

TEM study of (2223) BSCCO superconducting material

Rajabi, M.

College of Technology and Engineering,
International 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 superconducting 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 resolution 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.

پژوهشی

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

مسعود رجیبی

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

چکیده: در این کار پژوهشی روش Sol - Gel (با استفاده از EDTA) برای تولید اکسیدهای ابررسانای نوع BSCCO (2223) استفاده شده است. مواد نوع BSCCO (2223) سنتز شده به روش Sol - Gel به منظور اندازه‌گیری T_c (دمای گذار به ابررسانایی)، در هوا یا اکسیژن تف جوشی شدند. سپس نمونه‌های تف جوشی شده به وسیله TEM مجهز به EDAX با هدف کسب اطلاعاتی در مورد یکنواختی ترکیب فاز ابررسانای ایجاد 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 تف جوشی، اندازه‌گیری شد. دمای گذار به ابررسانایی در 110K در نمونه‌های تف جوشی 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-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) از مواد با T_c بالا (80K الی 110K)، فعالیت گسترده‌ای برای تعیین ساختار و تهیه فازهای مختلف ابررسانا از گروه یادشده شروع شد، [۱-۳]. 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 از جمله عواملی هستند که باعث سد جریان می‌شوند [۴ و ۵]. هدف این مقاله تحقیق در باره یکنواختی شیمیایی، شناسایی فازهای موجود در مرز دانه‌ها، و ساختار مواد ابررسانای نوع BSCCO (2223) است.

روش تحقیق

تولید پودرهای اکسیدی

مقادیر لازم از نیتراهای Cu، Ca، Sr، Bi و EDTA (اتیلن دی آمین تترا استیک اسید به عنوان عامل ژل ساز) مطابق استکیومتری ترکیب BSCCO (2223) محاسبه و توزین شدند. سپس مخلوط محلول نیتراهای فلزی و EDTA به درون دستگاه تبخیرکن چرخان (Rotary thin film evaporator) منتقل شدند. با تبخیر آب در این دستگاه، گرانروی محلول افزایش می یابد، بطوریکه در پایان کار دستگاه، ژله آبی رنگی بدست آمد. ژل حاصل در حدود ده ساعت در دمای 75°C در گرمخانه خلاء نگهداری شد، تا ژل خشک که به صورت ماده شیشه ای است، بدست آمد. در مرحله بعد، ژل خشک در یک فرآیند تجزیه دو مرحله ای به پودر اکسیدی تبدیل گردید. تجربیات قبلی در تولید پودرهای اکسیدی YBCO و BSCCO به روش Sol - Gel بیانگر این مسئله بود که تجزیه گرمایی ژل خشک بسیار گرمازا است، و ممکن است در اثر گرمایش بیش از حد، یکنواختی ترکیب تغییر نماید [۵-۷]. بنابراین مرحله اول تجزیه گرمایی در دمای 300°C و مرحله دوم در 750°C در فشار جو انجام گرفت.

تف جوشی نمونه ها

پودرهای اکسیدی حاصل در مرحله دوم تجزیه گرمایی، در قالب فولادی ($D = 3$ mm) با استفاده از دستگاه پرس آزمایشگاهی یک طرفه و در فشار 37MPa به صورت نمونه های استوانه ای شکل متراکم شدند. سپس نمونه ها در کوره الکتریکی لوله ای شکل ساده با سرعت گرمایش $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در فشار جو یا اکسیژن (آهنگ گاز اکسیژن $200\text{Cm}^3/\text{min}$ بود) در دمای 860°C تف جوشی شدند. زمان تف جوشی یکساعت بود که پس از آن نمونه ها در فشار تف جوشی به سرعت سرد شدند.

تعیین دمای گذار به ابررسانایی

پیش از بررسی نمونه های تف جوشی 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.

در این دستگاه نخست نمونه به وسیله He مایع سرد می شود و سپس به منظور ایجاد موازنه بین نمونه، گرما دهنده، و دماسنج به آهستگی (با آهنگ کمتر از ۱K/min) گرم می شود. اندازه گیری دما با استفاده از یک مقاومت C - glass درجه بندی شده (Calibrated) انجام گرفت.

