

تأثیر فرایند پرس سرد و SPS بر روی خواص ابررسانای Pb-BSCCO

محمد فخاری اسفریزی، حمیده شاکری پور، هادی سلامتی، پرویز کاملی و محسن شمس الدینی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۱۱/۸؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۲/۱۹)

چکیده

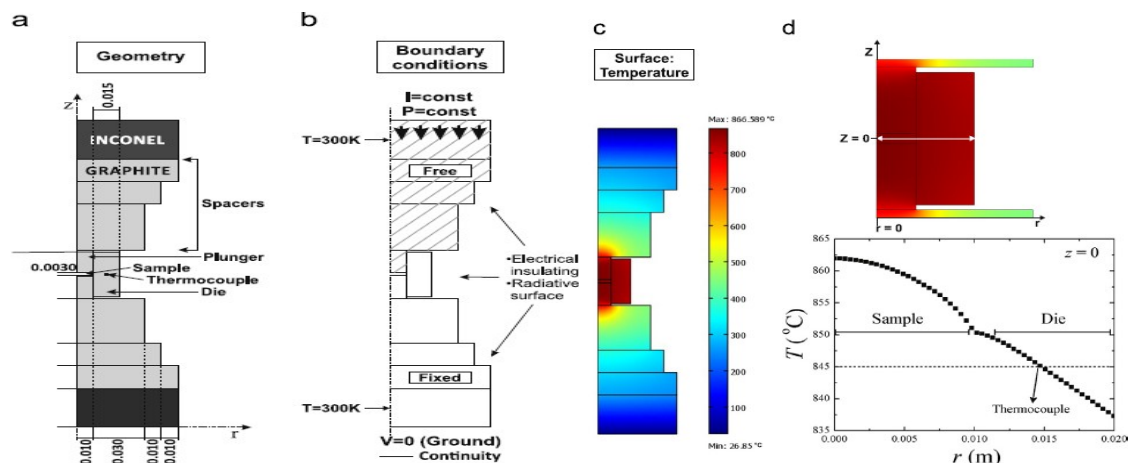
ابرساناهای دمابالای بر پایه Bi از جمله موادی هستند که از نظر کاربردی در سطح گسترده‌ای مورد توجه قرار دارند. از آنجا که این نوع ابرساناها نسبت به فرایند ساخت بسیار حساس هستند، لذا در این مقاله، تأثیر فرایند ساخت بر روی خواص الکتریکی، مغناطیسی و ابررسانایی نمونه‌های حجمی BSCCO مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه‌ها با استفاده از دو روش حالت جامد و سل ژل آماده‌سازی شدند. در هر دو روش ساخت، پس از اتمام مراحل تکلیس و آسیاب‌کاری، از دو روش متفاوت (CP) پرس سرد و (SPS) Spark Plasma Sintering جهت فشرده‌سازی نمونه‌ها استفاده شده است. پس از آن، نمونه‌های هر روش در دماهای متفاوت تحت عملیات حرارتی کلوخه‌سازی قرار گرفتند. نتایج اندازه‌گیری‌ها از بهتر بودن خواص ابررسانایی نمونه‌های سل ژل نسبت به حالت جامد و بهتر بودن خواص ابررسانایی نمونه‌های پرس سرد نسبت به SPS خبر می‌دهند. همچنین مقایسه دمای کلوخه‌سازی نشان می‌دهد که دمای ۸۲۵ و ۸۳۰°C به ترتیب برای نمونه‌های سل ژل و حالت جامد تولید شده در فرایند پرس سرد، دمای مناسبی جهت پخت نمونه‌ها هستند.

واژه‌های کلیدی: ابررسانای BSCCO، Spark Plasma Sintering (SPS) و Cold Press (CP)

۱. مقدمه

(Bi,Pb) و بهبود خواص ابررسانایی انجام شده است. ابرساناهای $Bi_xSr_yCa_{n-1}Cu_nO_{n+4}$ به ازای $n = 1, 2, 3$ دارای سه فاز مختلف هستند. این سه فاز به ترتیب عبارت‌اند از: $T_c \approx 20K$ و $T_c \approx 220K$ ($n=1$)، $T_c \approx 85K$ ($n=2$) و $T_c \approx 110K$ ($n=3$) [۸-۱۱]. در سیستم BSCCO فاز Bi_{2223} به دلیل داشتن دمای گذار بالا $110K$ ، پایداری شیمیایی بیشتر در مقابل آلودگی‌های محیطی، وابستگی ضعیف ابررسانایی بر استوکیومتری اکسیژن و توانایی نورد شدن به سیم‌ها

از زمان کشف ابرساناهای دمابالا، سیستم ابررسانایی (BSCCO) Bi-Sr-Ca-Cu-O به دلیل کاربردهای فناورانه خود، توجه بسیاری از محققان و پژوهشگران علم را به خود جلب کرده است. آنها به دلیل قابلیت انعطاف‌پذیری و چکش‌خواریشان، یکی از مناسب‌ترین نامزدها جهت استفاده در کابل‌های انتقال برق هستند [۱-۷]. تلاش‌های زیادی بر روی این سیستم به منظور افزایش چگالی جریان بحرانی (J_c)، تولید مواد تک فاز خالص 2223



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمای داخلی دستگاه Spark Plasma Sintering (a) طرحواره‌ای از سیستم تثبیت کننده، (b) شرایط مرزی، (c) شبیه‌سازی توسط FEM از توزیع دمای کل سیستم و (d) دید گسترده‌ای از توزیع درجه حرارت ناحیه نمونه و مقطع درجه حرارت شعاعی برای $z = 0$ [۲۱].

SPS یک روش غیر معمول برای چگالش پودرها است. این فرایند با برقراری یک جریان الکتریکی مستقیم بالا، از طریق قالب‌های گرافیتی و اعمال فشار بر روی نمونه، انجام می‌پذیرد. استفاده از این فرایند در ابررساناهای کوپرات دمابالا، کار دشواری است. یکی از چالش‌های این روش، تعیین دمای تثبیت کننده (T_D) است که در آن پودرها در مدت زمان کوتاهی تحت فرایند SPS قرار می‌گیرند [۲۱ و ۲۲].

شکل ۱ نمای داخلی فک دستگاه Spark Plasma Sintering را نشان می‌دهد. مطابق شکل، ناحیه گلولی دستگاه تشکیل شده است از:

- ۱- دو الکترود اینکونل (در بالا و پایین فک‌های دستگاه قرار گرفته است) ۲- شش عدد جداکننده گرافیتی ۳- قالب با دو پیستون ۴- نمونه در مرکز دستگاه (چگالی جریان از بالا به پایین تزریق شده و دما در وسط نمونه اندازه‌گیری می‌شود) [۲۱، ۲۳ و ۲۴].

ناحیه گلولی شامل ۵ مرحله است:

- ۱- مرحله ابتدایی، تولید جرقه ناشی از تخلیه الکتریکی، به وسیله قطع و وصل تپ‌های جریان
- ۲- تولید پلاسما یعنی یونیزه شدن گازهای موجود در فضاهای خالی بین ذرات پودر در اثر تخلیه الکتریکی

یا نوارهای طولانی، نسبت به سایر ترکیبات ابررسانای دمای بالا، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۱۲].

در ابررساناهای دمابالای سرامیکی، طبیعت دانه‌ای و وجود پیوندهای ضعیف بین دانه‌ای، باعث محدود شدن چگالی جریان بحرانی می‌شود. لذا یکی از مهم‌ترین دغدغه‌ها در این زمینه، بالا بردن چگالی جریان بحرانی است. از جمله دلایل ایجاد ارتباطات ضعیف در ابررساناهای دمابالای Bi_{2223} می‌توان به جهت‌گیری نامناسب دانه‌ها و پیدا شدن مرزدانه‌ها، قرار گرفتن فازهای ثانویه 2201 و 2212 در بین دانه‌های فاز اصلی ترکیب اشاره کرد [۱۳-۱۷]. برای برطرف کردن این مشکلات می‌توان راه‌های متفاوتی را دنبال کرد. از جمله، ساخت نمونه‌ها با استفاده از روش‌های متفاوت، تغییر مدت زمان تکلیس، کلوخه‌سازی و نرخ عملیات حرارتی و ... می‌تواند جهت بهبود و بهینه‌سازی این سیستم، مورد پژوهش و بررسی قرار گیرند [۱۳، ۱۸-۲۰].

در این پژوهش، به منظور بررسی تأثیر فرایند ساخت بر خواص ابررسانایی نمونه‌های حجمی Pb-BSCCO ضمن استفاده از دو روش سل ژل و حالت جامد جهت ساخت نمونه‌ها، از دو روش (CP) پرس سرد و Spark Plasma Sintering (SPS) جهت فشردن سازی نمونه‌ها استفاده شده است.

۳- تبخیر شدن و ذوب سطحی ذرات پودر

۴- تولید فشار ناشی از ضربه و پراکنده شدن ذرات ذوب شده

۵- رانش نواحی ذوب سطحی شده به طرف یکدیگر

انگیزه اصلی ما از انجام فرایند SPS بر روی نمونه‌ها، ذوب کردن فاز ۲۲۱۲ و جلوگیری از تبلور مجدد این فاز، در طی مرحله سردسازی بوده که این فاز به شکل‌گیری بهتر فاز ۲۲۲۳ در مرحله کلوخه‌سازی کمک خواهد کرد [۲۵].

۲. ساخت و مشخصه‌یابی نمونه‌ها

نمونه‌های حجمی Pb-BSCCO به دو روش متداول حالت جامد و سل ژل ساخته شدند که در مرحله فشرده‌سازی و تولید قرص، از دو روش متفاوت (CP) پرس سرد و Spark Plasma Sintering (SPS) استفاده شده است. هدف از انجام این کار، بررسی امکان بهبود خواص ابررسانایی نمونه‌ها، همراه با کاهش مدت زمان تکلیس و کلوخه‌سازی بوده است.

