

## بررسی تأثیر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر ویژگی های مغناطیسی و ساختاری ابررسانای

### سرامیکی پایه بیسموت $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$

حسام فلاح آرانی<sup>۱\*</sup>، سعید باغشاهی<sup>۲</sup>، آرمان صدقی<sup>۲</sup> و فاطمه شهباز طهرانی<sup>۱</sup>

۱- گروه پژوهشی مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

۲- گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۵/۱۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۳/۱۷)

**چکیده**- در این مقاله تأثیر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر ساختار و خواص مغناطیسی ابررسانای  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  (Bi-2223) از سیستم سرامیکی پایه بیسموت بیسکو (BSCCO) بررسی شده است. برای این منظور ترکیب ابررسانای Bi-2223 به روش سل-ژل تهیه شده و در ادامه، فرایند اصلاح سطح نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، توسط واکنش شیمیایی با تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) صورت گرفت. با هدف مشخصه یابی ترکیبات سنتز شده و بررسی اثر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر خواص ساختاری و ابررسانایی نمونه ها، اندازه گیری های پراش پرتوی ایکس، تصویربرداری میکروسکوپی گسیل میدانی، پذیرفتاری مغناطیسی و منحنی هیستریزس انجام گرفت. بر اساس تحلیل الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه ها با استفاده از نرم افزار MAUD، افزودن مقادیر کم نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر شکل گیری فاز مطلوب Bi-2223 تأثیر محسوسی نداشته و افزودن مقادیر بالاتر نانوذرات (۸٪ درصد وزنی) درصد شکل گیری این فاز را کاهش می دهد. بر اساس اندازه گیری های مغناطیسی، دمای گذار ابررسانایی با افزایش درصد نانوذرات کاهش می یابد و افزودن نانوذرات بر پهنای حلقه هیستریزس تأثیر گذاشته و ترکیب با ۲٪ درصد وزنی، بیشترین مقدار مغناطش پذیری، پهنای حلقه هیستریزس و چگالی جریان بحرانی را داراست.

واژه های کلیدی: ابررسانای Bi-2223، دی اکسید تیتانیوم، حلقه هیستریزس، پذیرفتاری مغناطیسی.

#### ۱- مقدمه

طبقه بندی می شوند: (۱) ابررساناهای نوع اول یا متعارف، (۲) ابررساناهای نوع دوم یا غیرمتعارف. ابررساناهای سرامیکی دما بالا<sup>۱</sup> (HTS) به عنوان گروهی از ابررساناهای غیرمتعارف، از مواد نوین و پیشرفته مهندسی هستند که در دهه اخیر سنتز و بررسی خواص گوناگون آنها بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۱-۳]. ابررسانای سرامیکی پایه بیسموت

از زمان کشف ابررسانایی در سال ۱۹۱۱، تاکنون بیش از یک قرن می گذرد. سال های بسیاری تصور می شد که تمام ابررساناها براساس خصوصیت های مغناطیسی مشابهی رفتار می کنند. اما اکنون ثابت شده ابررساناها با توجه به رفتار فیزیکی و بر اساس ویژگی های مغناطیسی به دو گروه

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hfallah@nri.ac.ir

کردن با تشکیل یک فاز مایع از فازهای میانی و واکنش آن با فاز Bi-2212، از طریق نفوذ یون‌های  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Pb}^{2+}$  به داخل ذره‌های این فاز، هسته‌بندی فاز Bi-2223 شکل می‌گیرد [۸]. چگونگی افزایش دما در دماهای پایین ( $500 < T$  درجه سانتی‌گراد) چندان اهمیتی ندارد، ولی در دماهای بالاتر با توجه به اینکه دمای ذوب اجزای مختلف مخلوط، متفاوت است، افزایش دما به‌خصوص در محدوده نزدیک دمای نهایی، با آهنگ کند صورت می‌گیرد تا فرصت کافی برای ترکیب اجزای مختلف در دماهای متفاوت فراهم شود [۷].

