

مطالعه ابررسانای  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  ساخته شده به روش

## سل-ژل

سیدابراهیم موسوی قهفرخی\*، فاطمه جولا، منصور فرید

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۰۹ ویرایش نهایی: ۱۳۹۵/۰۸/۰۹ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۱۵

## چکیده

ابررسانای سرامیکی  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  آرایش یافته با Cd به روش سل-ژل ساخته شد. برای تهیه نمونه‌ها، مقدار آرایش کادمیوم از  $x=0-0.2$  و زمان‌های پخت ۳۲، ۴۸، ۵۶ و ۶۴ ساعت انتخاب شدند. برای یافتن دمای شروع واکنش مواد اولیه از ژل خشک شده آنالیز TGA گرفته شد. ریخت‌شناسی و ریزساختار نمونه‌ها توسط XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از XRD نشان داد که بیشترین درصد فاز Bi-۲۲۲۳، برای نمونه با مقدار آرایش تا  $x=0.2$  می‌باشد. چگالی جریان بحرانی و دمای بحرانی نمونه‌ها با استفاده از روش چهارمیله‌ای اندازه‌گیری شد که نتایج حاصل از آن‌ها نشان می‌دهد که در زمان پخت ۴۸ ساعت، نمونه با مقدار آرایش  $x=0.2$  دارای بیشترین چگالی جریان بحرانی و دمای بحرانی می‌باشد.

کلیدواژگان: ابررسانای  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ، سل-ژل، کادمیوم، چگالی جریان بحرانی، دمای بحرانی

## مقدمه

همکاران در سال ۱۹۸۸ ساخته شد و دمای بحرانی آن حدود  $110\text{ K}$  بود. ابررسانای  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  دسته‌ای از ابررساناهای مس‌دار است که دارای سه فاز پایدار با  $n=1, 2, 3$  می‌باشند و معمولاً به‌طور اختصار با عنوان فازهای ۲۲۰۱، ۲۲۱۲ و ۲۲۲۳ برچسب‌گذاری می‌شوند. از بین این سه فاز، فاز ۲۲۲۳ به‌خاطر دمای گذار بحرانی ( $T_c$ ) بالا بیشتر مورد توجه است. شبکه بلوری هر سه فاز ابررسانای پایه بیسموت به‌شکل اورتورومبیک می‌باشد. این ترکیبات ساختاری لایه‌ای دارند که به‌طور طرح‌واره شامل بلوک‌های مخزن بار، صفحات دوتایی  $\text{BiO}$ ، صفحات رسانای متشکل از یک، دو یا سه صفحه  $\text{CuO}_2$  هستند به‌طوری‌که صفحات  $\text{SrO}$ ، پایداری ساختار را فراهم می‌کنند [۲]. آنچه این فازها را از هم متمایز می‌کند، اندازه پارامتر c

ابررسانایی در یک ماده توسط دو معیار تعریف می‌شود. اولین معیار، داشتن مقاومت ویژه الکتریکی dc صفر در زیر دمای بحرانی ابررسانایی ( $T_c$ ) است. دومین معیار این است که ماده در زیر  $T_c$  یک دیامغناطیس کامل است، بدین معنی که پذیرفتاری مغناطیسی ماده ابررسانا،  $\chi=-1$  است. داشتن مقدار  $\chi=-1$  نیز به این معنی است که شار مغناطیسی نمی‌تواند در ابررسانا نفوذ کند. ابررساناها به دو دسته ابررساناهای دمای بالا و ابررساناهای دمای پایین دسته‌بندی می‌شوند. از طرفی ابررساناها با توجه به رفتار مغناطیسی به دو دسته ابررساناهای نوع ۱ و نوع ۲ تفکیک می‌شوند. تمام ابررساناهای دمای بالا از ابررساناهای نوع ۲ هستند [۱]. ابررسانایی در سیستم  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  (BSCCO) اولین بار توسط میدا و

\*نویسنده مسئول: musavi\_brahim@yahoo.co.uk

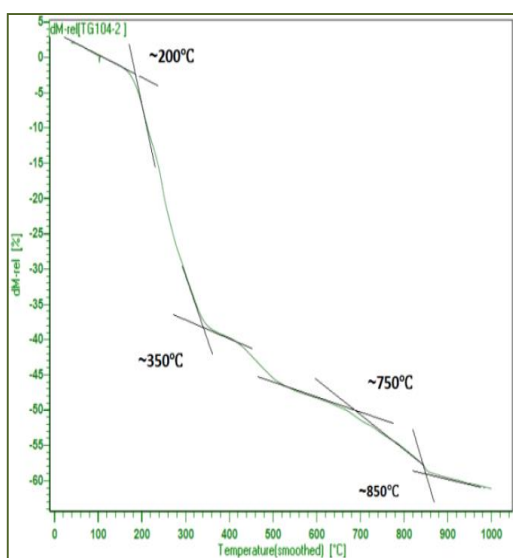
(۹۹/۵٪) حل شده و سپس هیدرواکسید آمونیوم (۰/۲۸) به نیترات استرانسیوم ۰/۵ آب، استات کلسیوم ۱ آب، استات مس ۱ آب و استات کادمیوم ۲ آب اضافه شد. سپس استات سرب ۳ آب در مقداری از آب یون زدایی شده اضافه شد. برای حل شدن محلول‌ها با یکدیگر ابتدا مواد حل شده در هیدرواکسید آمونیوم به صورت قطره قطره به بشر حاوی اسید استیک اضافه گردید و در این مدت رسوب سفید رنگی حاصل شد. این رسوب با گذشت زمان حل شده و محلول شفاف به دست آمد. سپس به محلول شفاف به دست آمده، محلول حاوی استات سرب و آب اضافه گردید و محلول حاصل برای مدت ۳ ساعت روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد. برای تنظیم pH، به محلول هیدرواکسید آمونیوم اضافه شد تا pH به ۵/۵ برسد. بعد از تنظیم pH، محلول در دمایی بین ۶۰ تا ۷۰°C حرارت‌دهی شد تا ابتدا به سل تبدیل شود و پس از گذشت حدود یک روز سل تبدیل به ژلی شفاف شد. بعد از این مرحله، ژل تولید شده را در آن با دمایی ۱۱۰°C قرار داده تا خشک شود. پس از آسیای ژل خشک شده جهت حذف آب، آمونیاک و گروه‌های نیترات باقی مانده، در دمایی ۲۵۰°C و برای مدت زمان ۵ ساعت در کوره حرارت‌دهی شد. پس از مرحله حذف نوبت به مرحله تکلیس رسید. اهمیت این مرحله به این دلیل می‌باشد که کربن موجود در نمونه به صورت گاز  $\text{CO}_2$  از آن خارج می‌شود. زیرا باقی ماندن کربن در ترکیب عامل مخربی در ساختار ابررساناها است و باعث به وجود آمدن فازهای ناخالص در ترکیب می‌گردد. در مرحله تکلیس، چهار موضوع از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند. این چهار مورد عبارتند از: آهنگ گرم کردن، بیشینه دمایی گرمادهی، مدت زمانی که در این دما، نمونه نگه داشته می‌شود و آهنگ خنک کردن نمونه. هر یک از این موارد تأثیر زیادی روی