برای ساخت نمونه‌ها از استوکیومتری مشخصه $\text{Cu}_{0.7}\text{O}_{1.0+x}$ $\text{Bi}_{1/4}\text{Pb}_{0.33}\text{Sr}_{1/4}\text{Ca}_{2/3}$ استفاده شد. این ترکیب دمای گذار در حدود ۱۰۵ K دارد [۲۶]. برای ساخت نمونه‌های حالت جامد، از اکسید و کربنات مواد اولیه و برای ساخت نمونه‌های سل ژل از نیترات مواد اولیه ساخت شرکت مرک با درجه خلوص ۹۹ درصد استفاده شد. در هر دو روش، به میزان ۱۵ گرم پودر آماده شد. تکلیس نمونه‌ها در روش حالت جامد، در دمای ۸۱۰°C برای سه مرتبه در مدت زمان ۶ ساعت و تکلیس نمونه‌ها در سل ژل، در دمای ۷۹۰°C، برای سه مرتبه در مدت زمان ۶ ساعت انجام پذیرفت که در بین مراحل تکلیس، آسیاب‌کاری به صورت دستی برای مدت زمان ۴۵ min انجام شد (در ساخت محلول سل ژل یک محلول پایه و یک محلول مواد مورد نیاز است). در مرحله ساخت، پودرها فقط با استفاده از محلول مواد که شامل پودرهای مواد اولیه و آب مقطر است آماده‌سازی شدند. برای حل شدن نیترات بیسموت از اسید نیتریک استفاده شد و برای تنظیم pH از آمونیاک استفاده شد. میزان pH محلول روی ۶ قرار گرفت. با پایان یافتن مرحله گرمادهی محلول، ژل محلول خشک شده و در نهایت ماده به صورت یک فوم قهوه‌ای رنگ درآمد. از آنجا که در طی

مراحل آماده‌سازی محلول از اوره به عنوان ایجاد سوخت در واکنش استفاده نشد، از این رو این واکنش خود احتراقی به همراه نداشت. در آخر پودرهای به دست آمده به مدت ۲۰ دقیقه آسیاب‌کاری شده و در داخل کوره تحت عملیات حرارتی تکلیس قرار گرفتند. پس از آن، پودرهای هر روش به دو قسمت تقسیم شدند؛ یک قسمت برای تولید قرص SPS و بقیه برای تولید تیغه‌هایی با استفاده از دستگاه پرس هیدرولیکی سرد. در این مرحله، قرص SPS تولید شده برش داده شد و همراه با نمونه‌های پرس سرد در کوره برنامه‌ریزی شده در دماهای متفاوت برای مدت زمان ۴۰ ساعت تحت عملیات حرارتی کلوخه‌سازی قرار گرفتند. جدول ۱ روند انجام عملیات پرس کاری نمونه‌ها را با استفاده از دستگاه پرس هیدرولیکی سرد نشان می‌دهد و جدول ۲ پارامترهای مورد استفاده در دستگاه SPS را برای تولید قرصی به قطر ۲۵ mm نشان می‌دهد.

جدول ۳ و ۴ به ترتیب روند نماد گذاری نمونه‌های حالت جامد و سل ژل را به ازای دو فرایند پرس سرد و SPS و همچنین دماهای کلوخه‌سازی متفاوت نشان می‌دهد. به طور مثال ۸۳۰ SO-CP: حالت جامد SO پرس سرد CP پرس سرد، و ۸۳۰ دمای کلوخه‌سازی نمونه را بر حسب درجه سلسیوس نشان می‌دهد.

پس از ساخت نمونه‌ها، به منظور بررسی کیفیت و خصوصیات الکتریکی، مغناطیسی و ابررسانایی نمونه‌ها، از آنها تحلیل‌های مختلفی همچون: تحلیل پراش پرتو X، تحلیل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مقاومت ویژه الکتریکی بر حسب دما، تحلیل پذیرفتاری مغناطیسی ac و چگالی جریان بحرانی بر حسب ولتاژ اندازه‌گیری شد که در بخش بعدی به آن می‌پردازیم.

درصد فازهای ۲۲۰۱، ۲۲۱۲ و ۲۲۲۳ موجود در نمونه‌ها با استفاده از روابط ۱ تا ۳ محاسبه شده است [۲۰].

$$\text{Bi}_{2223} \approx (\%) \frac{\sum I(\text{Bi}_{2223})}{\sum I(\text{Bi}_{2223}) + \sum I(\text{Bi}_{2212}) + \sum I(\text{Bi}_{2201})} \times 100$$

$$\text{Bi}_{2212}(\%) \approx \frac{\sum I(\text{Bi}_{2212})}{\sum I(\text{Bi}_{2223}) + \sum I(\text{Bi}_{2212}) + \sum I(\text{Bi}_{2201})} \times 100$$

جدول ۱. روند انجام عملیات پرس کاری نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پرس هیدرولیکی سرد.

نوع قالب	مکعب مستطیل
میزان پودر به ازای هر نمونه	~۲۲۵/ gr
میزان فشار	۳۰۰ Psi
مدت زمان نمونه تحت فشار	۱۲۰ s

جدول ۲. پارامترهای مورد استفاده در دستگاه SPS برای تولید قرص ۲۵ mm از نمونه‌های حالت جامد و سل ژل.

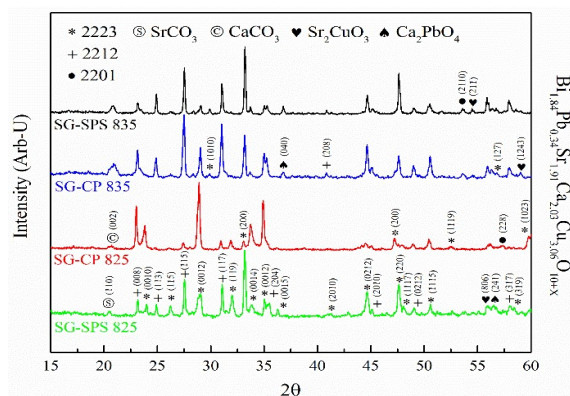
نوع قالب	استوانه‌ای
میزان پودر	۸ gr
میزان فشار	۲۶ MPa
تپ بالا و پایین	۳۶۰-۹۰
نرخ گرمایش	۳۰ °C/min
دما	۵۵۰ °C
مدت زمان زینتر	۶۰۰ s
نرخ سرد سازی تا دمای ۵۰ °C	۷۷ °C/min
میزان خلأ	۷۴ mbar
زمان کل انجام فرایند	۴۰ min

جدول ۳. نماد گذاری نمونه‌های ساخته شده به روش حالت جامد با ترکیب $\text{Bi}_{1/84}\text{Pb}_{0/34}\text{Sr}_{1/91}\text{Ca}_{2/03}\text{Cu}_{3/06}\text{O}_{10+x}$.

نوع فرایند	دمای کلوخه‌سازی (°C)	کد نمونه
نمونه‌های آماده شده با استفاده از پرس هیدرولیکی سرد	۸۳۰	Solid State - Cold Press - ۸۳۰ (SO - CP ۸۳۰)
	۸۳۵	Solid State - Cold Press - ۸۳۵ (SO - CP ۸۳۵)
	۸۴۵	Solid State - Cold Press - ۸۴۵ (SO - CP ۸۴۵)
نمونه‌های آماده شده با استفاده از فرایند SPS	۸۳۰	Solid State - SPS - ۸۳۰ (SO - SPS ۸۳۰)
	۸۳۵	Solid State - SPS - ۸۳۵ (SO - SPS ۸۳۵)
	۸۴۵	Solid State - SPS - ۸۴۵ (SO - SPS ۸۴۵)

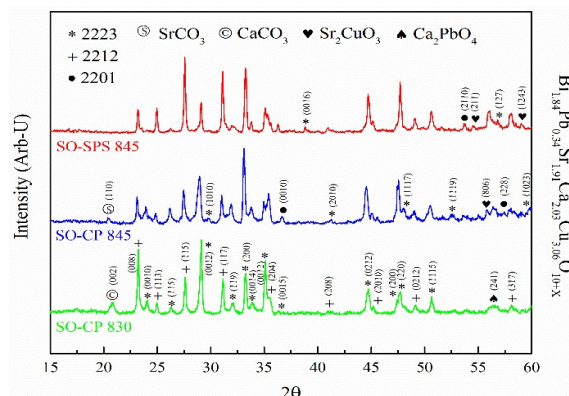
جدول ۴. نماد گذاری نمونه‌های ساخته شده به روش سل ژل با ترکیب $\text{Bi}_{1/84}\text{Pb}_{0/34}\text{Sr}_{1/91}\text{Ca}_{2/03}\text{Cu}_{3/06}\text{O}_{10+x}$.

نوع فرایند	دمای کلوخه‌سازی (°C)	کد نمونه
نمونه‌های آماده شده با استفاده از پرس هیدرولیکی سرد	۸۲۵	Sol Gel - Cold Press - ۸۲۵ (SG - CP ۸۲۵)
	۸۳۰	Sol Gel - Cold Press - ۸۳۰ (SG - CP ۸۳۰)
	۸۳۵	Sol Gel - Cold Press - ۸۳۵ (SG - CP ۸۳۵)
نمونه‌های آماده شده با استفاده از فرایند SPS	۸۲۵	Sol Gel - SPS - ۸۲۵ (SG - SPS ۸۲۵)
	۸۳۰	Sol Gel - SPS - ۸۳۰ (SG - SPS ۸۳۰)
	۸۳۵	Sol Gel - SPS - ۸۳۵ (SG - SPS ۸۳۵)



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نتایج حاصل از پراش پرتو X

نمونه‌های سل ژل با ترکیب $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.33}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{0.73}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10-x}$.



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نتایج حاصل از پراش پرتو X

نمونه‌های حالت جامد با ترکیب $\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10-x}$.

$\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.33}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{0.73}$

جدول ۵. نتایج حاصل از تحلیل پراش پرتو X نمونه‌های حالت جامد، SO-CP ۸۳۰، SO-CP ۸۴۵ و SO-SPS ۸۴۵ با ترکیب $\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10-x}$.

$\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.33}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{0.73}$

نمونه	%۲۲۲۳	%۲۲۱۲	%۲۲۰۱	%SrCO ₃	%CaCO ₃	%Ca ₂ PbO ₄	%Sr ₂ CuO ₃
SO-CP ۸۳۰	۵۷٫۳۶	۳۷٫۴۸	-	-	۲٫۸۵	۲٫۳۰	-
SO-CP ۸۴۵	۵۸٫۲۶	۲۸٫۴۴	۶٫۰۵	۱٫۵۵	-	۲٫۹۵	۲٫۷۳
SO-SPS ۸۴۵	۴۷٫۱۵	۴۱٫۲۴	۱٫۹۶	-	-	۲٫۴۰	۷٫۲۲

نمونه پراش پرتو X گرفته شد که در شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب طرح پراش پرتو X برای نمونه‌های حالت جامد و سل ژل نشان داده شده است (XRD نمونه SO-SPS ۸۳۰ به دلیل داشتن فازهای ناخالصی گوناگون و مختلف بسیار زیادی، رسم نشده است). نتایج حاصل از تحلیل پراش پرتو X نمونه‌ها در جدول ۵ و ۶ خلاصه شده است.

