های پراشی مربوط به فاز ۲۲۱۲ و ۲۲۲۳ به وجود نمی‌آید. در ضمن قله‌هایی که وجود فاز WO_2 مجزا را در نمونه‌ها نشان دهند، وجود ندارند. بنابراین می‌توان گفت که تنگستن بیشتر وارد دانه‌های فاز ابررسانا شده و با آنها واکنش شیمیایی داده است. مقایسهٔ طرح‌های پراشی نمونه‌های مختلف نشان داد که با افزایش در صد وزنی WO_2 تا ۱٪، شدت قله‌های مربوط به فاز ۲۲۲۳ افزایش می‌یابد که این امر نشان دهندهٔ رشد بهتر ذرات این فاز است. لذا می‌توان گفت که افزایش ناخالصی تنگستن تا ۱٪ باعث کمک به تشکیل فاز ابررسانای ۲۲۲۳ می‌شود. الگوی پراش پرتو X نمونهٔ حاوی ۶٪ وزنی WO_2 نشان داد که در صد فاز ۲۲۲۳ در این نمونه کاهش یافته و فاز ۲۲۱۲ غالب است.



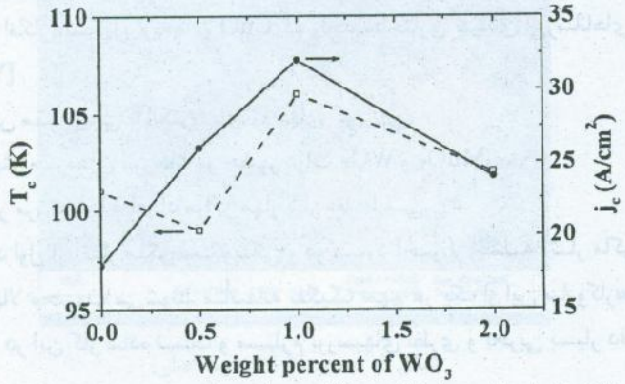
شکل ۲ الگوهای پراش پرتو X (الف) نمونهٔ اصلی و (ب) تا (ث) نمونه‌های حاوی ۰٫۵، ۱، ۲ و ۶ درصد وزنی افزودنی WO_3.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-03-28]

نتایج اندازه‌گیری مقاومت ویژهٔ الکتریکی نمونه‌هایی که حاوی درصدهای مختلف افزودنی WO_3 بوده‌اند در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. بررسی این نتایج نشان می‌دهد که نمونهٔ حاوی ۱٪ افزودنی، بالاترین دمای گذار ابررسانایی را دارد. این امر با نتیجهٔ بالا مبنی بر این که افزایش درصد وزنی تنگستن تا ۱٪ به تشکیل فاز ابررسانا کمک می‌کند نیز سازگار است. نتایج اندازه‌گیری چگالی جریان در ۷۷ K نشان داد که با افزایش در صد WO_3 تا ۱٪، چگالی جریان بحرانی افزایش و سپس کاهش می‌یابد (شکل ۴). به نظر می‌رسد که ذرات WO_3 نقش مراکز مهار شار میدان مغناطیسی حاصل از جریان‌های الکتریکی که مایل به تخریب ابررسانایی هستند را در سطح حوزه‌ها بر عهده دارند و لذا چگالی جریان بحرانی را افزایش می‌دهند. این در حالی است که افزایش مقدار ناخالصی به بیش از ۲٪ وزنی، سبب نفوذ فزایندهٔ یونهای W^{6+} به درون فاز ابررسانا و تخریب این فاز می‌شود به نحوی که در اندازه‌گیریهای انجام شده تا دمای ۷۷ K هیچ فاز ابررسانایی در نمونهٔ حاوی ۶٪ وزنی WO_3 مشاهده نشد.



شکل ۳ وابستگی دمایی مقاومت ویژهٔ الکتریکی نمونه‌های حاوی درصدهای متفاوت WO_3.



شکل ۴ تغییرات دمای‌گذار و چگالی جریان بحرانی با درصد وزنی WO_3 .