در شبکه اورتورومبیک است که به ترتیب افزایش  $T_c$  دارای مقادیر ۲۴/۶۰، ۳۰/۷۰ و ۳۸/۱۰ آنگسترم می‌باشد. افزایش پارامتر c مربوط به تفاوت تعداد لایه‌های Ca و  $\text{CuO}_2$  است که با افزایش دمای گذار همراه می‌باشد. ساخت اکسیدهای پایه بیسموت به خصوص فاز ۲۲۲۳ به صورت تک فاز بسیار مشکل است و معمولاً فازهای با دمای بحرانی پایین‌تر هم‌زمان تشکیل می‌شوند [۳-۵]. برای استفاده از ابررساناها در زمینه‌های کاربردی نیازمند بالا بردن چگالی جریان و دمای بحرانی این مواد هستیم. روش‌های متفاوتی برای افزایش مقدار فاز ۲۲۲۳ با توجه به کاربردهای وسیع و دمای گذار بالای آن نسبت به دیگر فازهای این سیستم صورت گرفته است. از جمله این روش‌ها، عملیات حرارتی زمان طولانی [۶]، تغییر دمای کلوخه‌سازی [۷]، نوع و مقدار آرایش [۸ و ۹] و روش‌های ساخت گزارش شده است [۱۰ و ۱۱]. در این مقاله، تأثیر آرایش کادمیوم و روش ساخت بر چگالی جریان بحرانی، دمای بحرانی، ساختار و ریخت‌شناسی نمونه‌ها بررسی گردیده است.

### شرح آزمایش و اندازه‌گیری‌ها

برای تهیه ترکیب  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{O}_{10}$  با مقادیر ۰/۲۰ و ۰/۱۰، ۰/۰۶، ۰/۰۴، ۰/۰۳، ۰/۰۲، ۰/۰۱،  $x=0.00$ ، از مواد اولیه شامل نیترات بیسموت ۵ آب  $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ، استات سرب ۳ آب  $(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات استرانسیوم ۰/۵ آب  $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$ ، استات کادمیوم ۲ آب  $(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ، استات کلسیوم ۱ آب  $(\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$  و استات مس ۱ آب  $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$  استفاده شد. مقادیر مورد نیاز از پودرهای اولیه با استفاده از یک ترازوی دیجیتالی با دقت  $10^{-4}g$  با نسبت‌های وزنی مناسب توزین گردید. ابتدا نیترات بیسموت ۵ آب در مقداری از اسید استیک

با آهنگ گرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در هوا گرفته شد (شکل ۱). آنالیز جرم‌سنجی گرمایی شامل متعادل کننده گرمایی، کوره قابل برنامه‌دهی و یک کامپیوتر برای ثبت و کنترل فرآیند می‌باشد. TGA، جرم نمونه را به‌عنوان تابعی از دمای نمونه اندازه‌گیری می‌کند. تغییرات جرم برحسب دما در منحنی TGA به‌شکل یک منحنی پله‌ای است که اطلاعات مفیدی راجع به تغییر فاز و فرآیندهای شیمیایی از قبیل واکنش‌های اکسیداسیون، کاهش، تجزیه، تبخیر و تصعید را عرضه می‌دارد [۱۲].



شکل ۱. منحنی TGA از نمونه با مقدار کادمیوم  $x=0.1$ .

شکل ۱، منحنی TGA نمونه با مقدار کادمیوم  $x=0.1$  را نشان می‌دهد. مرحله اول افت شدیدی را در محدوده دمایی ۲۰۰ تا  $350^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. کاهش جرم در این مرحله را می‌توان به حذف آب، اسید و هیدرواکسید آمونیم نسبت داد. مرحله دوم در محدوده دمایی ۳۵۰ تا  $750^{\circ}\text{C}$  اتفاق می‌افتد که می‌تواند به‌علت حذف گروه‌های استات و نترات باشد. همچنین در این مرحله کربنات‌ها به‌طور کامل تجزیه می‌شوند. مرحله سوم آهسته‌تر از مراحل قبل است و در محدوده دمایی ۷۵۰ تا  $850^{\circ}\text{C}$  می‌باشد که در آن فاز ابررسانایی شروع به

خواص ابررسانایی دارند. اهمیت این موارد به حدی است که در صورت انتخاب نامناسب هر یک از آنها، ممکن است فاز ابررسانایی تشکیل نشود. گرمادهی نمونه در مرحله تکلیس از اهمیت به‌سزایی برخوردار می‌باشد. انتخاب دمای تکلیس باید در حدی باشد که مواد به‌طور جزئی ذوب شده و با هم واکنش دهند. پودر به‌دست آمده را در بوتله قرار داده و عمل تکلیس در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  با آهنگ  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  برای مدت زمان ۱۲ ساعت انجام شد. پودرهای تکلیس شده، به‌منظور همگن‌تر شدن به مدت ۱ ساعت آسیا و سپس با پرس کردن و اعمال فشاری برابر  $447\text{ MPa}$  میله‌هایی با طول  $2.4\text{ mm}$  و سطح مقطع  $7 \times 2\text{ (mm)}^2$  ساخته شدند. پرس کردن علاوه بر این که باعث بهبود نظم در نمونه و دانه‌بندی ترکیب می‌شود، می‌تواند خواص الکتریکی و مغناطیسی نمونه‌ها را نیز به‌راحتی اندازه‌گیری نمود. برای تهیه ابررسانای  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{O}_{10}$  با مقادیر ۰/۲۰ و ۰/۱۰،  $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06$ ، یک نمونه میله‌ای آماده شد و در دمای حدود  $845^{\circ}\text{C}$  برای زمان‌های پخت ۳۲، ۴۸، ۵۶ و ۶۴ ساعت درون کوره حرارت‌دهی شدند. برای اندازه‌گیری دمای بحرانی و چگالی جریان بحرانی از روش چهارمیله‌ای استفاده شد [۲]. برای نمونه  $x=0.1$ ، آنالیز حرارتی TGA انجام شد. الگوهای پراش XRD با دیفراکتومتر PW1840 ساخت شرکت فیلیپس با آند مسی و همچنین تصاویر SEM جهت بررسی ریزساختار ابررسانای  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{O}_{10}$  توسط دستگاه SEM مدل S-4160 ساخت شرکت هیتاچی، تصاویری از نمونه‌ها تهیه گردید.