داده‌های جدول ۵ نشان می‌دهد که فاز غالب در همه نمونه‌ها، فاز ۲۲۲۳ است. در این جدول مشاهده می‌کنیم که نمونه SO-CP ۸۴۵ از درصد فاز ۲۲۲۳ بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار است، اما میزان درصد فاز ۲۲۰۱ در این نمونه نسبتاً بالا بوده و همچنین، تعداد فازهای ناخالصی گوناگون شکل گرفته در این نمونه، بیشتر است. بنابراین می‌توان گفت که از بین این نمونه‌ها، نمونه SO-CP ۸۳۰ با داشتن درصد فاز ۲۲۲۳ نسبتاً مناسب و همچنین داشتن تعداد فازهای ناخالصی گوناگون کمتر نسبت به دیگر نمونه‌ها، از

$$\text{Bi}2201(\%) \approx \frac{\sum I(\text{Bi}2201)}{\sum I(\text{Bi}2223) + \sum I(\text{Bi}2212) + \sum I(\text{Bi}2201)} \times 100$$

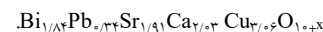
با بررسی طیف اشعه X پس از مرحله کلوخه‌سازی، می‌توان درصد مواد اولیه در محصول نهایی، ساختار بلوری ماده، نوع ناخالصی‌ها و درصد آن را نیز تعیین کرد. برای این که حضور فاز یا عدم حضور فاز یا ترکیب معینی را با استفاده از نتایج XRD معلوم کنیم، باید قله‌های حاصل از طیف XRD نمونه را با کارت‌های استاندارد JCPDS مقایسه کنیم و شاخص‌های میلر مربوط به هر قله را نام گذاری کنیم. به منظور بررسی نوع و درصد فازهای موجود در نمونه‌ها، از نمونه‌ها پراش پرتو X گرفته شد که در بخش بعدی به آن می‌پردازیم.

۳. نتایج و بحث

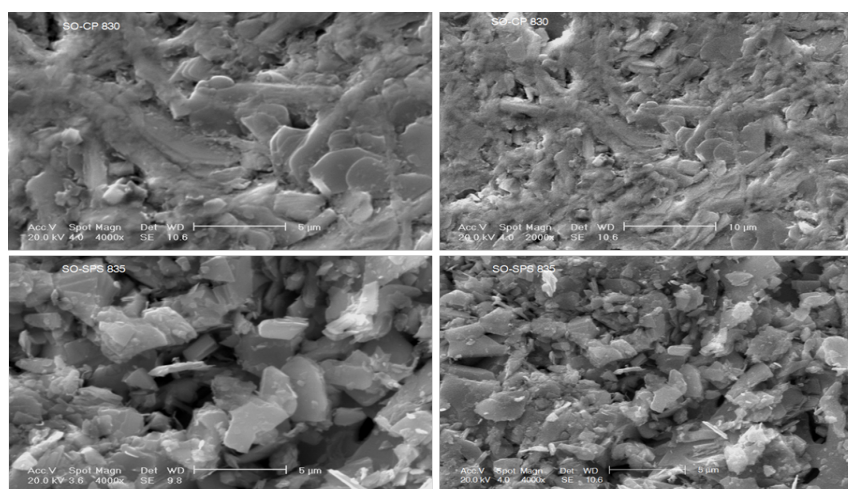
۳.۱. پراش پرتو X

برای تعیین نوع و درصد فازهای موجود در نمونه‌ها، از ۸ عدد

جدول ۶. نتایج حاصل از تحلیل پراش پرتو X نمونه‌های سل ژل، SG-CP ۸۲۵، SG-CP ۸۳۵، SG-SPS ۸۲۵ و SG-SPS ۸۳۵ با ترکیب



نمونه	%۲۲۲۳	%۲۲۱۲	%۲۲۰۱	%SrCO _۳	%CaCO _۳	%Ca _۳ PbO _۴	%Sr _۲ CuO _۴
SG-CP ۸۲۵	۷۰٫۹۵	۲۲٫۷۶	۱٫۹۰	-	۱٫۹۷	۲٫۴۰	-
SG-CP ۸۳۵	۴۱٫۵۸	۴۳٫۵۰	۱٫۶۲	-	۳٫۱۳	۴٫۱۷	۵٫۹۶
SG-SPS ۸۲۵	۵۸٫۸۴	۳۱٫۱۵	۲٫۲۱	۱٫۸۲	-	۲٫۹۲	۳٫۰۲
SG-SPS ۸۳۵	۴۶٫۵۰	۳۷٫۱۰	۱٫۸۵	-	۲٫۵۷	۴٫۲۸	۷٫۶۷



شکل ۴. تصاویر SEM از دو نمونه ساخته شده به روش حالت جامد، SO-CP ۸۳۰ (بالا) و SO-SPS ۸۳۵ (پایین) در دو مقیاس ۵ و ۱۰ μm با

ترکیب $\text{Bi}_{1/8}\text{Pb}_{7/8}\text{Sr}_{1/9}\text{Ca}_{2/3}\text{Cu}_{3/4}\text{O}_{1+x}$

سل ژل، نمونه SG-CP ۸۲۵ بهترین نمونه‌ها هستند.

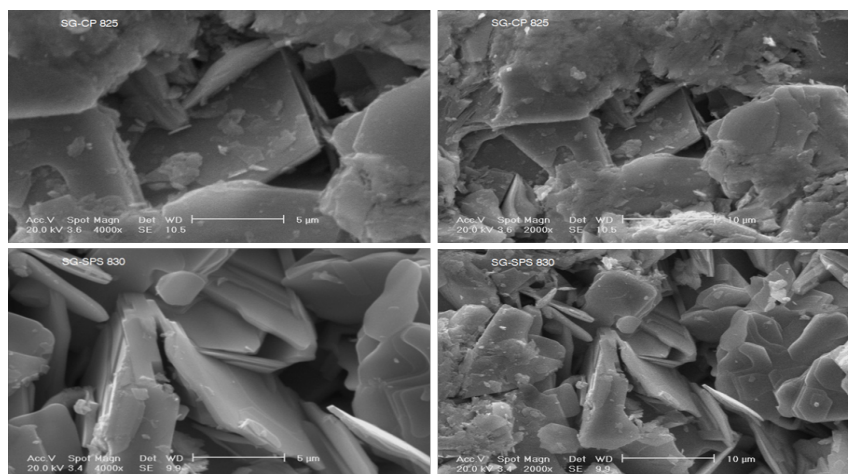
۴. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی، SEM دو نمونه SO-CP ۸۳۰ و SO-SPS ۸۳۵ از نمونه‌های حالت جامد و تصاویر SEM دو نمونه SG-CP ۸۲۵ و SG-SPS ۸۳۰ از نمونه‌های سل ژل در دو مقیاس ۵ و ۱۰ μm به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است.

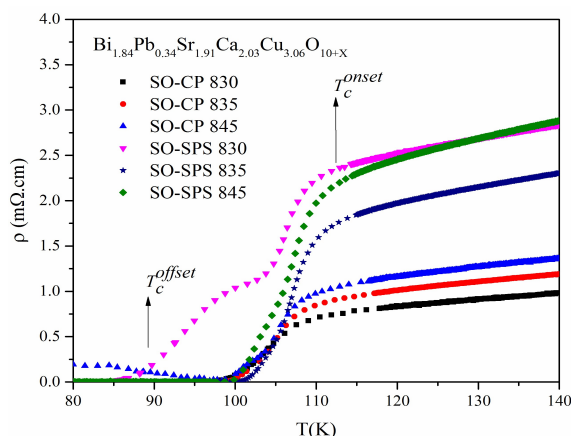
در تصاویر SEM نمونه‌ها مشاهده می‌کنیم که دانه‌های ورقه‌ای شکل ۲۲۲۳ به صورت نسبی قابل مشاهده هستند. در شکل ۵ مشاهده می‌کنیم که اندازه این دانه‌ها برای نمونه‌های ساخته شده به روش سل ژل نسبت به نمونه‌های ساخته شده به روش حالت جامد، شکل ۴، بسیار بزرگ‌تر است. این عامل

کیفیت فاز و خواص ساختاری مناسب‌تری برخوردار است.

مطابق با داده‌های جدول ۶ مشاهده می‌کنیم که در هر دو گروه از نمونه‌های پرس سرد و SPS (SG-CP و SG-SPS) با کاهش دمای کلوخه‌سازی از حد ۸۳۵ تا ۸۲۵ °C میزان درصد فاز ۲۲۲۳ و ۲۲۱۲ در نمونه‌ها، به ترتیب، به میزان قابل توجهی افزایش و کاهش یافته است. همچنین در جدول مشاهده می‌کنیم که با کاهش دمای کلوخه‌سازی تا حد دمای ۸۲۵ °C، درصد فاز ۲۲۰۱ موجود در نمونه‌ها، کمی افزایش یافته است. ملاحظه می‌کنیم که از بین این نمونه‌ها، نمونه SG-CP ۸۲۵ با داشتن بیشترین درصد فاز ۲۲۲۳ و کمترین درصد فاز ناخالصی نسبت به دیگر نمونه‌ها از کیفیت فاز مطلوب‌تری برخوردار است. پس به طور کلی، می‌توان گفت که در نمونه‌های حالت جامد نمونه SO-CP ۸۳۰ و در نمونه‌های ساخته شده به روش



شکل ۵. تصاویر SEM از دو نمونه ساخته شده به روش سل ژل، ۸۲۵ SG-CP (بالا) و ۸۳۰ SG-SPS (پایین) در دو مقیاس ۵ و ۱۰ $m\mu$ با ترکیب $\text{Bi}_{1/8}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+x}$.



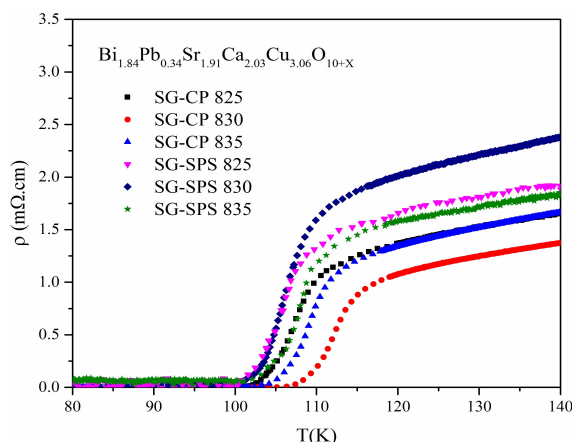
شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌های حالت جامد $\text{Bi}_{1/8}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+x}$.

نمونه‌های ساخته شده به روش سل ژل، چه برای نمونه‌های تولید شده در فرایند پرس سرد (CP) و چه برای نمونه‌های تولید شده در فرایند SPS، نسبت به روش حالت جامد بیشتر است. طبق نتایج به دست آمده در این بخش می‌توان گفت که نمونه‌های ساخته شده به روش سل ژل، به خصوص نمونه ۸۲۵ SG-CP از خواص میکروساختاری مناسب‌تری نسبت به دیگر نمونه‌ها برخوردار هستند.

۵. مقاومت ویژه الکتریکی

در شکل ۶ و ۷ به ترتیب نمودار تغییرات مقاومت ویژه

می‌تواند روی میزان چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها تأثیر گذار باشد. در شکل‌های ۴ و ۵ پیداست که میزان جهت‌گیری نسبی دانه‌ها در نمونه‌های سل ژل و حالت جامد SPS شده، به ترتیب نمونه ۸۳۰ SG-SPS و ۸۳۵ SO-SPS نسبت به نمونه‌های تولید شده در فرایند CP، به صورت نامنظم و کاتوره‌ای است که این عامل نیز می‌تواند روی میزان چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها تأثیر گذار باشد. با بررسی بیشتر در این تصاویر، مشاهده می‌کنیم که میزان تخلخل و تراکم حفره‌ها در همه نمونه‌ها به جز نمونه ۸۳۰ SO-CP نسبتاً بالا است. مقایسه تصاویر SEM نمونه‌ها نشان می‌دهد که میزان تراکم دانه‌های فاز ۲۲۲۳ در



شکل ۷. تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌های سل ژل $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+X}$ بر حسب دما در جریان ۱ mA.