در تحقیقات بسیاری، پارامترهای مؤثر بر سنتز این ترکیبات بررسی شده است، از جمله این پارامترها دما است که در سنتز ترکیبات BSCCO به‌منظور کنترل اتلاف مؤلفه‌های فرار و واکنش‌پذیری اکسیدهای اولیه بسیار حیاتی است [۲، ۹ و ۱۰]. در تحقیقات متعددی شرایط بهینه کلسینه کردن بررسی شده است. در یکی از این پژوهش‌ها، برای حصول فاز Bi-2223 ایده‌آل، دمای کلسینه کردن و تف‌جوشی بر مبنای نتایج تحلیل حرارتی بهینه شد. نتایج به‌دست آمده از تحلیل حرارتی افتراقی-وزن‌سنجی<sup>۲</sup> به تعیین شرایط ساخت نمونه Bi-2223 کمک می‌کند ولی تعیین دقیق رفتار حرارتی نیاز به آزمایش‌ها و بررسی‌های دقیق‌تر نظیر پراش پرتوی ایکس<sup>۳</sup> (XRD)، پذیرفتاری مغناطیسی و حلقه‌های هیستریز مغناطیسی دیگر دارد تا بتوان دمای دقیق کلسینه کردن و تف‌جوشی را به‌دست آورد. نتایج این پژوهش نشان داد در سنتز فاز Bi-2223 به‌روش سل-ژل دمای بهینه کلسینه کردن  $820^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد و دمای بهینه تف‌جوشی  $850^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد (Bi-2223<sub>۸۲،۸۵</sub>) است. نمونه  $820^\circ\text{C}$  Bi-2223 دارای درصد زیادی از فاز ابررسانای دما بالای مطلوب (حدود ۸۹ درصد)، دمای بحرانی مطلوب ۱۱۰/۹ درجه کلوین و چگالی جریان بحرانی  $1.05 \times 10^4$  آمپر/سانتی‌متر مربع است [۱۱]. که این نتایج با خواص تئوری مربوط به فاز ابررسانای Bi-2223 مطابقت دارند.

با توجه به کاربردهای صنعتی گسترده ابررساناها در ژنراتورها، ترانسفورماتورها، موتورها، محدودکننده‌های جریان

(BSCCO) با فرمول عمومی  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$  از مهم‌ترین طبقه‌بندی‌های ابررساناهای دما بالا است که دارای ساختارهای لایه‌ای بوده که خواص ابررسانایی بسته به تعداد صفحات اکسید مس تغییر می‌کند. این ابررسانا نسبت به ابررسانای بر پایه اکسید مس پرکاربرد YBCO دمای بحرانی بالاتری داشته و در رفتار ابررسانایی با ثبات‌تر است [۴]. ساختارهای بلوری کوپرات‌های پایه بیسموت به‌خاطر عدم تناسب عنصری اکسیژن، بی‌نظمی کاتیون‌ها و عیوب چینی لایه‌ای خیلی پیچیده هستند و ترکیبات BSCCO از این خانواده دارای ساختارهای مختلفی هستند که دمای بحرانی آنها، از ۲۰ کلوین برای فاز Bi-2201 ( $n=1$ )، ۸۵ کلوین برای فاز Bi-2212 ( $n=2$ ) و ۱۱۰ کلوین برای فاز Bi-2223 ( $n=3$ ) متغیر است. ساختار بلوری Bi-2212 لایه‌های دوتایی  $\text{CuO}_2$  با یون‌های Ca جاسازی شده بین آنها در بین بلوک‌های  $\text{SrO}/\text{BiO}_2/\text{SrO}$  ساندویچ می‌شوند. اضافه کردن یک واحد  $\text{Ca}/\text{CuO}_2$  اضافی منجر به تشکیل فاز Bi-2223 می‌شود.

روش‌های سنتز مختلفی برای ساخت ترکیبات BSCCO وجود دارد، که در میان آنها روش سنتز واکنش حالت جامد متأثر از ناهمگنی ترکیب، نداشتن کنترل در توزیع شکل و اندازه ذرات مخلوط و همچنین وارد شدن ناخالصی در حین تکرار مراحل آزمایش است. اما روش سل-ژل با ایجاد مخلوط همگن از مؤلفه‌های کاتیونی در مقیاس اتمی، انجام کامل واکنش را در کمترین زمان و دما ممکن می‌سازد [۵] و [۶]. در مراحل سنتز پودرهای ابررسانا، تکلیس یک عملیات حرارتی در دمای پایین‌تر از دمای تف‌جوشی است که مواد اولیه پس از تجزیه گرمایی به مخلوطی از اکسیدها یا نمک‌های کاتیون‌ها، در نسبت شیمیایی مناسب، تبدیل شده و فازهای میانی اکسیدی جدیدی که در مراحل بعدی فاز اصلی را به‌وجود می‌آورند، شروع به شکل‌گیری می‌کنند. آهنگ گرمادهی در این مرحله از اهمیت بالایی برخوردار است و بر فازهای موجود در محصول نهایی اثر می‌گذارد [۷]. همچنین در سنتز پودر ابررسانای Bi-2223، در دمای بهینه کلسینه