## نتایج و بحث

برای تخمین دمای شروع واکنش مواد اولیه نمونه‌ها از ژل خشک نمونه خالص  $x=0.1$  آنالیز حرارتی TGA

$$\text{Bi} - 2223(\%) = \frac{\sum I(\text{Bi} - 2223)}{A} \times 100$$

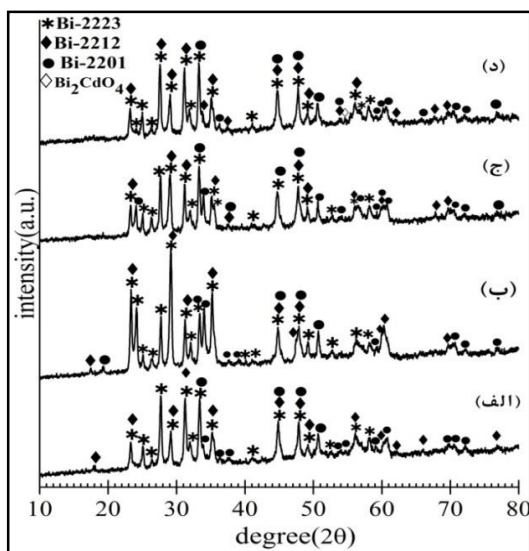
$$\text{Bi} - 2212(\%) = \frac{\sum I(\text{Bi} - 2212)}{A} \times 100$$

$$\text{Bi} - 2201(\%) = \frac{\sum I(\text{Bi} - 2201)}{A} \times 100$$

با این فرض که

$$A = \sum I(\text{Bi} - 2223) + \sum I(\text{Bi} - 2212) + \sum I(\text{Bi} - 2201) + \sum I(\text{Bi}_2\text{CdO}_4)$$

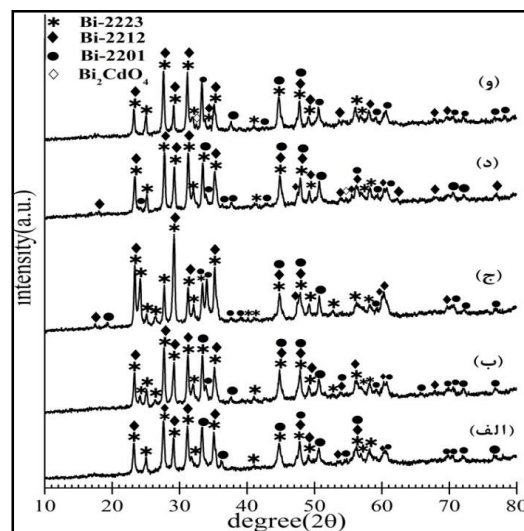
در اینجا،  $I$  شدت قله‌های فاز مورد نظر می‌باشد. نتایج حاصل از اندازگیری‌های فازهای موجود نمونه‌های شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. در جدول ۱ حروف الف، ب، ج، د و ه به ترتیب مربوط به نمونه‌های با مقادیر آلایش کادمیوم ۰٫۰، ۰٫۱، ۰٫۲، ۰٫۴، ۰٫۶ و ۰٫۸ و همچنین در جدول ۲ حروف الف، ب، ج و د به ترتیب مربوط به نمونه‌های با زمان‌های پخت ۳۲، ۴۸، ۵۶ و ۶۴ ساعت می‌باشند.



شکل ۳. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌هایی با مقدار کادمیوم  $x=0.2$  و زمان پخت الف) ۳۲ ساعت، ب) ۴۸ ساعت، ج) ۵۶ ساعت و د) ۶۴ ساعت.

تشکیل شدن می‌کند. به این صورت که فاز  $T_c$  پایین به عنوان محصول اصلی در  $800^\circ\text{C}$  تشکیل می‌شود و پس از این دما تا هنگامی که دما به حوالی  $845^\circ\text{C}$  می‌رسد فاز  $T_c$  پایین به فاز  $T_c$  بالا تبدیل می‌شود. با توجه به منحنی TGA دمای پخت نمونه‌ها حدود  $845^\circ\text{C}$  انتخاب گردید [۱۵-۱۳].

در مطالعه الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده، میزان آلایش کادمیوم و مدت زمان پخت مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۲ الگوی پراش نمونه‌های تهیه شده با مقادیر کادمیوم ۰٫۱، ۰٫۲، ۰٫۴ و ۰٫۸، در زمان پخت ۴۸ ساعت را نشان می‌دهد.

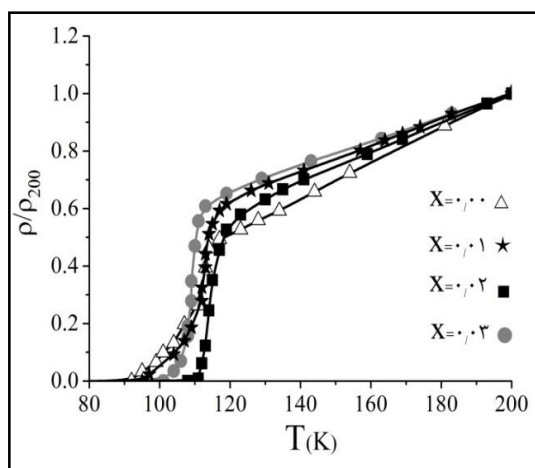


شکل ۲. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌هایی با مقدار کادمیوم الف)  $x=0.0$ ، ب)  $x=0.1$ ، ج)  $x=0.2$ ، د)  $x=0.4$  و و)  $x=0.8$  با زمان پخت ۴۸ ساعت.

همچنین الگوهای پراش نمونه‌های با میزان آلایش در شکل ۳ آورده شده است. با استفاده از الگوهای پراش شکل‌های ۲ و ۳ درصد فازهای موجود در هر نمونه با رابطه‌های ۱ برآورد گردید [۱۲].

$$\text{Bi}_2\text{CdO}_4(\%) = \frac{\sum I(\text{Bi}_2\text{CdO}_4)}{A} \times 100 \quad ۱$$

کادمیوم  $x=0.0, 0.01, 0.02, 0.03$  در زمان پخت ۴۸ و همچنین نمونه‌های آلیش داده شده با مقدار آلیش کادمیوم  $x=0.02$  در زمان‌های پخت ۳۲، ۴۸، ۵۶ و ۶۴ ساعت در دمای ازت مایع به روش چهارمیله‌ای اندازه‌گیری گردید. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری‌ها به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است.