است. همچنین در نمودار شکل ۷ مشاهده می‌کنیم که مقاومت حالت بهنجار فلزی در نمونه‌های SG-CP نسبت به نمونه‌های SG-SPS کمتر است. این نتیجه نشان می‌دهد که نمونه‌های تولید شده در فرایند پرس سرد نسبت به نمونه‌های تولید شده در فرایند SPS، از خواص الکتریکی مناسب‌تری برخوردار هستند.

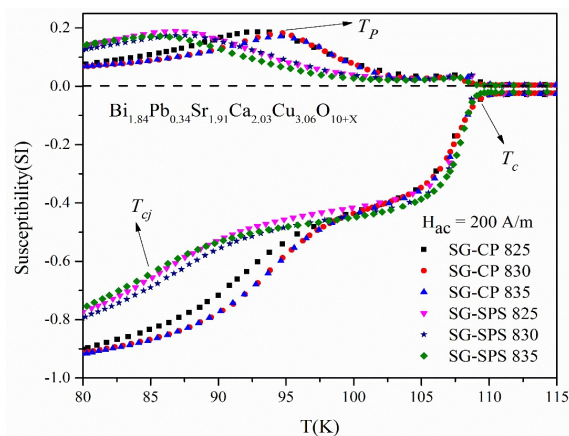
در شکل ۶ مشاهده می‌کنیم که برای نمونه $\text{SO-CP } 845$ با کاهش دما و کامل شدن گذار در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۱۱۰ کلوین، در دمای پایین‌تر از ۹۰ کلوین، مقداری مقاومت جزئی همراه با یک پله در نمودار ظاهر شده است. این رفتار می‌تواند ناشی از شکل‌گیری و وجود یک فاز غیر ابررسانا در این نمونه باشد. با توجه به این که دمای کلوخه‌سازی نزدیک به دمای نقطه ذوب نمونه است، احتمالاً به این دلیل، درصدی از نمونه ذوب شده و باعث ایجاد یک فاز عایق و غیر ابررسانا در نمونه شده است. از این رو مقداری مقاومت جزئی در نمودار ظاهر شده است. پس به طور کلی، با مشاهده دو شکل ۶ و ۷ می‌توان دید که نمونه $\text{SO-CP } 830$ در روش ساخت حالت جامد و نمونه $\text{SG-CP } 830$ در روش ساخت سل ژل، کمترین مقاومت را دارند (کمترین مقاومت در نمونه $\text{SO-CP } 830$ و نیز تقریباً در نمونه $\text{SG-CP } 825$ ، در توافق با بهینه بودن همین نمونه‌ها از نقطه نظر SEM و از نظر درصد فاز ۲۲۲۳ ارائه شده در صفحات قبل است).

الکتریکی نمونه‌های حالت جامد و سل ژل بر حسب دما در جریان ۱ mA نشان داده شده است.

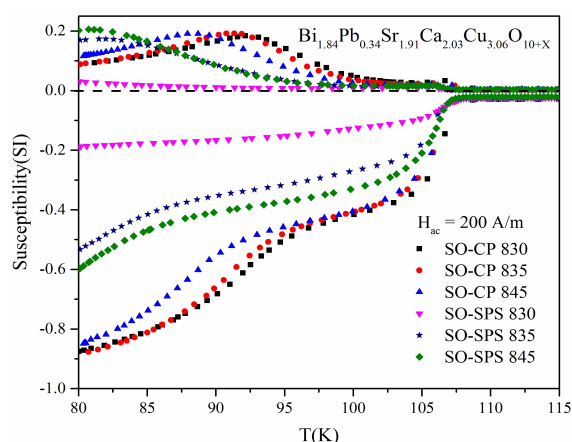
بر حسب دما در جریان ۱ mA، (اعداد نشان داده شده در شکل، بیانگر دمای کلوخه‌سازی آن نمونه است. به طور مثال 830°C دمای کلوخه‌سازی نمونه را بر حسب $^\circ\text{C}$ نشان می‌دهد.) (به توضیحات داده شده در جدول ۱ و ۲ مراجعه کنید).

گذار در نمودارهای $(\rho-T)$ ، شامل دو مرحله است. مرحله اول گذار، مربوط به افت نسبتاً تیزی در مقاومت، T_c^{onset} است که نشان دهنده گذار درون دانه‌ای است. یعنی در دمای T_c^{onset} دانه‌ها به حالت ابررسانایی رفته‌اند ولی هنوز مرز دانه‌ها در حالت بهنجار قرار دارند. مرحله دوم گذار، شامل افت تقریباً آرام در مقاومت است که در نهایت مقاومت به صفر می‌رسد ($\rho = 0$ ، T_c^{offset}). این رفتار، به وضوح در نمونه $\text{SO-SPS } 830$ در شکل ۶ دیده می‌شود. پله دوم این منحنی، می‌تواند ناشی از حضور فازهای ناخالصی و وجود اتصالات بین دانه‌ای ضعیف در نمونه باشد. در دماهای بالاتر از T_c^{onset} ، رفتار همه نمونه‌ها فلز گونه است و گذار به حالت ابررسانایی با مقاومت صفر برای همه نمونه‌ها مشاهده می‌شود.

کاهش مقاومت حالت بهنجار فلزی، در بین چند نمونه با ترکیب مشابه، یکی از نشانه‌های افزایش خلوص نمونه است. در شکل ۶ مشاهده می‌کنیم که، مقاومت حالت بهنجار فلزی در نمونه‌های SO-CP نسبت به نمونه‌های SO-SPS مقداری کمتر



شکل ۹. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات دمایی پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌های سل ژل، SG-CP و SG-SPS در میدان A/m ۲۰۰ و بسامد ۳۳۳ HZ در ترکیب $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+X}$.



شکل ۸. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات دمایی پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌های حالت جامد، SO-CP و SO-SPS در میدان A/m ۲۰۰ و بسامد ۳۳۳ HZ در ترکیب $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+X}$.

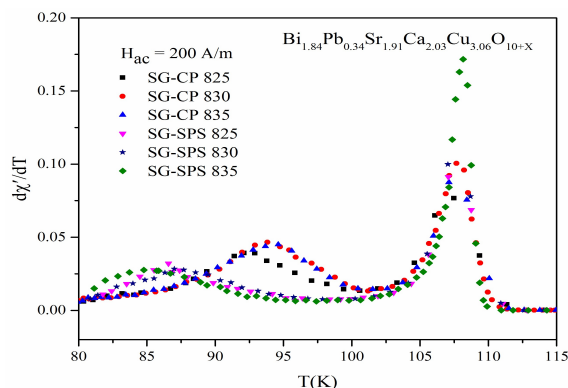
۶. پذیرفتاری مغناطیسی ac

پذیرفتاری مغناطیسی، معیاری از میزان مغناطیدگی ماده و پاسخ آن به میدان مغناطیسی خارجی است. در شکل‌های ۸ و ۹ تغییرات دمایی مؤلفه حقیقی و موهومی پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها در میدان A/m ۲۰۰ و بسامد ۳۳۳ HZ نشان داده شده است. از روی این منحنی‌ها پیداست که مؤلفه حقیقی پذیرفتاری بر حسب دما، شامل گذار دو مرحله‌ای است. مرحله اول گذار، مربوط به افت نسبتاً تیزی در قسمت حقیقی پذیرفتاری (T_c^{onset}) است که نشان دهنده گذار درون دانه‌ای است. در دماهای پایین‌تر، گذار آهسته ثانویه‌ای در مؤلفه حقیقی ظاهر شده است که نشان دهنده گذار بین دانه‌ای (T_{cj}) است. همان طور که مشاهده می‌کنیم دمای شروع گذار به حالت ابررسانایی (T_c^{onset}) برای این نمونه‌ها در هر روش ساخت، تقریباً یکسان است و مؤلفه حقیقی پذیرفتاری، شامل گذار دو مرحله‌ای است. در هر دو شکل ملاحظه می‌کنیم که گذار بین دانه‌ای، T_{cj} برای نمونه‌های آماده شده توسط پرس سرد گذار تیزتری بوده و گذار به حالت ابررسانایی سریع‌تر اتفاق افتاده است. اما برای نمونه‌های آماده شده با استفاده از فرایند SPS این گذار پهن‌تر شده است؛ به طوری که در شکل ۸، برای نمونه SO-SPS ۸۳۰

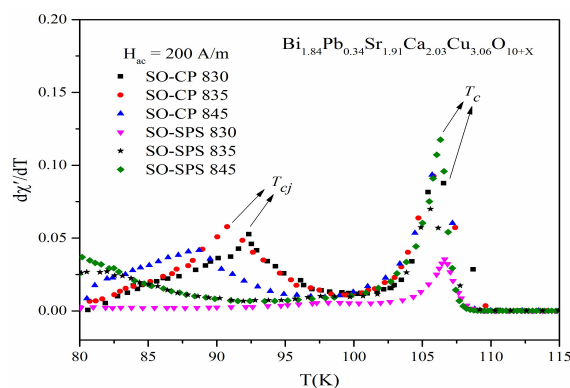
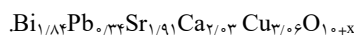
به دلیل کم بودن درصد فاز ابررسانایی، این گذار به شدت پهن شده است.

در قسمت برآمدگی یا موهومی پذیرفتاری و در دمای T_p ، قله‌ای در نمودار ظاهر شده که این نشان دهنده شروع نفوذ شار مغناطیسی به داخل ناحیه بین دانه‌ای است. در نوک قله و در دمای T_p شار کاملاً در نواحی بین دانه‌ای نفوذ کرده است. هر چه قله ظاهر شده در قسمت موهومی پهن‌تر باشد، نشان دهنده وجود اتصالات ضعیف بین دانه‌ای، اتلاف انرژی و کم بودن انرژی میخکوبی شار در نمونه است. با مقایسه سطح زیر قله مربوط به اتلاف بین دانه‌ای، (T_p) برای این نمونه‌ها مشاهده می‌کنیم که میزان اتلاف بین دانه‌ای برای نمونه‌های آماده شده توسط پرس سرد نسبت به نمونه‌های SPS شده، کمتر است که این نشان دهنده بیشتر بودن انرژی میخکوبی شار در نمونه‌های پرس سرد است.