آمایش نمونه برای بررسی در TEM

نمونه ها برای مطالعه در TEM از دو طریق سایش مکانیکی و یا سونش یونی (ion milling) به وسیله Ar آماده شدند. در روش نخست ابتدا نمونه تف جوشی شده، در هاون عقیق به ذرات میکرونی تبدیل شد. سپس ذرات در هگزن به صورت تعلیق (Suspension) درآمدند. به وسیله 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 نمونه های استوانه ای شکل، برش هایی با ضخامت در حدود ۱mm و با استفاده از دستگاه برش، تهیه شد. در این مرحله با کاغذ سنباده ۱۲۰۰، نمونه ها بین ۸۰ تا ۱۰۰ میکرومتر نازک شدند. برای ایجاد بیشینه سطح نازک از دستگاه سونش یونی "Ion Tech" با ولتاژ ۵KV و زاویه بمباران یونی ۱۵° استفاده گردید. پس از ایجاد حفره (لبه های شیب دار 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 مشاهده نمونه های ابررسانا به وسیله "Philips TEM 430T" که با EDAX, 9900 مجهز بود انجام گرفت. به منظور نیل به حساسیت مناسب برای آنالیز نواحی مرزدانه ای، کمینه قطر باریکه الکترونی (5nm) و زمانهای طولانی آنالیز مورد استفاده قرار گرفتند. کلیه نقشهای پراش الکترونی در ولتاژ عملیاتی ۳۰۰KV برداشته شدند.

نواحی با ضخامت مناسب برای TEM با تغییر مکان نمونه، و تابش باریکه الکترونی بر لبه حفره 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 عکس برداری از کلیه نقشهای پراش، فواصل سه نقطه پراشیده (در اطراف مرکز

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

نتایج به دست آمده

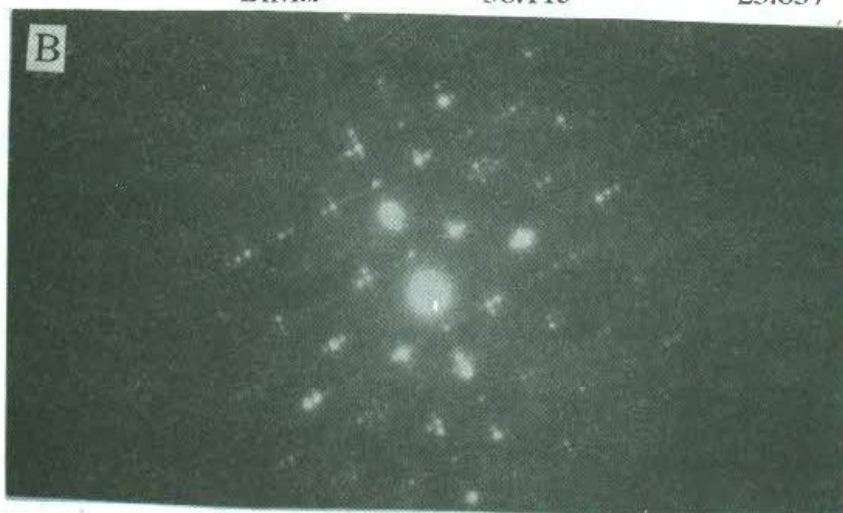
نقشهای پراش TEM از لایه نازک فاز BSCCO (2223) در راستای [۱۱۰] (شکل ۱) و [۱۰۰] (شکل ۲) وجود یک ابر شبکه در این سیستم را نشان می‌دهد. نقش پراش الکترونی نواحی منتخب نشان داده شده در شکل‌های ۱ و ۲، ردیف پیچیده‌ای از بازتابهای ابر شبکه‌ای، متفاوت از آنهایی که در فاز BSCCO (2212) مشاهده شده بودند [۸]، را نشان می‌دهند. 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 B، دو نوع بازتاب قابل مشاهده‌اند. یک نوع بازتابهای اصلی مربوط به شبکه تصویر در شکل A، و نوع دیگر، مربوط به بازتابهای ابر شبکه است (نقاط ماه مانند). آنالیز با EDAX نواحی مرز دانه‌ای (A، B در شکل ۳) نشان می‌دهد که لایه نابررسانای 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 نابررسانا 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 (Cu: Ca: Sr: Bi) برقرار است. افزون بر این، چنان که در جدول ۱ دیده می‌شود، ترکیب در مجموعه 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 شده است نشان می‌دهد. تف جوشی در محیط اکسیژن بجای هوا، تغییرات شدید در T_c