شکل ۴: نمودار  $\rho - T$  بهنجارشده نمونه‌های با مقادیر مختلف کادمیوم در زمان پخت ۴۸ ساعت.

مطابق شکل ۶ تغییرات نمودار  $\rho/\rho_{200} - T$  طی دو مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله اول افت نسبتاً تیزی در نمودار مشاهده می‌شود که به گذار درون دانه‌ای نسبت داده می‌شود و دمایی که در آن گذار درون دانه‌ای رخ می‌دهد، دمای بحرانی آغازین ( $T_C^{onset}$ ) نامیده می‌شود. در مرحله دوم افت نسبتاً آرامی در مقاومت ویژه مشاهده می‌شود و در این حالت با جفت‌شدگی کامل دانه‌ها گذار بین دانه‌ای رخ می‌دهد به طوری که کل سیستم در حالت ابررسانایی قرار می‌گیرد. دمایی که در آن جفت‌شدگی کامل دانه‌ها رخ می‌دهد، دمای بحرانی نهایی ( $T_C^{offset}$ ) نامیده می‌شود [۱۶].

جدول ۱. درصد فازهای موجود در نمونه‌های با زمان پخت ۴۸ ساعت.

نمونه	الف	ب	ج	د	و
مقدار کادمیوم	۰/۰۰	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۱۰
Bi-۲۲۲۳	۵۰	۵۵	۵۸	۴۹	۴۸
Bi-۲۲۱۲	۲۵	۲۲	۲۲	۲۹	۲۵
Bi-۲۲۰۱	۲۵	۲۳	۲۰	۲۱	۲۵
Bi <sub>2</sub> CdO <sub>4</sub>	۰	۰	۰	۱	۲

جدول ۲. درصد فازهای موجود در نمونه‌های با مقدار کادمیوم  $x=0.02$

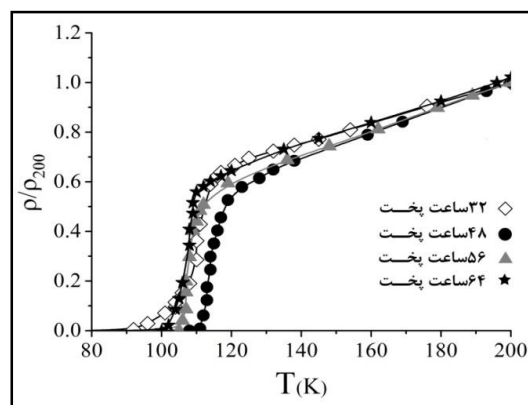
نمونه	الف	ب	ج	د
زمان پخت	۳۲	۴۸	۵۶	۶۴
Bi-۲۲۲۳	۵۸	۵۸	۵۷	۵۷
Bi-۲۲۱۲	۱۵	۲۲	۱۸	۲۵
Bi-۲۲۰۱	۲۷	۲۰	۲۵	۱۸
Bi <sub>2</sub> CdO <sub>4</sub>	۰	۰	۰	۰

از جدول ۱ به خوبی مشاهده می‌شود که بیشترین درصد فاز Bi-۲۲۲۳ مربوط به نمونه با مقدار کادمیوم  $x=0.02$  (نمونه ج) می‌باشد. اگر مقدار کادمیوم بیشتر یا کمتر از  $x=0.02$  باشد، درصد فاز Bi-۲۲۲۳ از مقدار ۵۸٪ (نمونه ج) کاهش می‌یابد. بنابراین به نظر می‌رسد که کادمیوم در اینجا نقش پایدارسازی فاز را داشته است. همچنین در تمام جدول‌ها مشاهده می‌شود که درصد فاز غالب مربوط به فاز Bi-۲۲۲۳ می‌باشد [۱۰]. از جدول ۲ به خوبی مشاهده می‌شود که با افزایش زمان پخت درصد فاز Bi-۲۲۲۳، تقریباً ثابت مانده است. نمودارهای مقاومت ویژه برحسب دما  $\rho - T$  نمونه‌های آلیش داده شده با ترکیب  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  با مقادیر آلیش

جدول ۴. دمای بحرانی  $T_c^{\text{onset}}$  و  $T_c^{\text{offset}}$  نمونه‌های تهیه شده با مقدار کادمیوم  $x = 0.2$  در زمان‌های پخت مختلف.

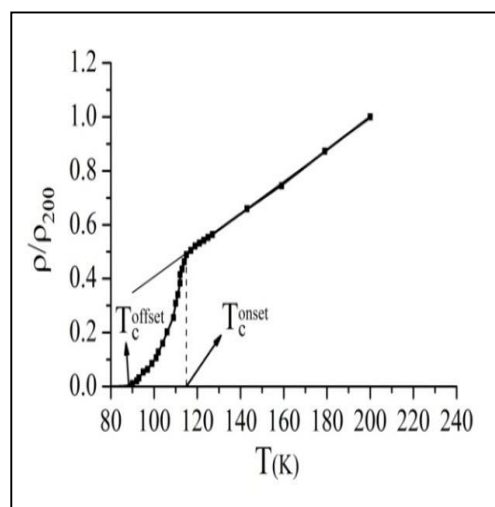
X	۰٫۰	۰٫۱	۰٫۲	۰٫۳	۰٫۴	۰٫۱۰	۰٫۲۰
$T_c^{\text{offset}}$ (K)	۹۳	۱۰۱	۱۰۸	۹۵	۹۲	<۷۷	<۷۷
$T_c^{\text{onset}}$ (K)	۱۱۷	۱۱۶	۱۲۲	۱۲۵	۱۲۳	<۷۷	<۷۷

