

Bi-

Sr

Ba

Salamati@cc.iut.ac.ir :

dc	Ba	SEM XRD	Bi-۲۲۲۳	Sr	Ba	Ba	ac
(x=۰/۱) Ba		(x>۰/۱) Ba		x=۰/۱	Ba		۲۲۲۳
(J <sub>cm</sub> )		(x>۰/۱) Ba		۲۲۲۳			x=۰/۱
					J <sub>cm</sub>		Ba

بنابراین احتمال دارد که با جذب اکسیژن بیشتر، تعداد حفره‌ها بر روی صفحات CuO<sub>۲</sub> بهینه و سازوکار انتقال و خصوصیات ابررسانایی مناسب‌تر شود. از طرفی دمای ذوب Ba از دمای کلوخه‌سازی متعارف (۸۶۰° C) پایین‌تر است. بنابراین میزان تشکیل فاز مایع در دمای پایین‌تر و به طبع سرعت و میزان شکل‌گیری فاز ۲۲۲۳ افزایش می‌یابد [۲،۳].

نمونه‌های Bi<sub>۱/۸</sub> Pb<sub>۰/۴</sub> Sr<sub>۲-x</sub> Ba<sub>x</sub> Ca<sub>۲/۲</sub> Cu<sub>۳</sub>O<sub>y</sub> به روش واکنش حالت جامد ساخته شد. برای ساخت این نمونه‌ها از پودرهای PbO، Bi<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub>، CuO،

از زمان کشف ابررسانای دمای بالای Bi<sub>۲</sub>Sr<sub>۲</sub>Ca<sub>۲</sub>Cu<sub>۳</sub>O<sub>y</sub> در سال ۱۹۸۶، تحقیقات گسترده‌ای برای بهبود ساختار و خصوصیات ابررسانایی آن انجام شده است. یکی از عواملی که به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفت، اثر جایگزینی عناصر مختلف در این ساختار می‌باشد. مهم‌ترین عنصر افزوده شده Pb است. جایگزینی جزئی Pb در جایگاه Bi باعث افزایش شکل‌گیری و پایداری بیشتر فاز ۲۲۲۳ می‌شود [۱]. در این مطالعه، اثر جایگزینی Ba در جایگاه Sr بررسی شد. Ba همانند Sr یک فلز قلیایی خاکی و الکترونگاتیویته آن (۰/۸۹) از Sr (۰/۹۵) کمتر و شعاع یونی آن (۱/۳۵Å) از Sr (۱/۱۳Å) بزرگ‌تر است.

جدول ۱. در صد فازهای موجود در نمونه‌ها.

	A <sub>۰</sub>	A <sub>۱</sub>	A <sub>۲</sub>	A <sub>۳</sub>
%۲۲۲۳	۷۱/۸۶	۸۶/۲۶	۸۵/۹۸	۸۵/۱۱
%۲۲۱۲	۱۶/۲۶	۳/۹۰	۳/۸۵	-
%۲۲۰۱	۰/۹۴	۰/۷۰	-	۲/۴۵
% Ca <sub>۲</sub> PbO <sub>۴</sub>	۹/۶۲	۴/۱۲	۴/۶۲	۵/۳۶
% Sr <sub>۲</sub> CuO <sub>۳</sub>	۱/۳۱	۴/۴۱	۴/۵۷	۳/۵۱
% BaBiO <sub>۳</sub>	-	-	۰/۹۷	۳/۵۷

جدول ۲. پارامتر c شبکه فاز ۲۲۲۳ در نمونه‌ها.

	A <sub>۰</sub>	A <sub>۱</sub>	A <sub>۲</sub>	A <sub>۳</sub>
c (A)	۳۶/۷۶	۳۷/۱۷	۳۷/۱۰	۳۷/۱۶

شرکت Lake-Shore، انجام شد. چگالی جریان بحرانی بین دانه‌ای (J<sub>cm</sub>) نیز با استفاده از رابطه بین (رابطه ۳) محاسبه شد [۴].

$$J_{cm} = \frac{\sqrt{2}H_{ac}}{\sqrt{ab}}, \quad H_{ac} = \text{میدان اعمالی} \quad (۳)$$