مطابق شکل ۸ برای نمونه‌های SO-CP ملاحظه می‌کنیم که با افزایش دمای کلوخه‌سازی از حد ۸۳۰ تا ۸۴۵ °C، میزان جابه‌جایی قله قسمت موهومی به سمت دماهای پایین افزایش یافته در حالی که این رفتار برای نمونه‌های SPS شده (SO-SPS) تقریباً برعکس است. در شکل ۹ و برای نمونه‌های



شکل ۱۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار مشتق دمایی χ' بر حسب دما برای نمونه‌های سل ژل، SG-CP و SG-SPS در میدان $H_{ac} = 200 \text{ A/m}$ و بسامد ۳۳۳ HZ در ترکیب



شکل ۱۰. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار مشتق دمایی χ' بر حسب دما برای نمونه‌های حالت جامد، SO-CP و SO-SPS در میدان $H_{ac} = 200 \text{ A/m}$ و بسامد ۳۳۳ HZ در ترکیب



جدول ۷. دمای گذار درون دانه‌ای و بین دانه‌ای برای نمونه‌های حالت جامد، SO-CP و SO-SPS در میدان 200 A/m و بسامد ۳۳۳ HZ با

ترکیب استوکیومتری $\text{Bi}_{1/84}\text{Pb}_{0/34}\text{Sr}_{1/91}\text{Ca}_{2/03}\text{Cu}_{3/06}\text{O}_{10+X}$

کد نمونه	T_c (K)	T_{cj} (K)	$T_c - T_{cj}$ (K)
SO-CP ۸۳۰	۱۰۶٫۵۶	۹۲٫۳۶	۱۴٫۲۰
SO-CP ۸۳۵	۱۰۵٫۸۷	۹۰٫۷۴	۱۵٫۱۳
SO-CP ۸۴۵	۱۰۵٫۶۶	۸۸٫۶۳	۱۷٫۰۳
SO-SPS ۸۳۰	۱۰۶٫۶۵	—	—
SO-SPS ۸۳۵	۱۰۵٫۵۹	۸۱٫۴۵	۲۴٫۱۴
SO-SPS ۸۴۵	۱۰۶٫۳۱	۸۰٫۱۲	۲۶٫۱۹

دو قله در این منحنی‌ها ظاهر شده‌اند. قله ظاهر شده در دمای بالاتر، دمای گذار درون دانه‌ای (T_c) و قله ظاهر شده در دمای پایین‌تر، دمای گذار مرزدانه‌ای (T_{cj}) را مشخص می‌کند. طبق این نمودارها، مقادیر T_c و T_{cj} برای این نمونه‌ها محاسبه شد و نتایج حاصل از آن در جدول ۷ و ۸ خلاصه شده است.

نتایج جدول ۷ نشان می‌دهد که با افزایش دمای کلوخه‌سازی از حد 83°C تا 85°C ، دمای گذار درون دانه‌ای (T_c) و دمای گذار بین دانه‌ای (T_{cj}) برای نمونه‌های SO-CP کاهش یافته است. برای مقایسه بهتر، مشاهده می‌کنیم که اختلاف دمای گذار در نمونه SO-CP ۸۴۵ نسبت به دیگر نمونه‌ها افزایش یافته است. این رفتار نشان می‌دهد که با

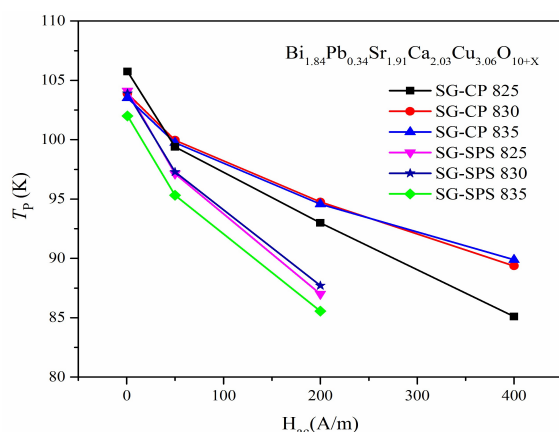
SG-CP ملاحظه می‌کنیم که با افزایش دمای کلوخه‌سازی از حد 82°C تا 83°C ، میزان جابه‌جایی قله قسمت موهومی به سمت دماهای پایین و پهنای سطح زیر قله‌ها کاهش یافته است. این رفتار برای نمونه‌های SG-SPS نیز تقریباً مشابه است.

با استفاده از مشتق مؤلفه حقیقی پذیرفتاری، $d\chi'/dT$ می‌توان اطلاعات با ارزشی را در مورد خواص بین دانه‌ای نمونه‌ها به دست آورد. برای به دست آوردن دمای گذار درون دانه‌ای (T_c) و بین دانه‌ای (T_{cj})، نمودار مشتق دمایی χ' بر حسب T ، در میدان $H_{ac} = 200 \text{ A/m}$ ، برای همه نمونه‌ها رسم، و در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌کنیم گذارهای دو مرحله‌ای، شامل گذار درون دانه‌ای و گذار مرزدانه‌ای به صورت

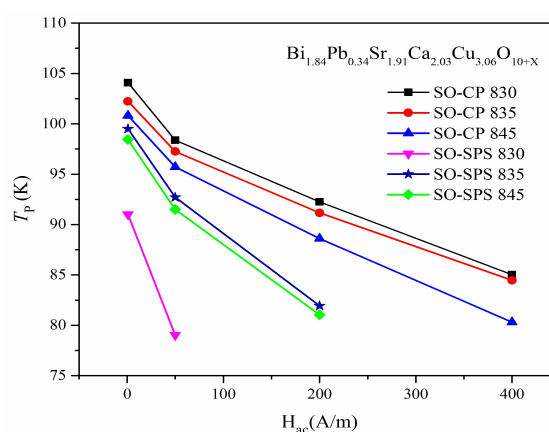
جدول ۸. دمای گذار درون دانه‌ای و بین دانه‌ای برای نمونه‌های سل ژل، SG-CP و SG-SPS در میدان ۲۰۰ A/m و بسامد ۳۳۳ Hz با ترکیب

استوکیومتری $\text{Bi}_{1/8}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+x}$.

کد نمونه	T_c (K)	T_{cj} (K)	$T_c - T_{cj}$ (K)
SG-CP ۸۲۵	۱۰۷٫۵۴	۹۲٫۵۶	۱۴٫۹۸
SG-CP ۸۳۰	۱۰۷٫۷۲	۹۳٫۸۸	۱۳٫۸۴
SG-CP ۸۳۵	۱۰۸٫۵۲	۹۴٫۷۱	۱۳٫۸۱
SG-SPS ۸۲۵	۱۰۸٫۶۴	۸۷٫۲۳	۲۱٫۴۱
SG-SPS ۸۳۰	۱۰۸٫۷۵	۸۷٫۵۹	۲۱٫۱۶
SG-SPS ۸۳۵	۱۰۸٫۱۲	۸۴٫۸۲	۲۳٫۳



شکل ۱۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات دمای قله T_p بر حسب دامنه میدان H_{ac} برای نمونه‌های سل ژل SG-CP و SG-SPS در ترکیب $\text{Bi}_{1/8}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+x}$.



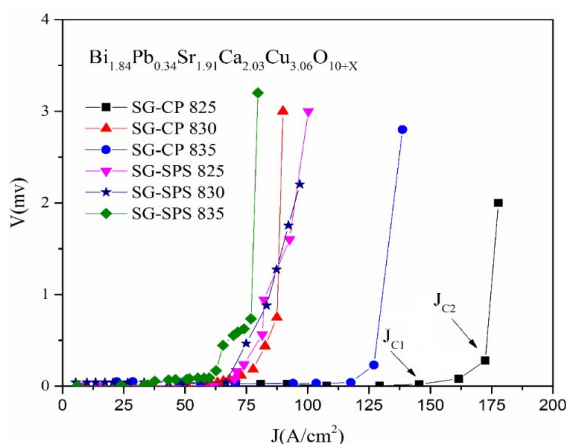
شکل ۱۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات دمای قله T_p بر حسب دامنه میدان H_{ac} برای نمونه‌های حالت جامد SO-CP و SO-SPS در ترکیب $\text{Bi}_{1/8}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+x}$.

نمونه‌های SG-SPS کمی متفاوت است. پیداست که با افزایش دمای کلوخه‌سازی تا حد ۸۳۰°C دمای گذار دانه‌ای و بین دانه‌ای به میزان اندکی افزایش یافته است ولی با افزایش بیشتر دمای کلوخه‌سازی و برای نمونه SG-SPS ۸۳۵، دمای گذار در T_c و T_{cj} کاهش پیدا کرده است. میزان این کاهش دما برای دمای گذار بین دانه‌ای قابل توجه است. به طور کلی مطابق با جدول ۷ و ۸ می‌توان گفت: نمونه SO-CP ۸۳۰ در روش حالت جامد و نمونه SG-CP ۸۳۵ در روش سل ژل جزو بهترین نمونه‌ها هستند.

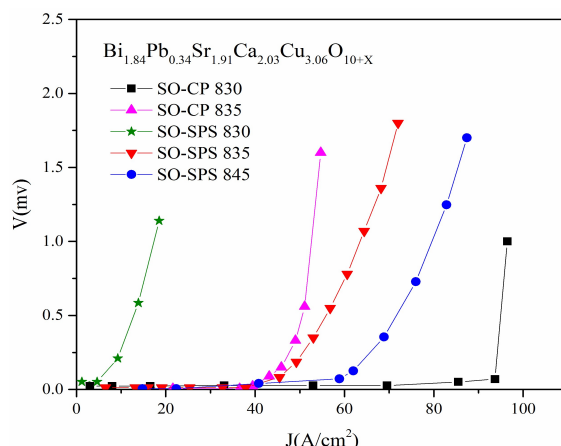
برای مقایسه میزان جابه‌جایی دمای T_p با افزایش میدان و در نتیجه نیروی میخکوبی شار بین دانه‌ای، در نمونه‌های مختلف، نمودار T_p بر حسب میدان اعمالی (H_{ac}) رسم و در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است. در شکل ۱۲ مشاهده می‌کنیم که مقادیر T_p در میدان‌های مختلف، برای نمونه‌های آماده شده

افزایش دمای کلوخه‌سازی، اتصالات و در هم تنیدگی بین دانه‌ای در نمونه‌ها تضعیف شده است. اما این رفتار برای نمونه‌های SO-SPS کاملاً متفاوت است. پیداست که با افزایش دمای کلوخه‌سازی تا حد ۸۳۵°C ، دمای گذار بین دانه‌ای افزایش یافته است ولی با افزایش بیشتر دمای کلوخه‌سازی برای نمونه SO-SPS ۸۴۵، دمای گذار بین دانه‌ای، T_{cj} کاهش پیدا کرده است.

نتایج جدول ۸ نشان می‌دهد که با افزایش دمای کلوخه‌سازی از حد ۸۲۵ تا ۸۳۵°C دمای گذار درون دانه‌ای (T_c) و دمای گذار بین دانه‌ای (T_{cj}) برای نمونه‌های SG-CP افزایش یافته است. برای مقایسه بهتر، مشاهده می‌کنیم که اختلاف دمای گذار برای نمونه SG-CP ۸۳۵ نسبت به دیگر نمونه‌ها کمتر است. این رفتار بیان می‌کند که با افزایش دمای کلوخه‌سازی تا حد ۸۳۵°C در هم تنیدگی بین دانه‌ای در نمونه‌ها بهبود یافته است. اما این رفتار برای



شکل ۱۵. چگالی جریان بر حسب ولتاژ (V-I) برای نمونه‌های سلسل ژل، SG-CP و SG-SPS در ترکیب $\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+x}$ $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}$.