ایجاد می‌کند، به طوری که در شکل ۵ آغاز T_c از 110K به حدود 70K ، کاهش یافته است. گروه‌های تحقیقاتی بسیاری [۱۱ - ۱۳] نیز وابستگی تشکیل فاز 2223 به



ELEM (عنصر)	EDAX data INT (شدت)	AT% ELEM (عنصر)
SrL α	30.666	22.665
CaK α	43.704	21.454
CuK α	74.459	32.043
BiM α	38.115	23.837

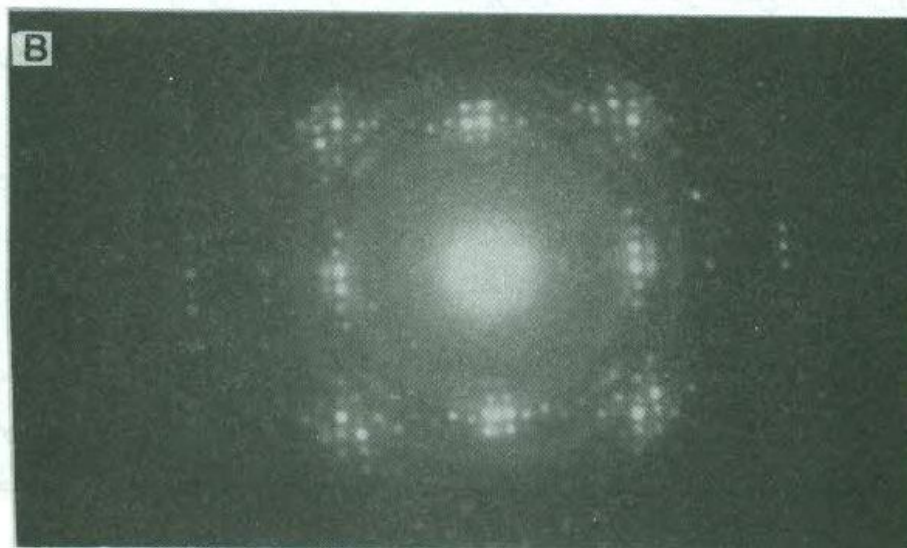


شکل ۱: A - TEM نمونه ابرسانای BSCCO (2223) ($D \sim 4.1\text{g/cm}^3$) و B - نقش پراش الکترونی آن در راستای [110]. خطوط موازی در شکل ۱A مربوط به خطوط ابرشبکه هستند، شبکه لانه زنبوری ریزساختار مواد ابرسانای BSCCO (2223) را در راستای [110] نشان می‌دهد. نقش پراش الکترونی ابرشبکه به صورت نقاط ماه مانند در شکل ۱B نمایان است.

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 ابرشبکه دویعدی در فاز 2223 (شکل ۲B)، در اثر تف‌جوش نمونه در محیط



ELEM (عنصر)	EDAX data INT (شدت)	AT%
SrL α	20.846	24.052
CaK α	27.165	20.753
CuK α	52.831	35.453
BiM α	20.237	19.742



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

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

ELEM (AT%)				
No	SrL α	CaK α	CuK α	BiM α
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). به علاوه آنالیزهای EDAX هیچ اثری از وجود فاز BSCCO (2223) در تعداد زیادی از دانه‌های آنالیز شده در نمونه تف جوشی شده در محیط اکسیژن، را نشان نمی‌دهند. از طرف دیگر با اینکه آنالیز با EDAX نواحی با ترکیب نزدیک به BSCCO (2212) (شکل ۴A) را در نمونه‌های BSCCO (2223) تف جوشی شده در اکسیژن نشان می‌دهد، آغاز ابررسانایی (۷۰K) هنوز کمتر از مقدار مربوط به فاز BSCCO (2212) (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 مطالعه نمونه‌های ابررسانای BSCCO (2223) توسط TEM نتایج زیر به دست آمدند:

۱ - یکی از علل مقدار T_c کم، در مواد ابررسانای BSCCO (2223) به فازهای ناابرسانا در نواحی مرز دانه‌ها مربوط است.