کاهش کمتری خواهد داشت [۱۶ و ۱۷]. بنابراین یکی از مراحل اساسی در بهبود خواص کامپوزیت‌های ابررسانایی دمابالا انتخاب مراکز میخکوبی مناسب است. به گونه‌ای که این مراکز استحکام لازم برای میخکوبی گردشاره‌ها را داشته و بر شکل‌گیری فاز مطلوب ابررسانایی تأثیر منفی نداشته باشند [۱۸ و ۱۹]. در این زمینه ابوعلی و همکاران اثرات افزودن نانوذرات ( $40 \text{ nm}$ ) اکسید قلع ( $\text{SnO}_2$ ) را در بازه  $0/0$  تا  $2/0$  درصد وزنی بر روی خواص فیزیکی فاز ابررسانایی  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  که به روش مرسوم واکنش در حالت جامد تشکیل شده بود، را مطالعه کردند [۲۰]. آنها دریافتند که دمای انتقال ابررسانایی و چگالی جریان بحرانی در حالت  $0/4$  درصد وزنی اکسید قلع رخ می‌دهد. نرخ بهبود  $T_c$  و  $J_c$  به ترتیب برابر با  $12$  و  $58$  درصد بود، که برای هر دو پارامتر و همه مقدار نانوذرات اضافه شده به نمونه‌ها بیشترین مقدار افزایش را به همراه داشت [۲۰]. عنابی و همکاران خواص ابررسانایی نانوذرات  $\text{Al}_2\text{O}_3$  اضافه شده به  $(\text{Bi}-2223)$  افزودن مقدار کمی نانوذرات اکسید آلومینیوم ( $2/0$  درصد وزنی) چگالی جریان بحرانی را در دمای  $77$  کلوین در شرایطی که میدان مغناطیسی موازی یا عمود بر سطح عریض نمونه اعمال شود، به میزان  $30$  درصد افزایش می‌دهد. همچنین نتایج حاصل از کار ایشان نشان داد که افزودن مقدار مناسبی از نانوذرات  $\text{Al}_2\text{O}_3$  حین فرایند نهایی سنتز نمونه‌های  $\text{BPSCCO}$  می‌تواند به نحو مؤثری توانایی میخکوبی شار را بدون داشتن تأثیر منفی بر تشکیل  $\text{Bi}-2223$  بهبود بخشد [۲۱].

نور جناه ازمان و همکاران اثر افزودن نانوذرات اکسید کبالت ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) به مقدار صفر تا  $0/5$  درصد وزنی با اندازه‌های مختلف ( $10$ ،  $30$  و  $50$  نانومتر) به ابررسانای  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  که به روش واکنش حالت جامد تولید شده بود، را بررسی کردند. آنها مشاهده کردند که نمونه‌های حاوی  $0/1$  درصد وزنی  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $10$  نانومتر) بیشترین مقدار دمای بحرانی، برابر  $102$  کلوین، را دارد.