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-03-28]

شکل ۵ طرح پراش پرتو X نمونهٔ حاوی ۰/۵ درصد وزنی افزودنی MnO_2 را نشان می‌دهد. نمونه‌های دیگر از این خانواده که حاوی بیش از ۲ درصد وزنی MnO_2 بودند، در مرحلهٔ تفجوشی ذوب شدند که نشان‌دهندهٔ کاهش چشمگیر دمای تشکیل فاز ابررسانا در حضور ناخالصی منگنز بود. طرح پراش شکل ۵ نشان می‌دهد که نمونه متشکل از دو فاز ۲۲۲۳ و ۲۲۱۲ است. از مقایسهٔ سطح زیر شدیدترین قله‌های پراشی، نسبت فاز ۲۲۲۳ به ۲۲۱۲ در حدود ۱/۱۷ برآورد می‌شود. پس از مقایسهٔ این الگوی پراشی با ساختار راستگوشه با نرم افزار Celref، ثابت‌های شبکه‌ای $a = 5/3840$، $b = 5/4929$، و $c = 25/9855$ آنگسترم برای فاز ۲۲۲۳ و $a = 5/4110$، $b = 5/3836$ و $c = 30/3435$ آنگسترم برای فاز ۲۲۱۲ بدست آمدند.

نتایج قبلی نشان می‌دهند که یون $Mn^{+3(+4)}$ جانشین یون Cu^{+2} با شعاع بزرگتر و بار الکتریکی کمتر در شبکهٔ بلوری فاز ابررسانا می‌شود [۱۳]. جانشینی جزئی یونی با شعاع کوچکتر و بار الکتریکی بیشتر موجب افزایش نیروی کولونی بین کاتیون و آنیون و کاهش پارامتر c می‌شود که این امر افزایش دمای گذار و کاهش دمای تشکیل فاز ۲۲۲۳ را به دنبال دارد. از دیگر سو، یونهای پارامغناطیسی منگنز با قطبش اسپین الکترونهای ابررسانشی مجاور خود می‌توانند موجب کاهش طول عمر زوجهای کوپر و در نتیجه تضعیف ابررسانایی شوند. لذا می‌توان گفت که یک چگالی بهینه برای افزودنی MnO_2 وجود دارد که بر اساس نتایج به دست آمده در این کار پژوهشی در فاصلهٔ ۰/۵ تا ۲ درصد جرمی است. دمای‌گذار ابررسانایی در نمونهٔ حاوی ۰/۵ درصد افزودنی MnO_2 پس از تفجوشی در دماهای ۸۳۰، ۸۴۰ و ۸۵۰ °C به ترتیب برابر با ۹۷، ۹۹ و ۹۳ K به دست آمد که نشان می‌دهد بهترین خواص ابررسانایی در دمای تفجوشی ۸۳۰°C حاصل می‌شود.

به این ترتیب به نظر می‌رسد که افزودنی‌های WO_2 و MnO_2 از طریق سه سازوکار زیر خواص ابررسانایی را تغییر می‌دهند:

(الف) افزایش امکان تشکیل لایه‌های CuO که واحد ساختاری بنیادی ابررساناهای مسی دمای بالا هستند [۳].

(ب) برهم‌کنش مغناطیسی با الکترونهای زوجهای کوپر.

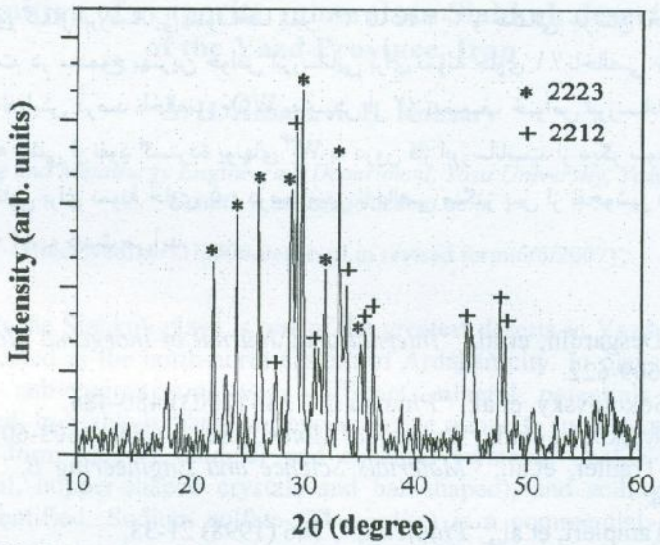
(پ) جوش بهتر حوزه‌های ابررسانا در حضور ذرات WO_2 و MnO_2.

(ت) حضور در مرز دانه‌ها و ایجاد مراکز مهار شار مغناطیسی.