با توجه به جدول‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود که دمای بحرانی نمونه‌های با میزان آلایش  $0.10$  و  $0.20$  در زمان پخت ۴۸ ساعت و همچنین نمونه با میزان آلایش  $0.20$  و زمان پخت ۵۶ ساعت دارای دمای بحرانی زیر  $77\text{ K}$  می‌باشند. با افزایش بیشتر مقدار کادمیوم  $x > 0.2$ ، برای تمام زمان‌های پخت، دمای بحرانی ( $T_c^{\text{offset}}$ ) نمونه‌ها کاهش یافته است. علت کاهش دمای بحرانی، افزایش فازهای ثانویه از قبیل  $\text{Bi}-2212$  و  $\text{Bi}-2201$  می‌باشد. چون این فازها از دمای بحرانی کمی برخوردار هستند، باعث کاهش دمای بحرانی کل نمونه می‌شوند [۱۷]. بررسی‌ها نشان می‌دهند که بیشترین دمای بحرانی مربوط به نمونه‌ای با مقدار آلایش کادمیوم  $x = 0.2$  می‌باشد که با نتایج کارهای پیشین هم‌خوانی دارد [۱۷]. نتایج نشان می‌دهد که نمونه با میزان آلایش  $x = 0.2$  و زمان پخت ۴۸ ساعت، بیشترین دمای بحرانی ( $T_c^{\text{offset}} = 108\text{ K}$ ) را نسبت به فاصله سایر نمونه‌های تهیه شده دارد. چون شعاع اتمی  $\text{Ca}^{2+}$  ( $1.12\text{ \AA}$ ) بزرگتر از  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0.97\text{ \AA}$ ) است، برای مقادیر بیشتر از  $x > 0.2$  به نظر می‌رسد که با افزایش رشد فازهای دیگر رشد دانه‌ها متوقف می‌شود و اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابند. همچنین یون‌های  $\text{Cd}$ ، ممکن است به مرزدانه‌ها رانده شوند که باعث می‌شود تا پیوندهای ضعیف تشکیل شوند و منجر به کاهش تدریجی  $T_{C(R=0)}$  شوند [۱۸]. چگالی جریان بحرانی یکی از پارامترهای مهم ابررسانایی است. مقدار چگالی جریان بحرانی به عوامل متعددی مانند شدت میدان



شکل ۵. نمودار  $\rho - T$  بهنجار شده نمونه‌های با مقدار کادمیوم  $x = 0.2$  در زمان‌های پخت مختلف.

دمای بحرانی  $T_c^{\text{onset}}$  و  $T_c^{\text{offset}}$  نمونه‌های تهیه شده با استفاده از نمودارهای  $\rho - T$  محاسبه و نتایج حاصل از آن‌ها در جدول‌های ۳ و ۴ آورده شده است.

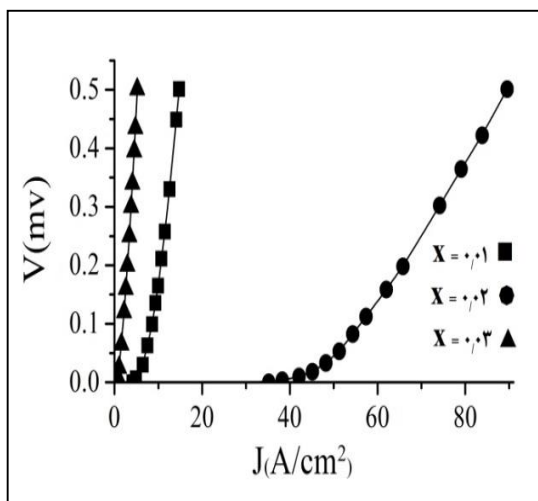


شکل ۶. نمودار  $\rho - T$  بهنجار شده نمونه با مقدار کادمیوم  $x = 0.0$  با زمان پخت ۳۲ ساعت.

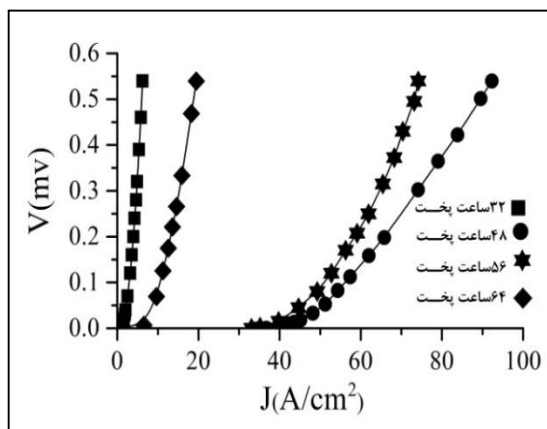
جدول ۳. دمای بحرانی  $T_c^{\text{onset}}$  و  $T_c^{\text{offset}}$  نمونه‌های تهیه شده با مقادیر متفاوت کادمیوم در زمان پخت ۴۸ ساعت.

زمان پخت (h)	۳۲	۴۸	۵۶	۶۴
$T_c^{\text{offset}}$ (K)	۹۱	۱۰۸	۱۰۵	۱۰۰
$T_c^{\text{onset}}$ (K)	۱۱۷	۱۲۲	۱۲۰	۱۲۰

و  $x = 0.01, 0.02$  در زمان پخت ۴۸ ساعت در شکل ۸ نشان داده شده است. همچنین نمودار  $V-J$  نمونه‌های با مقدار کادمیوم  $x = 0.02$  در زمان‌های پخت ۳۲، ۴۸، ۵۶ و ۶۴ ساعت در شکل ۹ نشان داده شده است.



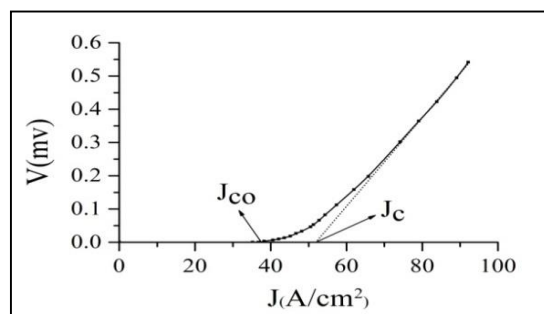
شکل ۸. نمودار  $V-J$  نمونه‌های با مقادیر کادمیوم  $x = 0.01, 0.02, 0.03$  در زمان پخت ۴۸ ساعت.



شکل ۹. نمودار  $V-J$  نمونه‌های با مقدار کادمیوم  $x = 0.02$  در زمان‌های پخت مختلف.