. سطح مقطع نمونه = ۲a×۲b

با استفاده از طیف XRD نمونه‌ها و رابطه ۱، نوع و درصد فازهای موجود در آنها تعیین و نتایج در جدول ۱ آورده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ۱۶٪ نمونه A<sub>۰</sub> را فاز ۲۲۱۲ تشکیل می‌دهد که این نشان دهنده پایین بودن دمای کلوخه‌سازی برای تشکیل کامل فاز ۲۲۲۳ است. فاز ۲۲۲۳ با افزودن Ba به میزان x=۰/۱ (نمونه A<sub>۱</sub>) افزایش و با افزایش Ba (نمونه A<sub>۲</sub>، A<sub>۳</sub>) کاهش یافت. فاز Ca<sub>۲</sub>PbO<sub>۴</sub> (CP) و ۲۲۱۲ Ba در نمونه A<sub>۱</sub> کاهش قابل ملاحظه‌ای داشت ولی با افزایش Ba (x>۰/۱) فازهای ناخالصی CP و BaBiO<sub>۳</sub> افزایش یافت. با توجه به این نکات، نتیجه گرفته شد که با کاهش دمای کلوخه‌سازی، امکان تشکیل فاز ۲۲۲۳ را در دمای پایین‌تر از ۸۶۰° فراهم می‌سازد. این امر احتمالاً به علت ایجاد بیشتر فاز مایع در دمای پایین‌تر و افزایش مسیرهای رسیدن عناصر مورد نیاز برای شکل‌گیری فاز ۲۲۲۳ است [۳، ۲]. با افزایش Ba اگر چه فاز مایع بیشتری شکل می‌گیرد ولی احتمالاً به علت وجود Ba در فاز مایع و تشکیل فازهای Ba دار، عناصر مورد نیاز برای تشکیل فاز ۲۲۲۳ ایزوله و سیستم از طریق تشکیل فازهای ناخالصی، کمینه انرژی شده و پایدار می‌شود [۲]. بنابراین فاز ۲۲۲۳ کاهش و فازهای ناخالصی افزایش می‌یابد. پارامتر c شبکه فاز ۲۲۲۳ از طریق رابطه ۲ محاسبه و نتایج در جدول ۲ آورده شد.

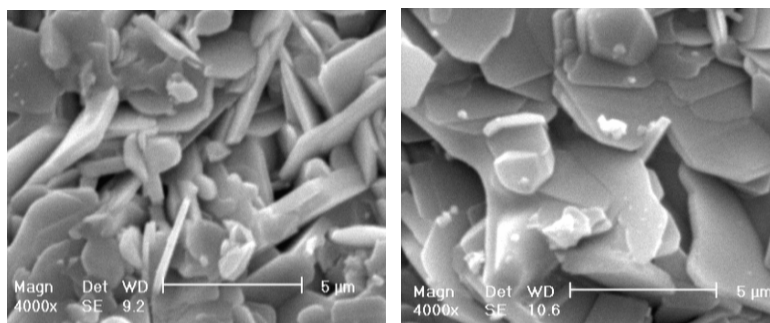
پارامتر c شبکه با افزودن Ba افزایش یافت. این نشان می‌دهد که Ba در ساختار ۲۲۲۳ جایگزین و چون شعاع یونی آن بزرگ‌تر از Sr است، باعث افزایش پارامتر c شبکه شده

SrCO<sub>۳</sub>، CaCO<sub>۳</sub>، BaCO<sub>۳</sub> با درجه خلوص ۹۹/۹٪ استفاده شد. پودرها با استوکیومتری مناسب، توسط دستگاه آسیاب گلوله‌ای همراه با ایزوپروپانل الکل، به طور همگن با هم مخلوط و پس از یک ساعت آسیاب، در دمای ۷۹۰°C تکلیس شدند. فرآیند تکلیس و آسیاب، سه بار تکرار شد. سپس از هر نمونه یک قرص به شعاع ۱۰mm و ضخامت ۲-۳mm، تحت فشار ۱GPa ۰/۸ ساخته شد. از آنجا که دمای ذوب Ba پایین‌تر از ۸۶۰°C است؛ فرآیند کلوخه‌سازی در دمای ۸۲۰°C به مدت زمان ۱۶۸ h و در هوا انجام شد. نمونه‌ها بر حسب میزان Ba (۰/۳، ۰/۲، ۰/۱، ۰) به ترتیب A<sub>۰</sub>، A<sub>۱</sub>، A<sub>۲</sub>، A<sub>۳</sub> نام‌گذاری شد. برای بررسی ساختار، تعیین نوع و میزان فازهای موجود در نمونه‌ها، از آنها طیف پراش پرتوی ایکس (XRD) گرفته شد. در صد فازها از رابطه ۱ و پارامتر c شبکه فاز ۲۲۲۳ از طریق قله‌های (۰، ۰، ۱) و (۰، ۰، ۲) محاسبه شد [۳].