شکل ۱۴. چگالی جریان بر حسب ولتاژ (V-I) برای نمونه‌های حالت جامد، SO-CP و SO-SPS در ترکیب $\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+x}$ $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}$.

مشاهده نمی‌شود، اما در نمونه ۸۳۵ SG-SPS مراکز میخکوبی شار و اتصالات بین دانه‌ای در نمونه نسبت به دو نمونه دیگر ضعیف‌تر شده است. به طور کلی با مشاهده دو شکل ۱۲ و ۱۳ می‌توان گفت: نمونه ۸۳۰ SO-CP در روش حالت جامد و نمونه ۸۳۰ SG-CP و ۸۳۵ SG-CP در روش سل ژل با داشتن کمترین میزان جابه‌جایی دمای T_p با افزایش میدان، جزو بهترین نمونه‌ها هستند.

۷. چگالی جریان بحرانی (J_c)

در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ منحنی تغییرات ولتاژ بر حسب جریان عبوری، (V-I) برای نمونه‌های حالت جامد و سل ژل نشان داده شده است. برای تعیین این کمیت، منحنی مشخصه (V-I) به روش چهار میله‌ای و در دمای نیتروژن مایع (۷۷ K) اندازه‌گیری شد. به منظور اندازه‌گیری تغییرات ولتاژ بر حسب جریان عبوری، نمونه در داخل ازت مایع قرار گرفته و در این دما ثابت می‌شود. سپس جریان از صفر به تدریج شروع به افزایش می‌کند. پس از هر بار افزایش جریان، ولتاژ خوانده می‌شود تغییر ناچیز ولتاژ در دماهای پایین مشخص‌کننده جریان بحرانی بین دانه‌ای (J_{c1}) است که توسط اتصالات ضعیف محدود می‌شود. اما با ادامه افزایش جریان عبوری از نمونه،

توسط پرس سرد، SO-CP نسبت به نمونه‌های SPS شده (SO-SPS) بیشتر است. مطابق این شکل برای نمونه‌های تولید شده در پرس سرد با افزایش دمای کلوخه‌سازی از حد ۸۳۰ تا ۸۴۵°C دمای T_p کاهش یافته است. همچنین با افزایش میدان اعمالی، میزان جابه‌جایی T_p به سمت دماهای پایین، در همه نمونه‌ها افزایش یافته است.

در شکل ۱۳ نیز مشاهده می‌کنیم که مقادیر T_p در میدان‌های مختلف، برای نمونه‌های تولید شده در پرس سرد، SG-CP نسبت به نمونه‌های SPS شده (SG-SPS) در دماهای بالاتری قرار دارد. برای نمونه‌های پرس سرد با افزایش دمای کلوخه‌سازی از حد ۸۲۵ تا ۸۳۵°C دمای T_p به ازای میدان ۸ A/m به میزان اندکی کاهش یافته ولی با افزایش بیشتر میدان، میزان جابه‌جایی دمای T_p به سمت دماهای پایین، کاهش یافته است. در نمونه ۸۳۵ SG-CP ملاحظه می‌کنیم که با افزایش میدان، میزان جابه‌جایی T_p به سمت دماهای پایین، کاهش یافته است. این رفتار نشان می‌دهد که با افزایش دمای کلوخه‌سازی، مراکز میخکوبی شار و اتصالات بین دانه‌ای در نمونه‌ها بهبود یافته است؛ در حالی که این رفتار برای نمونه‌های SG-SPS تقریباً برعکس است. در این نمونه‌ها با افزایش دمای کلوخه‌سازی تا حد ۸۳۰°C تغییرات محسوسی در دمای T_p

جدول ۹. نتایج حاصل از تحلیل پراش پرتو X نمونه‌های SO-CP ۸۳۰ و SG-CP ۸۲۵ با ترکیب $\text{Bi}_{1/8}\text{Pb}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{Ca}_{1/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{1+x}$

نمونه	%۲۲۲۳	%۲۲۱۲	%۲۲۰۱	%SrCO _۳	%CaCO _۳	%Ca,PbO _۲	%Sr _۲ CuO _۳
SO-CP ۸۳۰	۵۷٫۳۶	۳۷٫۴۸	-	-	۲٫۸۵	۲٫۳۰	-
SG-CP ۸۲۵	۷۰٫۹۵	۲۲٫۷۶	۱٫۹۰	-	۱٫۹۷	۲٫۴۰	-

ولتاژ به طور ناگهانی به مقدار قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌کند و نمونه دارای مقاومت می‌شود. تغییر ناگهانی ولتاژ مشخص کننده چگالی جریان بحرانی درون دانه‌ای (J_{c2}) است که در این حالت نمونه از حالت ابررسانایی خارج شده است. در این منحنی‌ها چگالی جریان بحرانی بین دانه‌ای، J_{c1} و درون دانه‌ای، J_{c2} به خوبی قابل مشاهده است.

طبق نمودار شکل ۱۴، چگالی جریان بحرانی برای نمونه‌های حالت جامد به صورت زیر است:

$$J_c(\text{SO-SPS } ۸۴۵) > J_c(\text{SO-CP } ۸۳۵) > J_c(\text{SO-CP } ۸۳۰) \\ J_c(\text{SO-SPS } ۸۳۵) > J_c(\text{SO-SPS } ۸۳۰) > J_c(\text{SO-CP } ۸۲۵)$$

رفتار چگالی جریان بحرانی در روابط ۴ و ۵، با در نظر گرفتن نتایج حاصل از تحلیل پراش پرتو X و میزان درصد فاز ۲۲۲۳ و ۲۲۰۱ موجود در نمونه‌ها، همخوانی دارد (جدول ۵). چگالی جریان بحرانی برای نمونه SO-CP ۸۴۵ چندین مرتبه اندازه‌گیری شد اما نتیجه قابل قبولی به همراه نداشت.

طبق نمودار شکل ۱۵، چگالی جریان بحرانی برای نمونه‌های سل ژل به صورت زیر است:

$$J_c(\text{SG-CP } ۸۳۰) > J_c(\text{SG-CP } ۸۳۵) > J_c(\text{SG-CP } ۸۲۵) \\ J_c(\text{SG-SPS } ۸۳۵) > J_c(\text{SG-SPS } ۸۳۰) \cong J_c(\text{SG-SPS } ۸۲۵)$$

روابط (۶ و ۷)، با در نظر گرفتن نتایج حاصل از تحلیل پراش پرتو X و میزان درصد فاز ۲۲۲۳ موجود در نمونه‌ها، همخوانی دارد (جدول ۶). به طور کلی می‌توان گفت: نمونه SO-CP ۸۳۰ و SG-CP ۸۲۵ بیشترین J_c را دارند.

۱.۷. مقایسه اندازه‌گیری‌های نمونه‌های بهینه ساخته شده به

روش سل ژل و حالت جامد در فرایند پرس سرد (CP)

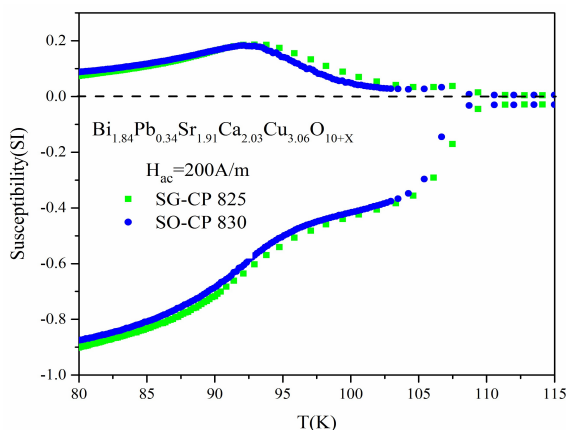
در بخش‌های قبل توضیحاتی در رابطه با تحلیل پراش پرتو X نمونه‌های حالت جامد و سل ژل به صورت جداگانه ارائه شد.

در این قسمت به منظور مقایسه و بررسی تفاوت‌های ایجاد شده در این دو روش ساخت، به بررسی داده‌های حاصل از تحلیل پراش پرتو X بهترین نمونه از نمونه‌های این دو گروه روش ساخت، در روش پرس سرد می‌پردازیم.

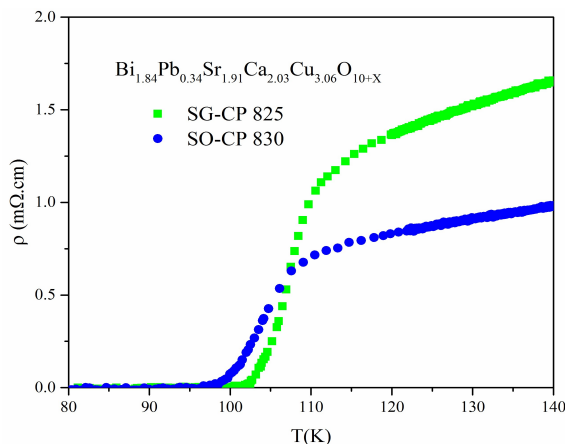
جدول ۹ نتایج حاصل از تحلیل پراش پرتو X نمونه‌های SO-CP ۸۳۰ و SG-CP ۸۲۵ را نشان می‌دهد. مطابق جدول مشاهده می‌کنیم که فاز غالب در هر دو نمونه فاز ۲۲۲۳ است و نمونه SG-CP ۸۲۵ از درصد فاز ۲۲۲۳ بیشتر و میزان درصد فاز ناخالصی کمتری نسبت به نمونه SO-CP ۸۳۰ برخوردار است. در جدول مشاهده می‌کنیم که در هر دو نمونه فازهای ناخالصی SrCO_3 و Sr_2CuO_3 که در دیگر نمونه‌ها تشکیل شده بود (جدول ۵ و ۶) در این نمونه‌ها تشکیل نشده است.

نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی DC نمونه‌های SO-CP ۸۳۰ و SG-CP ۸۲۵ نسبت به دما در شکل ۱۶ نشان داده شده است.