خطای ابررسانایی و ذخیره‌سازهای انرژی، لزوم شناخت، مشخصه‌یابی و بهبود پارامترهای بحرانی مواد ابررسانا برای تجاری‌سازی و توسعه کاربردها، اهمیت دوچندان پیدا می‌کند. مواد ابررسانای مورد استفاده در کاربردهای بیان شده معمولاً به شکل سیم و از ترکیبات سرامیکی پایه بیسموت،  $\text{Bi}-2212$  و  $\text{Bi}-2223$  هستند [۱۴-۱۲]. ترکیب  $\text{Bi}-2223$  از جمله مواد ابررسانا است که دمای بحرانی بالاتر از  $100$  درجه کلوین داشته و تا میدان مغناطیسی حدود  $100$  تسلا، می‌تواند خواص ابررسانایی خود را حفظ کند، بنابراین با برطرف کردن مشکلات سنتز این ماده، کاربردهای بسیاری برای این ماده می‌توان در نظر گرفت. سنتز دشوار  $\text{Bi}-2223$  به واسطه طبیعت متنوع واکنش‌پذیری مؤلفه‌های اکسیدی سیستم  $\text{BSCCO}$  است که منجر به تشکیل فازهای اکسیدی ناخواسته در حین سنتز ترکیبات ابررسانای  $\text{BSCCO}$  می‌شود و در نمونه تولیدی همواره ترکیبی از فازهای  $\text{Bi}-2201$ ،  $\text{Bi}-2212$  و  $\text{Bi}-2223$  قابل مشاهده است [۱۱ و ۱۵]. اتصال ضعیف بین ذره‌ها، ویژگی‌های میخکوبی<sup>۴</sup> ضعیف، خواص مکانیکی ضعیف، کاهش سریع چگالی جریان بحرانی در میدان‌های قوی از دیگر مشکلاتی است که پژوهشگران سعی در برطرف کردن آن دارند، تا با شکل‌گیری ساختار دانه‌ای بهتر چگالی جریان بحرانی افزایش یابد. از این رو تحقیق در زمینه مواد ابررسانا به‌ویژه ابررساناهای سرامیکی دما بالا جذابیت بسیاری برای پژوهشگران پیدا کرده است.

یک ایده جدید می‌تواند سنتز کامپوزیت‌های ابررسانایی نانوساختار باشد که خواص ابررسانایی را بهبود داده و جنبه‌های کاربردی ابررساناها را با بهبود چگالی جریان بحرانی و افزایش میدان مغناطیسی بحرانی توسعه دهد. به‌طور کلی افزودنی‌های نانو، نقش مهمی در کنترل خواص ابررسانایی، تغییر ویژگی‌های فیزیکی ساختارهای لایه‌ای ابررساناها و افزایش سطح دی‌اگرام ابررسانایی دارند. درحقیقت این کامپوزیت‌ها اگر مراکز میخکوبی مناسبی را برای حرکت گردشاره‌ها<sup>۵</sup> ایجاد کنند، چگالی جریان بحرانی، با افزایش دما و افزایش میدان مغناطیسی

همچنین بیشترین چگالی جریان بحرانی در نمونه با  $0.3/0$  درصد  $Co_3O_4$  با اندازه ذرات  $10$  نانومتر و نمونه با  $0.2/0$  درصد  $Co_3O_4$  با اندازه ذرات  $30$  نانومتر به دست آمد. آنها دریافتند که در دمای  $77$  کلوین، چگالی جریان بحرانی نمونه‌های حاوی  $Co_3O_4$  با اندازه ذرات  $10$  و  $30$  نانومتر به ترتیب  $6$  و  $13$  برابر بیشتر از نمونه‌های بدون افزودنی است. آنها نتیجه گرفتند که افزودن مقدار کمی از نانوذرات  $Co_3O_4$  به ترکیب  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  چگالی جریان بحرانی و فرایند تشکیل فاز را بهبود می‌بخشد، درحالی که مقادیر بیشتری از نانوذرات  $Co_3O_4$  ( $50$  نانومتر) اثرات مخربی روی خواص ابررسانایی فاز Bi-2223 می‌گذارد [22]. اگرچه مواد مختلفی به سیستم ابررساناهای دمابالا اضافه شده‌اند و اثر آنها بر خواص ابررسانایی بررسی شده است ولی حجم پژوهش‌ها در مورد استفاده مواد سرامیکی متداول نظیر اکسیدهای فلزی مانند دی‌اکسید تیتانیوم، کاربیدها و نیتrideها به‌عنوان مراکز میخکوبی و بررسی نقش مورفولوژی این مواد در فرایندهای میخکوبی بسیار ناچیز است.

در این تحقیق به سنتز و مشخصه‌یابی فاز ابررساناهای دمابالای Bi-2223 و همچنین بررسی نقش نانو افزودنی دی‌اکسید تیتانیوم بر خواص ساختاری و ابررسانایی کامپوزیت‌های نانو ساختار Bi-2223 پرداخته شده است. برای این منظور ابتدا ابررسانای سرامیکی Bi-2223 به روش سل-ژل سنتز شده و در ادامه فرایند عامل‌دار کردن سطوح نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به واسطه واکنش شیمیایی با تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) صورت گرفت. افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ابررسانای سرامیکی Bi-2223 و با هدف بهبود احتمالی خواص ابررسانایی نظیر دمای بحرانی و چگالی جریان بحرانی و همچنین بهبود کاربردهای این ماده انجام شده است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- سنتز ترکیب سرامیکی Bi-2223