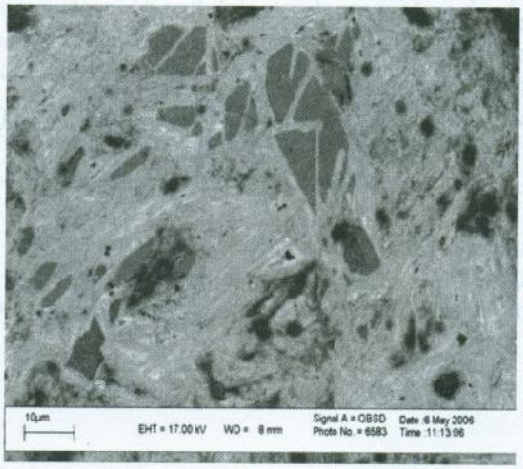
که دو مورد اول از آثار میکروسکوپیکی و دو مورد آخر از جمله آثار ماکروسکوپیکی افزودنی‌های بالا محسوب می‌شوند. متأسفانه تفکیک سهم هر یک از این سازوکارها در تغییرات مشاهده شده در این کار ساده نیست و مستلزم بررسیهای نظری و تجربی بسیار دقیق است.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-03-28]

یک مورد از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونهٔ اصلی در شکل ۶ نشان داده شده است. زمینهٔ خاکستری روشن در این شکل مربوط به فاز ۲۲۲۳ و خاکستری تیره مربوط به فاز ۲۲۱۲ است و مناطق سیاه رنگ مربوط به حفره‌های موجود در سطح وابسته است. دانه‌های سوزنی شکل فاز ابررسانا با ریزساختارهای حاصل از روش سل- ژل مطابقت دارند [۱۶].



شکل ۵ الگوی پراش پرتو X نمونهٔ حاوی ۰/۵ درصد وزنی افزودنی MnO_2.



شکل ۶ تصویر SEM نمونه اصلی.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-03-28]

برداشت

ابررسانای $Bi_{1/7}(Pb_{.4})\ Sr_{1/95}Ca_{2/05}\ Cu\ _{3/1}O_8$ به روش سل- ژل تهیه و اثر افزودن WO_3 و MnO_2 بر این ترکیبات بررسی شد. بررسی‌ها نشان می‌دهند که برای ناخالصی تنگستن، افزایش دما در مرحلهٔ تفجوشی از ۸۵۰ تا ^{o}C ۸۵۵ به مدت ۳۰ دقیقه و سردسازی سریع نمونه-ها از ۸۵۰ تا ^{o}C ۶۵۰ به رشد و پایداری فاز ابرسانای ۲۲۲۳ کمک می‌کند. در حضور این ناخالصی، دمای گذار ابررسانایی نمونه‌ها بین ۹۴ تا K ۱۰۷ و چگالی جریان بحرانی A/cm^2 ۳۲ است. در مجموع بهترین خواص ابررسانایی برای نمونهٔ حاوی ۱٪ ناخالصی WO_3 به دست می‌آید. افزایش درصد ناخالصی WO_3 به بیش از ۲٪ تضعیف خواص ابررسانایی را به دنبال دارد، که ناشی از نفوذ گستردهٔ یونهای W^{+6} به درون فاز ابررساناست. از دیگر سو، بهترین خواص ابررسانایی برای نمونهٔ حاوی ۰٫۵ درصد وزنی ناخالصی منگنز پس از تفجوشی در دمای تفجوشی ^{o}C ۸۳۰ به دست می‌آید.

مراجع

[1] G. Desgardin, et al., *"International Journal of Inorganic Materials"*, 2 (2002) 609-622.
[2] V. Sokolovsky, et al., *"Physica C,"* 386 (2003) 480-484.
[3] S. N. Ekbote, et al., "*Bulltain of Mater.*," Sci. 6 (2001) 603-609.
[4] A. Trauter, et.al., *"Materials Science and Engineering B,"* 58 (1999) 206-214.
[5] A. Tampieri, et al., "*Physica C*", 306 (1998) 21-33.
[6] M. Seki, et al., "*Physica C*",412-414 (2004) 1358-1361.
[7] A. Calleja, et al., "*Physica C*", 372-376 (2002) 1115-118.
[8] I. A. Yurchenko, et al., "*Physica C*", 384 (2003) 111-124.
[9] M. V. Makarova, et al., "*Physica C*", 419 (2005) 61-69.
[10] B. Zhao, et al., "*Physica C*", 361 (2001) 283-291.
[11] K. Christova, et al., *"J. of Alloys and Compounds"*, 340 (2002) 1-5.
[12] W. Wei, et al., "*Physica C*", 298 (1998) 279-288.
[13] Rou-Fan Shen, et al., *"J. of Alloys and Compounds"*, 343 (2002) 238-242.
[14] Y. S. Yuan, et al., "*J. of Mater.*", Res. 11 (1996) 18-27.
[15] Y. S. Yuan, et al.," *J. of Mater.*", Res. 11 (1996) 8-17.
[16] S. A. Halim, et al., *"Materials chemistry and Physics"*, 61 (1999) 251-259.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-03-28]