در نمودار بالا ملاحظه می‌کنیم که پهنای گذار برای نمونه SG-CP ۸۲۵ نسبت به نمونه SO-CP ۸۳۰ کمتر است. از آنجا که تیزتر بودن منحنی گذار در این نمودارها یکی از نشانه‌های تشکیل فاز ارجح نمونه است، لذا این نتیجه می‌تواند دال بر این باشد که نمونه SG-CP ۸۲۵ از درصد فاز ۲۲۲۳ بیشتر و اتصالات بین دانه‌ای بهتری نسبت به نمونه SO-CP ۸۳۰ برخوردار است. این نتیجه با داده‌های حاصل از تحلیل پراش پرتو X نیز مطابقت دارد (جدول ۷). تفاوت دیگری که در رفتار مقاومت الکتریکی این دو نمونه مشاهده می‌کنیم، تفاوت در مقدار مقاومت حالت بهنجار فلزی این دو نمونه است؛ به طوری که کمتر بودن مقدار مقاومت حالت بهنجار در نمونه SO-CP ۸۳۰ نسبت به نمونه SG-CP ۸۲۵ نشان دهنده این است که این نمونه در دماهای بالاتر از دمای گذار، خواص



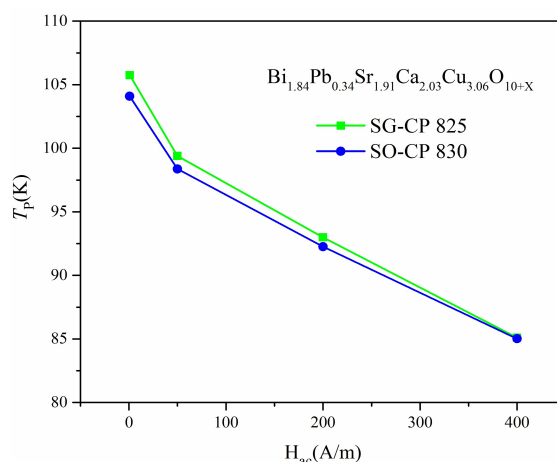
شکل ۱۷. تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی نمونه ۸۲۵ SG-CP و ۸۳۰ SO-CP بر حسب دما در میدان ۲۰۰ A/m و بسامد ۳۳۳ Hz برای ترکیب $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+X}$.



شکل ۱۶. تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی نمونه ۸۲۵ SG-CP و ۸۳۰ SO-CP بر حسب دما در جریان ۱ mA برای ترکیب $\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+X}$ $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}$.

و (۱۱) و مطابق با نتایج به دست آمده در جدول ۷ و ۸، مشخص می‌شود که T_c و T_{cj} برای نمونه ۸۲۵ SG-CP کمی بیشتر از نمونه ۸۳۰ SO-CP است. برای مقایسه بیشتر، نمودار تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی این دو نمونه بر حسب دما در میدان ۲۰۰ A/m و بسامد ۳۳۳ Hz رسم و در شکل ۱۷ نشان داده شده است. همچنین برای مقایسه بیشتر میزان نیروی میخکوبی شار در این نمونه‌ها، نمودار دمای قله T_p بر حسب دامنه میدان H_{ac} برای این دو نمونه رسم و در شکل ۱۸ نشان داده شده است.

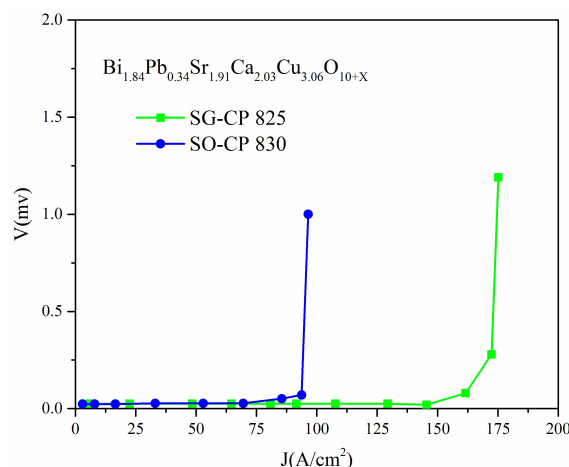
در قسمت حقیقی پذیرفتاری نمودار شکل ۱۷، χ' مشاهده می‌کنیم که پهنای گذار برای هر دو نمونه تقریباً یکسان است. می‌توان گفت، این رفتار دلالت بر این دارد که اتصالات بین دانه‌ای در این دو نمونه تقریباً یکسان است. در قسمت موهومی پذیرفتاری، χ'' نیز تفاوت چندان زیادی به چشم نمی‌خورد. طبق این نمودار پیداست که دمای قله T_p ظاهر شده در قسمت موهومی نمونه‌های سل ژل و حالت جامد، به ترتیب نمونه ۸۲۵ SG-CP و ۸۳۰ SO-CP در دمای تقریباً یکسانی نسبت به هم اتفاق افتاده است. این نتیجه نیز نشان می‌دهد که نیروی میخکوبی شار در این دو نمونه تقریباً به یک میزان است. در شکل ۱۸ تغییرات اندکی را در نمودار $(H_{ac}-T_p)$ این دو



شکل ۱۸. تغییرات دمای قله T_p بر حسب دامنه میدان H_{ac} برای نمونه ۸۲۵ SG-CP و ۸۳۰ SO-CP — ترکیب $\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+X}$ $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}$.

الکتریکی و رسانایی بهتری را از خود نشان می‌دهد. همچنین تفاوت دیگر، در میزان دماهای T_c^{onset} و T_c^{offset} این دو نمونه به چشم می‌خورد. مطابق شکل پیداست که میزان این دو دما در نمونه ساخته شده به روش سل ژل کمی بیشتر از نمونه ساخته شده به روش حالت جامد است.

با مقایسه دمای گذار درون دانه‌ای و بین دانه‌ای از روی مشتق حقیقی قسمت پذیرفتاری برای نمونه‌های فوق (شکل ۱۰



شکل ۱۹. مقایسه نمودار چگالی جریان بر حسب ولتاژ (V-J) برای دو نمونه SG-CP ۸۲۵ و SO-CP ۸۳۰ در ترکیب $\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+x}$ $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+x}$.

جامد باعث شده که فاز ۲۲۲۳ در نمونه SG-CP۸۲۵ بیشتر و کامل تر انجام پذیرد.

در نهایت طبق نتایج به دست آمده و مقایسه آزمایش ها و تحلیل های مختلف انجام گرفته بر روی نمونه ها به خصوص تحلیلی چگالی جریان بحرانی می توان گفت که استفاده از روش سل ژل نسبت حالت جامد جهت ساخت ابررساناهای BSCCO مناسب تر به نظر می رسد.

۲.۷. مقایسه اندازه گیری های نمونه های بهینه ساخته شده

به روش سل ژل و حالت جامد در فرایند (SPS) Spark Plasma Sintering

در قسمت آخر این مقاله به بررسی و مقایسه بهترین نمونه از نمونه های سل ژل و حالت جامد تولید شده در فرایند SPS، به ترتیب نمونه های SG-SPS ۸۳۰ و SO-SPS ۸۳۵ می پردازیم.

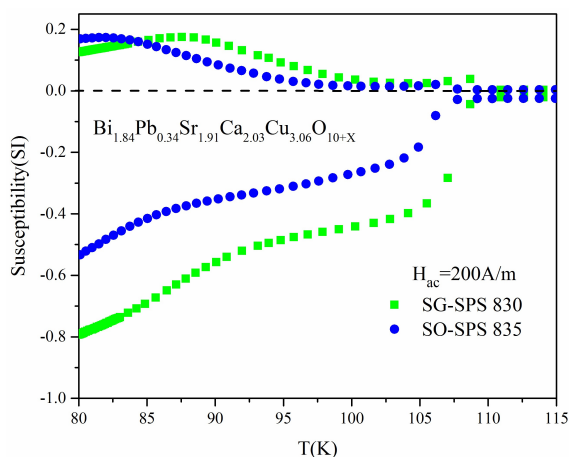
نمودار تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی برای دو نمونه ۸۳۰ SG-SPS و ۸۳۵ SO-SPS در شکل ۲۰ نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می کنیم که تغییرات قابل ملاحظه ای در رفتار مقاومت این دو نمونه وجود ندارد و فقط تفاوت اندکی در مقدار مقاومت حالت بهنجار فلزی این دو نمونه وجود دارد. شکل ۲۱ نمودار تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی را بر حسب دما و جدول ۱۰ دمای گذار درون دانه ای و بین دانه ای را برای

نمونه مشاهده می کنیم. تنها تفاوتی که در این نمودار مشاهده می کنیم در این است که، دمای T_p در میدان های کوچک تر از 400 A/m برای نمونه SG-CP۸۲۵ به میزان کمی بزرگ تر از T_p مربوط به نمونه SO-CP۸۳۰ است. بنابراین انرژی میخکوبی شار در این دو نمونه تفاوت چندانی نداشته و هر دو نمونه از میخکوبی شار تقریباً یکسانی برخوردارند.

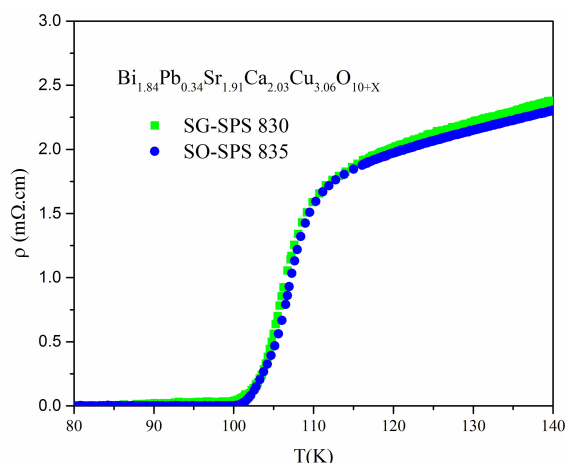
شکل ۱۹ نمودار چگالی جریان بر حسب ولتاژ را برای نمونه های SG-CP۸۲۵ و SO-CP ۸۳۰ نشان می دهد. در این شکل به خوبی مشاهده می کنیم که میزان چگالی جریان بحرانی برای نمونه ساخته شده به روش سل ژل، SG-CP۸۲۵ به میزان قابل توجهی (تقریباً دو برابر) بیشتر از چگالی جریان بحرانی مربوط به نمونه ساخته شده به روش حالت جامد، SO-CP ۸۳۰ است. با توجه به این که در ابررساناهای BSCCO فاز ۲۲۲۳ آن از چگالی جریان بحرانی بیشتری برخوردار است، بنابراین از جمله دلایلی که برای بیشتر بودن میزان چگالی جریان در نمونه SG-CP۸۲۵ نسبت به نمونه SO-CP۸۳۰ می-

توان در نظر گرفت، احتمالاً شامل موارد زیر است:

- ۱) همگنی بیشتر پودرها در روش سل ژل نسبت به حالت جامد باعث شده که فاز ۲۲۲۳ در نمونه SG-CP۸۲۵ نسبت به نمونه SO-CP ۸۳۰ به صورت یکنواخت تر و همگن تری رشد کند.
- ۲) ریزتر بودن اندازه ذرات در روش سل ژل نسبت به حالت



شکل ۲۱. تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی نمونه $\text{SG-SPS } 830$ و $\text{SO-SPS } 835$ بر حسب دما در میدان 200 A/m و بسامد 333 Hz برای ترکیب $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+X}$.



شکل ۲۰. تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی نمونه $\text{SG-SPS } 830$ و $\text{SO-SPS } 835$ بر حسب دما در جریان 1 mA برای ترکیب $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+X}$.

جدول ۱۰. دمای گذار درون دانه‌ای و بین دانه‌ای برای دو نمونه $\text{SG-SPS } 830$ و $\text{SO-SPS } 835$ در میدان 200 A/m و بسامد 333 Hz برای ترکیب $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+X}$.