چگالی جریان بحرانی  $J_c$  و  $J_{co}$  نمونه‌های آلیش داده شده با ترکیب  $Bi_{1.64}Pb_{0.36}Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_{10}$  با مقادیر آلیش کادمیوم مختلف در زمان پخت ۴۸ ساعت و همچنین چگالی جریان بحرانی  $J_c$  و  $J_{co}$  نمونه با مقدار کادمیوم  $x = 0.02$  در زمان‌های پخت مختلف

مغناطیسی اعمال شده به نمونه، دما و سطح مقطع نمونه‌ها بستگی دارد از این رو برای اندازه‌گیری چگالی جریان بحرانی لازم است تا این کمیات در حین مراحل اندازه‌گیری، ثابت در نظر گرفته شوند. برای اندازه‌گیری چگالی جریان بحرانی از روش استاندارد چهارمیله‌ای با جریان الکتریکی مستقیم و در دمای ثابت و میدان مغناطیسی خارجی صفر استفاده گردید. همچنین سعی شد سطح مقطع نمونه‌ها یکسان باشد. در روش استاندارد چهارمیله‌ای به کمک اعمال جریان الکتریکی مستقیم به وسیله منبع تغذیه به دو سر انتهایی نمونه، می‌توان ولتاژ عبوری از دو سر وسط نمونه را اندازه‌گیری نمود. شکل ۷ منحنی  $V-J$  نمونه  $x = 0.02$  را نشان می‌دهد.

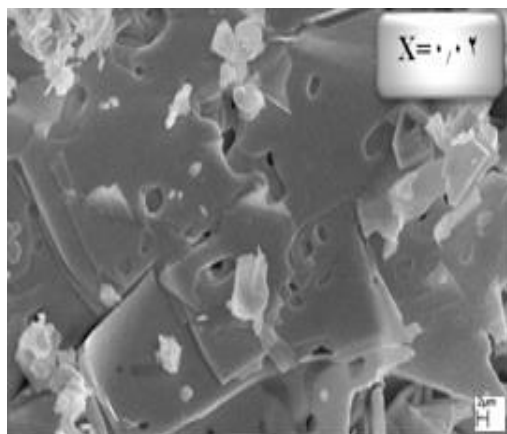
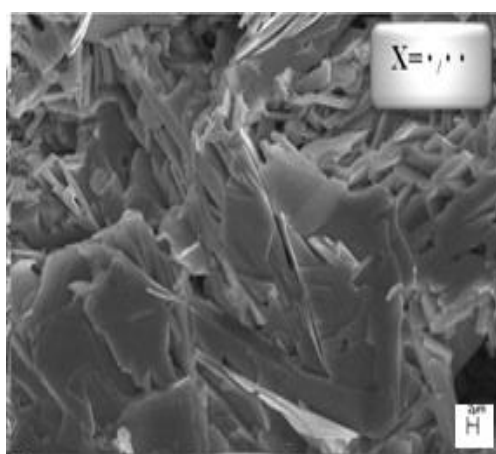


شکل ۷. نمودار  $V-J$  نمونه با مقدار کادمیوم  $x = 0.02$  و زمان پخت ۴۸ ساعت.

از شکل ۷ مشاهده می‌شود که با عبور جریان از نمونه تا قبل از جریان بحرانی، هیچ اختلاف پتانسیلی در دو سر نمونه ظاهر نمی‌شود و بنابراین مقاومت نمونه صفر است. با افزایش جریان عبوری از نمونه، در یک جریان مشخص که جریان بحرانی نامیده می‌شود، نمونه از حالت ابررسانایی خارج و وارد حالت مخلوط می‌شود ( $J_{co}$ ). در نهایت با افزایش بیشتر جریان عبوری نمونه خاصیت ابررسانایی خود را به‌طور کامل از دست داده و به حالت معمولی وارد می‌شود ( $J_c$ ). نمودارهای  $V-J$  نمونه‌های آلیش داده شده با مقادیر کادمیوم  $0.03$

آن، با افزایش زمان پخت به ۶۴ ساعت چگالی جریان بحرانی کاهش یافته است.

برای بررسی ریزساختار و ریخت‌شناسی نمونه‌های تهیه شده با مقادیر مختلف کادمیوم در زمان‌های پخت ۴۸ ساعت تصاویر SEM آن‌ها تهیه و در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر SEM شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که میکروگراف SEM برای تمام نمونه‌ها به صورت ورقه‌ای رشد کرده‌اند.



محاسبه و نتایج حاصل از آن‌ها در جدول‌های ۵ و ۶ آورده شده است.

جدول ۵. چگالی جریان بحرانی  $J_{CO}$  و  $J_C$  نمونه‌های با مقادیر متفاوت کادمیوم در زمان پخت ۴۸ ساعت.

x	۰,۰۰	۰,۰۱	۰,۰۲	۰,۰۳	۰,۰۴	۰,۱۰	۰,۲۰
$J_{CO}(A/cm^2)$	۰,۴۷	۴,۱۴	۳۶,۷۳	۰,۵۴	۰,۲۲	۰,۳۰	۰,۱۶
$J_C(A/cm^2)$	۱,۰۰	۸,۴۹	۵۲,۰۵	۳,۳۰	۱,۴۵	۱,۲۹	---

جدول ۶. چگالی جریان بحرانی  $J_{CO}$  و  $J_C$  نمونه با مقدار کادمیوم  $x=0.02$  در زمان پخت مختلف.

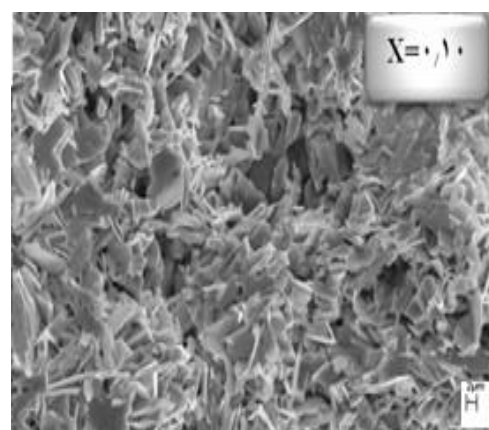
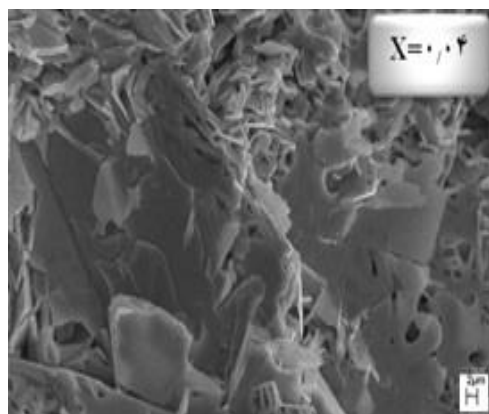
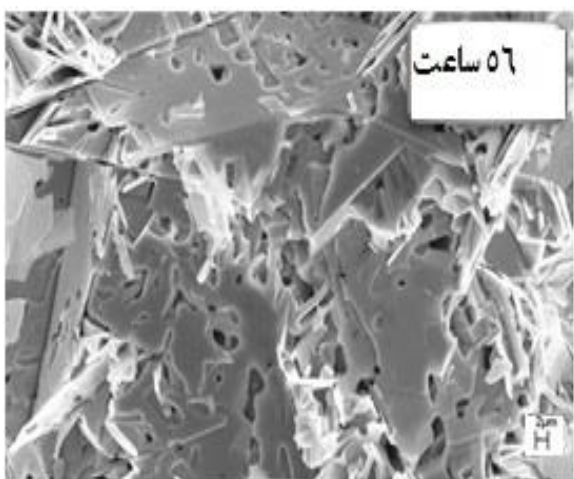
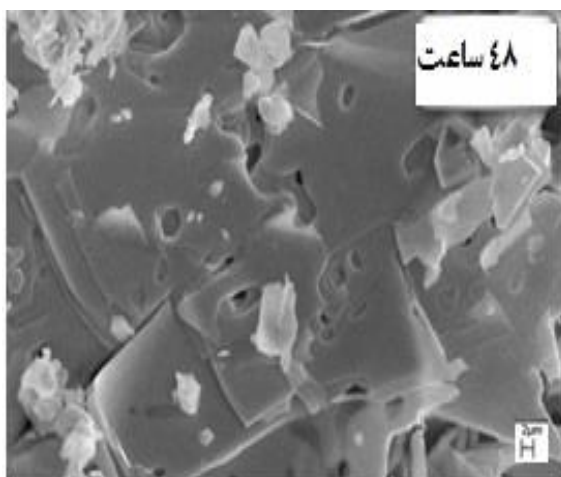
زمان پخت (h)	۳۲	۴۸	۵۶	۶۴
$J_{CO}(A/cm^2)$	۱,۱۳	۳۶,۷۳	۳۲,۳۷	۵,۴۱
$J_C(A/cm^2)$	۴,۵۰	۵۲,۰۵	۵۹,۶۴	۹,۹۲