$$\%X = \frac{\sum I_x}{\sum I_x + \sum I_y + \dots} * 100 \quad (۱)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲)$$

برای بررسی اثر افزودن Ba بر روی کیفیت، ابعاد و شکل دانه‌ها از نمونه‌ها تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گرفته شد. تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌ها بر حسب دما توسط یخچال مدار بسته با روش چهار میله‌ای اندازه‌گیری شد. رفتار مغناطیسی نمونه‌ها با اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی آنها در میدان‌های (A/m) ۰/۸، ۵۰، ۲۰۰، ۴۰۰ با فرکانس ۳۳۳ Hz بررسی شد. این اندازه‌گیری با دستگاه پذیرفتاری سنج AC، ساخت



شکل ۱. SEM مربوط به نمونه‌های A<sub>۰</sub> و A<sub>۱</sub> به ترتیب از سمت چپ.

جدول ۳. دمای T<sub>C</sub><sup>Onset</sup>، T<sub>C</sub><sup>Offset</sup> و پهنای گذار نمونه‌ها.

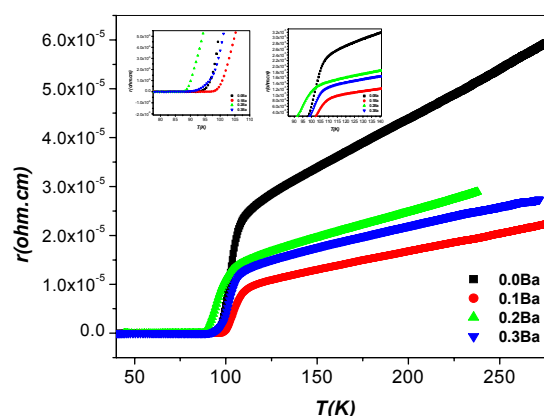
	A <sub>۰</sub>	A <sub>۱</sub>	A <sub>۲</sub>	A <sub>۳</sub>
T <sub>C</sub> <sup>Onset</sup> (K)	۱۰۹/۶	۱۱۰/۴	۱۰۵	۱۰۸/۵
T <sub>C</sub> <sup>Offset</sup> (ρ=۰) (K)	۹۱/۸	۹۴/۶	۸۷	۸۸/۷
ΔT = T <sub>C</sub> <sup>Onset</sup> - T <sub>C</sub> <sup>Offset</sup> (K)	۱۷/۸	۱۵/۸	۱۸	۱۹/۸

جدول ۴. دمای T<sub>C</sub> و T<sub>Cj</sub> نمونه‌ها در میدان ۲۰۰ A/m با فرکانس

۳۳۳ Hz

	A <sub>۰</sub>	A <sub>۱</sub>	A <sub>۲</sub>	A <sub>۳</sub>
T <sub>C</sub> (K)	۱۰۷	۱۰۷/۵	۱۰۷/۸	۱۰۷/۹
T <sub>Cj</sub> (K)	۹۳/۹	۱۰۲/۳	۹۹	۹۶/۵

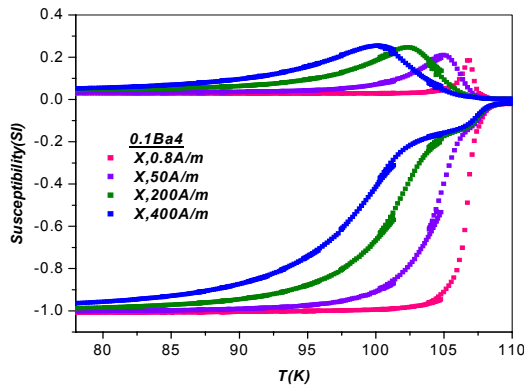
می‌باشد [۲]. پهنای گذار نمونه‌ها (ΔT = T<sub>C</sub><sup>Onset</sup> - T<sub>C</sub><sup>Offset</sup>) نیز تعیین و در جدول ۳ آورده شد. پهنای گذار نمونه A<sub>۱</sub> از دیگر نمونه‌ها کمتر و حاکی از وجود کمتر فازهای ناخالصی در مرزخانه‌ها است. با افزایش Ba پهنای گذار افزایش یافت که تأییدی بر افزایش فازهای ناخالصی و تضعیف ارتباطات بین‌دانه است. شکل ۳ وابستگی دمایی مؤلفه حقیقی و موهومی پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مؤلفه حقیقی پذیرفتاری، گذار دو مرحله‌ای دارد که حاکی از گذار درون دانه‌ای و بین‌دانه‌ای است. پهنای گذار نمونه A<sub>۱</sub> از دیگر نمونه‌ها کمتر و نشان دهنده مناسب‌تر بودن ارتباطات بین‌دانه‌ای است. با افزایش Ba پهنای گذار افزایش یافت. دمای گذار دانه‌ای (T<sub>C</sub>) و بین‌دانه‌ای (T<sub>Cj</sub>) نمونه‌ها به ترتیب از روی قله و دنباله نمودار مشتق دمایی χ' (dx'/dt') بر حسب دما تعیین و نتایج در جدول ۴ آورده شد.