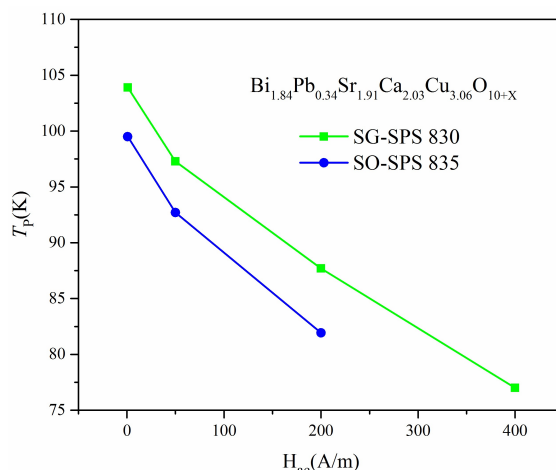
کد نمونه	T_c (K)	T_{cj} (K)	$T_c - T_{cj}$ (K)
$\text{SG-SPS } 830$	۱۰۸٫۷۵	۸۷٫۵۹	۲۱٫۱۶
$\text{SO-SPS } 835$	۱۰۵٫۵۹	۸۱٫۴۵	۲۴٫۱۴

حسب دامنه میدان H_{ac} برای این دو نمونه رسم، و در شکل ۲۲ نشان داده شده است. مطابق این نمودار مشاهده می‌کنیم که دمای قله T_p در یک میدان مشخص برای نمونه $\text{SG-SPS } 830$ در دمای بالاتری نسبت به نمونه $\text{SO-SPS } 835$ قرار دارد. همچنین مشاهده می‌کنیم که با افزایش میدان، H_{ac} میزان جابه‌جایی دمای قله T_p به سمت دماهای پایین در هر دو نمونه افزایش یافته است.

۸. نتیجه‌گیری

در این مقاله تأثیر فرایند ساخت بر روی خواص الکتریکی و ابررسانایی نمونه‌های حجمی BSCCO مورد بررسی قرار گرفته است. در این راستا ضمن استفاده از دو روش سل ژل و حالت جامد جهت ساخت نمونه‌ها، در مرحله فشرده‌سازی و تولید قرص، از دو روش متفاوت (CP) پرس سرد و

دو نمونه $\text{SG-SPS } 830$ و $\text{SO-SPS } 835$ در میدان 200 A/m و بسامد 333 Hz نشان می‌دهند. در شکل ۲۱ مشاهده می‌کنیم که دمای شروع گذار به حالت ابررسانایی و دمای گذار بین دانه‌ای در نمونه $\text{SG-SPS } 830$ در دمای بالاتری نسبت به نمونه $\text{SO-SPS } 835$ اتفاق افتاده است. تیزتر بودن گذار در قسمت حقیقی پذیرفتاری نمونه $\text{SG-SPS } 830$ نسبت به نمونه $\text{SO-SPS } 835$ نشان دهنده این است که در نمونه $\text{SG-SPS } 830$ حجم بیشتری از ماده در حالت ابررسانایی قرار گرفته است. در قسمت موهومی پذیرفتاری مشاهده می‌کنیم که دمای قله T_p در نمونه $\text{SG-SPS } 830$ نسبت به نمونه $\text{SO-SPS } 835$ در دمای بالاتری قرار گرفته است. این نتیجه نشان می‌دهد که میزان نیروی میخکوبی شار در نمونه سل ژل SPS شده نسبت به نمونه حالت جامد SPS شده بیشتر است. برای مقایسه بیشتر میزان نیروی میخکوبی شار در این نمونه‌ها، نمودار دمای قله T_p بر



شکل ۲۲. تغییرات دمای قله T_p بر حسب دامنه میدان H_{ac} برای دو نمونه 830° SG-SPS و 835° SO-SPS در ترکیب $\text{Cu}_{7/8}\text{O}_{10+x}$.
 $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+x}$

که میزان این تخلخل و درصد حفره‌ها برای نمونه‌های SPS شده کمی بیشتر است.

۳- در نمودارهای مقاومت ویژه الکتریکی مشاهده شد که مقاومت حالت بهنجار فلزی در نمونه‌های پرس سرد نسبت به نمونه‌های SPS شده کمتر است.

۴- در نمودارهای پذیرفتاری مغناطیسی، در قسمت حقیقی پذیرفتاری مشاهده شد که گذار بین دانه‌ای (T_{cj}) برای نمونه‌های آماده شده توسط پرس سرد گذار تیزتری داشته و گذار به حالت ابررسانایی سریع‌تر اتفاق افتاده است اما برای نمونه‌های آماده شده با استفاده از فرایند SPS این گذار پهن‌تر شده است. در قسمت موهومی پذیرفتاری با مقایسه سطح زیر قله مربوط به اتلاف بین دانه‌ای (T_p) برای همه نمونه‌ها مشاهده شد که میزان اتلاف بین دانه‌ای برای نمونه‌های آماده شده توسط پرس سرد نسبت به نمونه‌های SPS شده کمتر است. که این نشان‌دهنده بیشتر بودن انرژی میخکوبی شار در نمونه‌های پرس سرد است.

۵- اندازه‌گیری چگالی جریان بحرانی نشان داد که J_c در نمونه‌های پرس سرد، نسبت به نمونه‌های SPS شده به میزان قابل توجهی بیشتر است. مقایسه میزان چگالی جریان بحرانی بهترین نمونه‌های روش سل ژل و حالت جامد نشان داد که J_c برای نمونه ساخته شده به روش سل ژل، به میزان قابل توجهی

(SPS) Spark Plasma Sintering استفاده شده است. هدف از انجام این کار، بررسی امکان بهبود خواص ابررسانایی نمونه‌ها، همراه با کاهش مدت زمان تکلیس و کلوخه‌سازی بوده است. پس از آن، نمونه‌ها در دماهای متفاوت تحت عملیات کلوخه‌سازی قرار گرفتند. بررسی‌های مختلف انجام گرفته بر روی نمونه‌ها نشان می‌دهد که:

۱- نتایج حاصل از تحلیل پراش پرتو X نشان می‌دهد که درصد فاز 2223 در نمونه‌های تولید شده در فرایند SPS نسبت به نمونه‌های تولید شده در فرایند CP کمتر است (در این مورد می‌توان گفت که احتمالاً همگن نبودن فازهای شکل گرفته پس از فرایند SPS (فاز مایع)، سبب شکل‌گیری فاز 2223 به صورت نامناسب در مرحله کلوخه‌سازی شده و بنابراین درصد فاز 2223 در نمونه‌های SPS شده نسبت به نمونه‌های CP کمتر است).

۲- در تصاویر SEM نمونه‌ها مشاهده شد که دانه‌های ورقه‌ای شکل 2223 برای نمونه‌های ساخته شده به روش سل ژل نسبت به نمونه‌های ساخته شده به روش حالت جامد بسیار بزرگ‌تر است. میزان جهت‌گیری نسبی دانه‌ها در نمونه‌های سل ژل و حالت جامد SPS شده نسبت به نمونه‌های تولید شده در فرایند پرس سرد به صورت نامنظم و کاتوره‌ای است. همچنین در تصاویر SEM مشاهده شد که میزان تخلخل و درصد حفره‌ها برای هر دو گروه نمونه‌های CP و SPS نسبتاً بالا بوده

CP و چه برای نمونه‌های تولید شده در فرایند SPS، تقریباً در تمام اندازه‌گیری‌ها برتری روش سل ژل نسبت به حالت جامد قابل مشاهده بود. همچنین برتری روش سل ژل CP بر روش سل ژل SPS دیده می‌شد.

(تقریباً دو برابر) بیشتر از چگالی جریان بحرانی مربوط به نمونه ساخته شده به روش حالت جامد است.

نتیجه کلی و نهایی این که مقایسه نمونه‌ها بین دو روش سل ژل و حالت جامد، چه برای نمونه‌های تولید شده در فرایند

مراجع

- Journal of Applied Physics* **47** (2008) 4505.
14. A Aftabi and M Mozaffari, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **28** (2015) 2343.
15. M Anis-ur-Rehman and M Mubeen, *Synthetic Metals* **162** (2012) 1774.
16. E Guilmeau, B Andrzejewski, and G Desgardin, *Physica C: Superconductivity* **377** (2002) 312.
17. H Salamati and P Kameli, *Physica C: Superconductivity* **403** (2004) 60.
18. M Arshad and A Qureshi, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **83** (2006) 415.
19. V Garnier, I Monot, and G Desgardin, *Superconductor Science and Technology* **13** (2000) 602.
20. P Kameli, H Salamati, and M Eslami, *Solid state communications* **137** (2006) 30.
21. E Govea-Alcaide, J Pérez-Fernández, I Machado, and R Jardim, *Physica B: Condensed Matter* **455** (2014) 35.
22. R Orru, R Licheri, A M Locci, A Cincotti, and G Cao, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **63** (2009) 127.
23. U Anselmi-Tamburini, J Garay, and Z Munir, *Materials Science and Engineering: A*, **407** (2005) 24.
24. C Wang, L Cheng, and Z Zhao, *Computational materials science* **49** (2010) 351.
25. G R Rao, U Varadaraju, S Venkadesan, and S Mannan, *Journal of Solid State Chemistry* **126** (1996) 55.
26. A Tampieri, G Calestani, G Celotti, R Masini, and S Lesca, *Physica C: Superconductivity* **306** (1998) 21.
1. K Hayashi, *Sei Technical Review* **91** (2020) 68.
2. W Pi, Y Ou, Y Ma, B Tian, Q Shi, Y Wang, and J Dong, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **31** (2021).
3. R Sekhar Dondapati and S Thadela, *Emerging Nanotechnologies for Renewable Energy* (2021) 369.
4. H Bai, M D Bird, L D Coole, I R Dixon, K L Kim, D C Larbalestier, W S Marshall, U P Trociewitz, H W Weijers, D V Abraimov, and G S Boebinger, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **30** (2020) 4300405.
5. M D Bown, J Jiang, C Tarantini, D Abraimov, G Bradford, J Jaroszynski, E E Hellstrom, and D C Larbalestier, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **29** (2019) 6400504.
6. J Jiang, G Bradford, S Imam Hossain, et. al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **29** (2019) 6400405.
7. M Shalaby, H Hashem, T Hammad, L Wahab, K Marzouk, and S Soltan, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* **9** (2016) 345.
8. S Halim, A K Saleh, H Azhan, S Mohamed, K Khalid, and J Suradi, *Journal of materials science* **35** (2000) 3046.
9. N Hamid and R Abd-Shukor, *Journal of materials science* **35**(2000) 2329.
10. M Z Shoushtari and S M Ghahfarokhi, *Journal of superconductivity and novel magnetism* **24** (2011) 1505.
11. W Zhu and P S Nicholson, *Applied physics letters* **61** (1992) 719.
12. V Rouessac, J Wang, J Provost, and G Desgardin, *Journal of materials science* **31** (1996) 3387.
13. I Abdolhosseini, P Kameli, and H Salamati, *Japanese*