از جدول‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شود که آرایش کادمیوم بر روی چگالی جریان بحرانی نمونه‌های ابررسانای  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  تأثیر مثبت داشته است. همچنین از جدول ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش میزان کادمیوم تا مقدار  $x=0.02$  چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها افزایش می‌یابد، به طوری که با نتایج کارهای پیشین هم‌خوانی دارد [۱۹]. به نظر می‌رسد که علت افزایش چگالی جریان بحرانی، بهتر شدن پیوند بین دانه‌ها می‌باشد. وقتی مقدار کادمیوم بیش از ۰,۰۲ می‌شود، باعث کاهش چگالی جریان بحرانی می‌شوند [۱۸]. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های چگالی جریان بحرانی نشان می‌دهد که نمونه با مقدار کادمیوم  $x=0.02$ ، با افزایش زمان پخت از ۳۲ به ۴۸ ساعت، چگالی جریان بحرانی افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته درحالی که، با افزایش زمان پخت به ۵۶ ساعت، چگالی جریان بحرانی کاهش اندکی را نشان می‌دهد. پس از



می‌شوند و به صفحات ورقه‌ای کوچکتری تبدیل می‌شوند [۱۹].

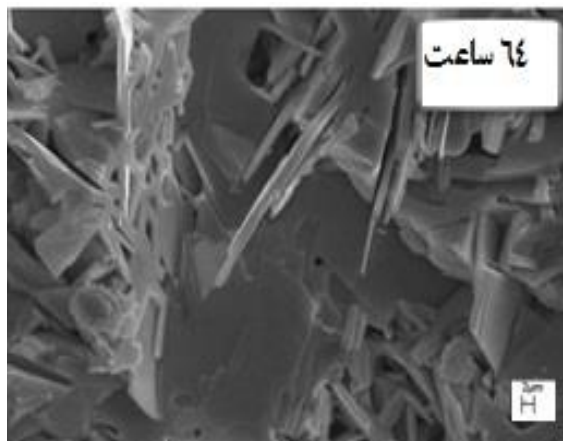
با توجه به تصاویر SEM شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که میکروگراف SEM برای تمام نمونه‌ها به صورت ورقه‌ای رشد کرده‌اند. همچنین از شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که نمونه با زمان پخت ۴۸ ساعت نسبت به سایر زمان‌های پخت ورقه‌ای تر شده و تخلخل در آن کاهش یافته در نتیجه اتصال بین دانه‌ای در آن بهبود یافته است.



شکل ۱۰. تصاویر SEM، نمونه‌های تهیه شده با مقادیر متفاوت کادمیوم در زمان پخت ۴۸ ساعت.

از شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که نمونه با  $X=0.02$  دارای ساختاری دانه‌ای با دانه‌های درشت و نسبتاً بهم پیوسته می‌باشد. در نتیجه اتصال بین دانه‌ها در این نمونه از درجه بالایی برخوردار می‌باشد. لذا این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها از چگالی جریان بحرانی بالاتری برخوردار است [۱۰ و ۱۷]. چون نمونه‌ها به روش سل-ژل تهیه شده‌اند، لذا چگالی جریان بحرانی بهینه در زمان پخت پایین‌تری نسبت به روش واکنش حالت جامد به دست آمده است [۲۰]. همچنین از شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که با افزایش کادمیوم تا میزان ۰/۰۲  $X =$  میزان ورقه‌ای شدن نمونه‌ها افزایش یافته و با افزایش بیشتر کادمیوم ( $X > 0.02$ ), دانه‌ها کوچک

چگالی جریان بحرانی می‌شود. همچنین با افزایش زمان پخت، تأثیر قابل ملاحظه‌ای در درصد فاز  $\text{Bi}-2223$  در این نمونه‌ها مشاهده نگردید. نتایج به دست آمده در این پژوهش با نتایج کارهای قبلی سازگاری خوبی دارد. نتایج این پژوهش با نتایج حاصل از ساخت ابررسانای پایه بیسموت به روش حالت جامد مشاهده می‌شود که به کارگیری روش سل-ژل، باعث کاهش شدید زمان پخت نسبت به روش حالت جامد گردیده است.



شکل ۱۱. تصاویر SEM، نمونه با مقدار کادمیوم  $x=0.02$  در زمان‌های پخت مختلف.