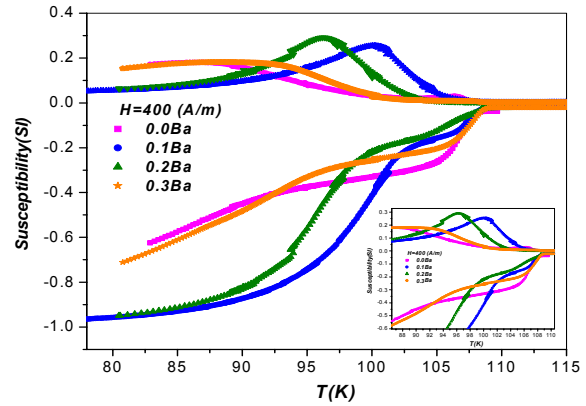
شکل ۲. نمودارهای مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها بر حسب دما.

است. شکل ۱ تصاویر SEM نمونه‌های A<sub>۰</sub> و A<sub>۱</sub> را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تعداد و ابعاد دانه‌های ورقه‌ای شکل معرف دانه‌های فاز ۲۲۲۳، در نمونه A<sub>۱</sub> افزایش یافته است. بر اساس SEM نمونه‌های A<sub>۲</sub> و A<sub>۳</sub>، تعداد این دانه‌ها با افزایش Ba کاهش می‌یابد.

شکل ۲ تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها را بر حسب دما در جریان ۱۰ mA نشان می‌دهد. دمای T<sub>C</sub><sup>Onset</sup> (ρ=۰) از روی منحنی‌ها تعیین و در جدول ۳ آورده شد. در دماهای بالاتر از T<sub>C</sub><sup>Onset</sup> رفتار نمونه‌ها فلزگونه است. مقاومت نمونه A<sub>۱</sub> در حالت بهنجار از دیگر نمونه‌ها کمتر و T<sub>C</sub><sup>Offset</sup> آن بیشتر است. احتمالاً این رفتار به علت شکل‌گیری بیشتر فاز ۲۲۲۳ و کاهش فازهای ناخالصی و در نتیجه جفت‌شدگی مناسب‌تر دانه‌ها است. از این رو مقاومت نمونه کاهش و T<sub>C</sub><sup>Offset</sup> آن افزایش یافت. در نمونه‌های A<sub>۲</sub> و A<sub>۳</sub> مقاومت حالت بهنجار افزایش و T<sub>C</sub><sup>Offset</sup> کاهش یافت که علت آن افزایش فازهای Ba دار نیم‌رسانا

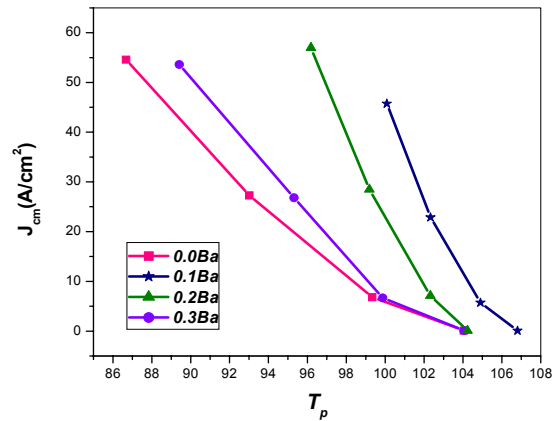


شکل ۴. پذیرفتاری مغناطیسی نمونه A<sub>1</sub> در میدان‌های (A/m) ۰/۸، ۵۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ با فرکانس ۳۳۳ Hz.



شکل ۳. پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها در میدان ۴۰۰ A/m با فرکانس ۳۳۳ Hz.