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

۳ - تف جوشی مواد BSCCO (2223) در فشار جزئی مناسب اکسیژن منجر به تشکیل فاز ابررسانا با $T_c \sim 110K$ می‌شود.

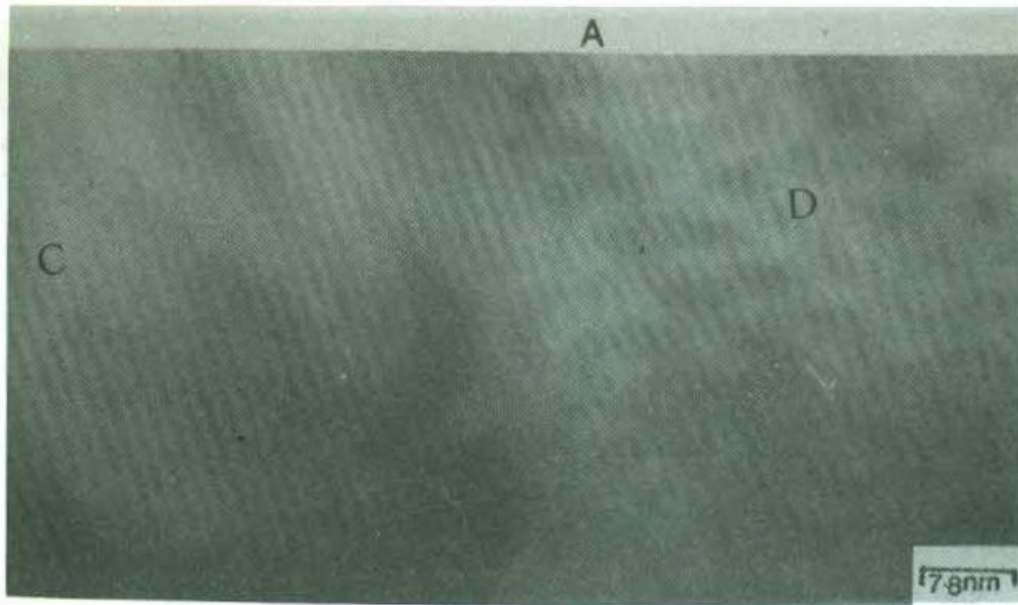


EDAX data		AT%
(عنصر) ELEM	(شدت) INT	(عنصر) ELEM
SrLα	28.660	20.581
A CaKα	45.850	20.930
CuKα	126.970	48.782
BiMα	18.370	9.706

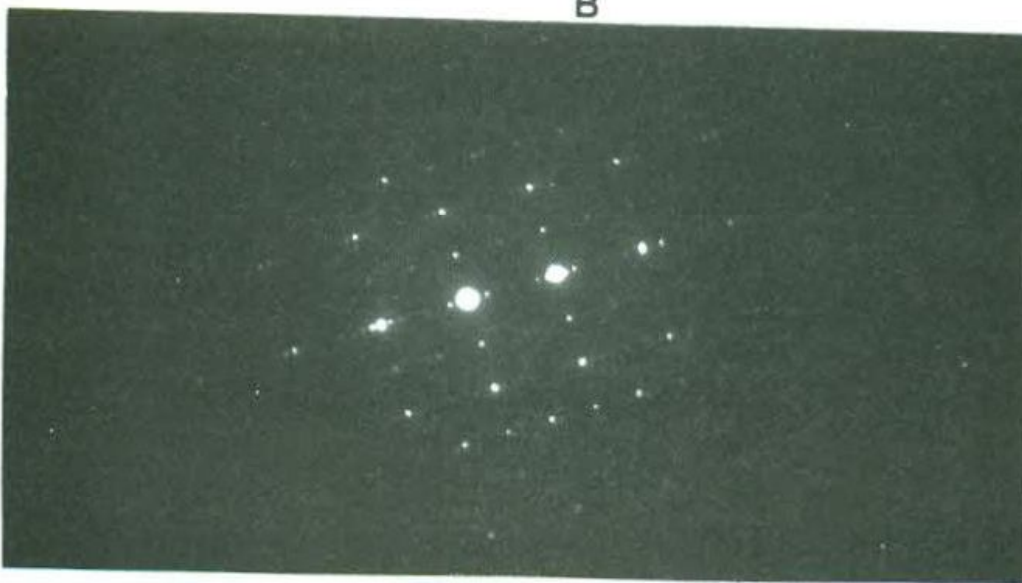
EDAX data		AT%
(عنصر) ELEM	(شدت) INT	(عنصر) ELEM
SrLα	57.396	21.280
B CaKα	86.968	20.436
CuKα	256.622	50.852
BiMα	27.269	7.433