#### مرجع‌ها

- [1] I. Matti, The Effect of Various Doping Methods on Superconducting Properties of Pulsed Laser Deposition  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Thin Films, Turun yliopisto university of Turku (2011).
- [2] X.G. Qiu, *High-Temperature Superconductors*, Woodhead Publishing Limited (2011).
- [3] G. Jasiolek, J. Gorecka, G. Majewskit, S. Yuan, S. Jin, R. Liang, X-ray characterization of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramic, *Superconductor Science and Technology* **3** (1990) 194.
- [4] C.W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P.H. Hor Y.Y. Xue, Superconductivity up to 114K in the Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O compound system without rare-earth elements, *Physical Review Letters* **60** (1988) 941.
- [5] S.X. Dou, A.J. Liu, M. Bourdillon, N.X. Kviz, C.C. Sorrell, Stability of superconducting phases in Bi-Sr-Ca-Cu-O and the role of Pb doping, *Physical Review B* **40** (1989) 5266.
- [6] M. Zargar Shoushtari, S.E. Mousavi Ghahfarokhi, M. Farbod, The Effect of Cd Doping on Bi-Based Superconductor, *Journal of Applied Sciences* **8** 14 (2008) 2613.
- [7] B. Sarkar, Y.S. Reddy, R.G. Sharma, Effect of Sb doping on critical current

#### نتیجه‌گیری

در این کار نقش Cd بر تغییر خواص ابررسانای  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  مطالعه گردید. نمونه‌های آلیش داده با استفاده از روش سل-ژل، و تأثیر Cd بر روی چگالی جریان بحرانی، دمای بحرانی، درصد فاز  $\text{Bi}-2223$ ، ساختار و ریزساختار ابررسانای  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از روش چهارمیله‌ای، چگالی جریان بحرانی و دمای بحرانی نمونه‌های ابررسانای  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  اندازه‌گیری گردید. با محاسبه درصد فازهای نمونه‌ها مشخص گردید که از مهمترین عوامل محدود کننده دمای بحرانی در ابررسانای  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  آلییده به Cd، حضور فازهای ناخواسته از قبیل  $\text{Bi}-2201$ ،  $\text{Bi}-2212$  و فازهای ناخواسته دیگر می‌باشند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که بیشترین درصد تشکیل فاز  $\text{Bi}-2223$ ، چگالی جریان بحرانی و دمای بحرانی مربوط به نمونه با میزان آلیش  $x=0.02$  و زمان پخت ۴۸ ساعت می‌باشد که این مسئله بیان‌گر بهتر شدن و بهبود اتصال بین دانه‌ها با این میزان آلیش و زمان پخت است. افزایش زمان پخت، باعث کاهش

- [۱۶] س.ا. موسوی قهفرخی، م. زرگر شوشتری، ن. حسین‌زاده، بررسی ابررسانای  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  آلاییده با نانوذرات  $\text{CdO}$ ، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال بیست و سوم، شماره اول، بهار ۹۴.
- [17] R. Abd-Shukor, M.M. Awang Kechik, S.A. Halim, Transport critical current density of  $\text{Bi-Sr-CaCu-O/Ag}$  superconductor tapes with addition of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as flux pinning center, *Journal of Physics: Conference Series* **97** (2007).
- [۱۸] س.ا. موسوی، م. زرگر شوشتری، ابررسانای پایه بیسموت، مجله پژوهش فیزیک ایران، جلد ۹، شماره ۱ (۱۳۸۸).
- [19] I. Hamadneh, A. Agil, A.K. Yahya, S.A. Halim, Superconducting properties of bulk  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  system prepared via conventional solid state and coprecipitation methods, *Physica C* **463-465** (2007) 207.
- [20] S.E. Mousavi Ghahfarokhi, M. Zargar Shoushtari, The effect of Sb and Pb doping on the critical temperature of the  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_x\text{Sb}_y\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  superconductor, *The Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **27** (2014) 1153.
- density in Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O high  $T_c$  superconductors, *Physica C* **219** (1994) 26.
- [8] M. Zargar Shoushtari, A. Bahrami, M. Farbod., The effect of silver doping on the critical current density of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramic superconductor, *physica status solidi C* **3** (2006) 2994.
- [9] M. Zargar Shoushtari, S.E. Mousavi Ghahfarokhi, A Study of the Magnetic Properties of  $\text{Bi}_{1.64-x}\text{Pb}_{0.36}\text{Cd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  superconductor, *The Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **24** (2011) 1505.
- [10] S.E. Mousavi Ghahfarokhiand, M. Zargar Shoushtari, " Structural and Physical Properties of Cd-doped  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  superconductor", *Physica B* **405** (2010) 4643.
- [11] K. Tanaka, A. Nozue, K. Kamiya, Preparation of (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductor by the sol-gel method, *Journal of Materials Science* **25** 3552 (1990).
- [12] A.G. Mamalis, D.E. Manolakos, A. Szalay, G. Pantazopoulos, processing of high temperature superconductors at high strain rates, *Technomic Publishing Company Inc* (2000).
- [13] T. Katsuhisa, N. Akiyoshi, K. Kanichi, Preparation of Bi,Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor by the Sol-Gel method, *Journal of materials Science* **25** (1990) 3551.
- [14] R.S. Liu, W.N. Wang, C.T. Chang, P.T. Wu, Synthesis and characterization of high- $T_c$  Superconducting oxides by the modified citrate gel process. *Japanese Journal of Applied Physics* **28** (1989) 2155.
- [15] A. Tampieri, G. Celotti, S. Lesca, G. Bezzi, T.M.G. La Torretta, G. Magnani, Bi(PB)-Sr-Ca-Cu-O (2223) superconductor prepared by improved sol-gel technique, *Journal of the European Ceramic Society* **20** (2000) 119.

## Studying synthesized $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ superconductor properties using the sol-gel method

Seyed Ebrahim Mousavi Ghahfarokhi\*, Fatemeh Joola, Mansour Farbod

Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Received: 29.04.2015

Final revised: 30.10.2016

Accepted: 01.03.2017

### Abstract

The sol-gel technique was used in the preparation of Cd doped  $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  ceramic superconductors. In this study, the value of doping Cd varied from  $x = 0-0.2$  at different annealing times (32, 48, 56 and 64h) for preparing samples. To find the temperature of annealing, TGA analysis was done from dried gel. Analysis of XRD and SEM was carried out to study the morphology and microstructure of samples. The results of XRD indicated that the maximum values of the Bi-2223 phase percent were obtained for the sample doped with  $x = 0.02$  Cd. Likewise, the study of SEM images showed that this sample has a plate-like structure which increases the critical current density. The critical current density and the critical temperature of samples have been measured by the four-probe method. The results show that the sample which was doped with  $x = 0.02$  has maximum value of percentage of Bi – 2223 phase, critical current density and critical temperature.

**Keywords:** Bi-based, Doping of Cd, Sol-gel, Morphology, XRD, Critical current density, Critical temperature

---

\* Corresponding Author: musavi\_ebrahim@yahoo.co.uk