نمونه A<sub>1</sub> در شکل ۴ آورده شد. با افزایش میدان، قله مربوط به اتلاف انرژی در مرزدهانه‌ها که دمای مربوط به آن را T<sub>p</sub> می‌نامند، به سمت دماهای پایین جابه‌جا شد. هر اندازه این جابه‌جایی کمتر باشد نیروی میخکوبی شار در مرزدهانه‌ها بزرگ‌تر است. با مقایسه پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها تحت میدان‌های مختلف، مشخص شد که این جابه‌جایی در نمونه A<sub>1</sub> از دیگر نمونه‌ها کمتر و در نتیجه نیروی میخکوبی شار بزرگ‌تر است. علت آن احتمالاً رسوب جزئی Ba در مرزدهانه‌ها به عنوان مراکز میخکوبی است [۵]. در نمونه‌های A<sub>2</sub> و A<sub>3</sub>، این جابه‌جایی افزایش و به عبارتی نیروی میخکوبی شار کاهش یافت. علت این امر افزایش فازهای ناخالصی و تضعیف ارتباطات بین‌دانه‌ای می‌باشد. با استفاده از نمودار پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها در میدان‌های مختلف و رابطه بین، چگالی جریان بحرانی بین‌دانه‌ای (J<sub>cm</sub>) نمونه‌ها در دماهای مختلف محاسبه و در شکل ۵ آورده شد. با توجه به این نمودار در یک دمای مشخص، J<sub>cm</sub> نمونه A<sub>1</sub> از دیگر نمونه‌ها بیشتر است که حاکی از بزرگ‌تر بودن نیروی میخکوبی شار در مرزدهانه‌های این نمونه است.



شکل ۵. نمودار چگالی جریان بحرانی بین‌دانه‌ای نمونه‌ها بر اساس مدل بین.

دمای T<sub>c</sub> با افزایش Ba به مقدار جزئی افزایش یافت. علت این افزایش شاید الکتروپوزیتیو بودن Ba نسبت به Sr و جذب اکسیژن بیشتر توسط آن باشد. به طوری که تعداد حفره‌ها بر روی صفحه CuO<sub>2</sub> به مقدار بهینه نزدیک‌تر و در نتیجه خصوصیات ابرسانایی دانه‌ها بهتر شده است. T<sub>cj</sub> نمونه A<sub>1</sub> از دیگر نمونه‌ها بیشتر و علت آن کاهش فازهای ناخالصی در مرزدهانه‌ها است. افزایش Ba باعث افزایش فازهای ناخالصی و کاهش T<sub>cj</sub> می‌شود. قله مؤلفه موهومی با افزودن Ba (در A<sub>1</sub>) به سمت دماهای بالا و با افزایش Ba به سمت دماهای پایین جابه‌جا شد. برای بررسی بیشتر، پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها در میدان‌های مختلف اندازه‌گیری و نتایج

نمونه‌های Bi<sub>1/8</sub>Pb<sub>0/4</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Ca<sub>1/2</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>y</sub> (x= ۰، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳)

موجب افزایش نیروی میخکوبی شار و  $J_{cm}$  شد. با افزایش Ba ( $x > 0.1$ ) فازهای ناخالصی از جمله فازهای Ba دار افزایش یافت. این امر باعث افزایش پهنای گذار، تضعیف ارتباطات بین دانه‌ای و کاهش دمای گذار بین‌دانه‌ای، نیروی میخکوبی شار و  $J_{cm}$  شد.

SEM, XRD و اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی و پذیرفتاری مغناطیسی، اثر جایگزینی Ba در جایگاه Sr بررسی شد. Ba، دمای شکل‌گیری فاز ۲۲۲۳ را کاهش داد. افزودن Ba به میزان  $x = 0.1$  باعث افزایش فاز ۲۲۲۳، کاهش فازهای ناخالصی و در نتیجه افزایش دمای گذار بین‌دانه‌ای و کاهش پهنای گذار شد. از طرفی رسوب جزئی Ba در مرزدانه‌ها به عنوان مراکز میخکوبی،

*Physica C*, **432** (2005) 71-80.

4. A I Malik, S Celebi and S A Halim, *Physica C* **377** (2002) 421-430.
5. H Ikeda, R Yoshizaki and K Yoshikawa, *Physica B* **194-196** (1994) 2205-2206.

1. M A Rehman, M Maqsood, N Ahmed and A Maqsood, *Journal of Materials Science*, **33** (1998) 1789-1793.
2. A Maqsood, M Khaliq and M Maqsood, *Journal of Materials*, **27** (1992) 5330-5334.
3. I H Gul, M A Rehman, M Ali and A Maqsood,