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

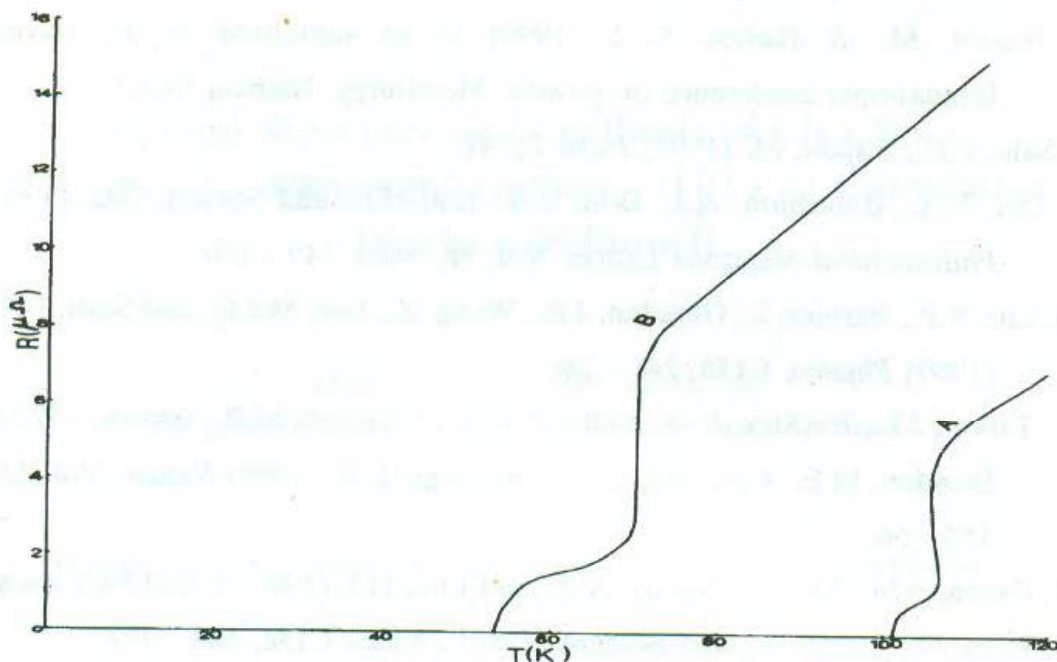
شکل ۳: TEM نواحی مرزدانه‌ها در نمونه ابررسانای BSCCO (2223) ($D \sim 4.1g/cm^3$) و آنالیز EDAX ناحیه C و مرز دانه‌ها (A و B)



ELEM (عنصر)	EDAX data INT (شدت)	AT% ELEM (عنصر)
SrL α	91.129	28.462
CaK α	69.049	14.447
CuK α	130.239	23.914
BiM α	124.359	33.177



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



شکل ۵: رابطه میان مقاومت و دما در نمونه‌های تف جوشی شده در 8600°C
 A - یک ساعت در هوا و سپس به سرعت سرد کردن در هوا
 B - 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., Hervieu, 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

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.