برای سنتز ترکیب ابررسانای سرامیکی با فرمول استوکیومتری

محلول پایه شامل اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید، اتیلن گلیکول، آمونیاک و آب مقطر بوده و برای تشکیل محلول پایه، اتیلن گلیکول به آب دیونیزه در دمای  $50$  درجه سانتی‌گراد اضافه شد. آنگاه اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید به تدریج به محلول اضافه شد. برای انحلال آن آمونیاک توسط بورت به درون محلول ریخته شد. پس از افزودن آمونیاک، اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید به‌طور کامل در آب و اتیلن گلیکول حل شد و محلول بی‌رنگ

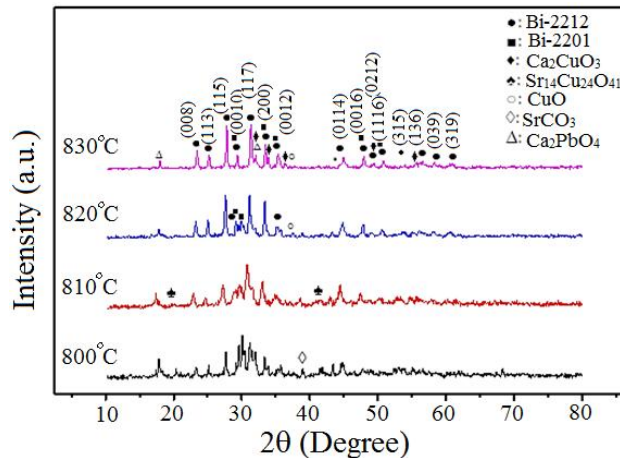
۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند و سپس سه گرم نانوذرات  $TiO_2$  و  $3/12$  گرم TDI در  $50^\circ C$  میلی‌لیتر تولوئن خشک به کمک حمام اولتراسونیک به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه پخش شد. مخلوط واکنش روی همزن مغناطیسی در دمای  $95^\circ C$  درجه سانتی‌گراد به مدت شش ساعت قرار گرفته و در ادامه به کمک سانتریفیوژ جداسازی می‌شود. پودر به دست آمده با تولوئن بدون آب، شسته شده تا TDI واکنش نکرده و یا TDI جذب شده روی سطح به صورت فیزیکی از بین روند. پودر دی‌اکسید تیتانیوم عامل دار شده در خشک‌کن خلأ در دمای  $80^\circ C$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس از عامل دار کردن نانوذرات و اتمام مرحله کلسیناسیون، نانوذرات  $TiO_2$ ، با درصدهای گوناگونی ( $0/0$ ،  $0/2$ ،  $0/4$  و  $0/8$  درصد) به پودر ابررسانا افزوده شده و برای همگن شدن به مدت دو ساعت در اتانول آسیاکاری شدند. در نهایت، برای انجام فرایند سنتز برای دستیابی به کامپوزیت نهایی مورد نظر، پودرهای آسیاکاری شده به شکل قرص در آمده و برای انجام فرایند تف‌جوشی به مدت  $100^\circ C$  ساعت در دمای  $85^\circ C$  درجه سانتی‌گراد درون کوره قرار گرفتند. تا کامپوزیت‌های  $TiO_2$  ( $0/0-0/8$ ) - Bi-2223 به دست آید.

برای بررسی مشخصات ساختاری نمونه‌ها از جمله ثابت‌های شبکه‌ای، اندیس‌های میلر و فازهای غالب و ناخواسته، از دستگاه پراش پرتوی (XRD) مدل PW ۳۰۵۰/۶۰ متعلق به شرکت PANalytical<sup>®</sup> با تابش Cu-K $\alpha$  استفاده کردیم. برازش داده‌های حاصل از اندازه‌گیری پراش پرتوی ایکس توسط نرم‌افزار "Material Analysis Using Diffraction" (MAUD) صورت گرفت. مطالعه مورفولوژی و ریزساختاری ترکیبات توسط تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی<sup>۶</sup> (FESEM) انجام گرفت. پذیرفتاری مغناطیسی AC نمونه‌ها توسط دستگاه پذیرفتاری سنج AC مدل ۷۰۰۰ شرکت Lake Shore و نتایج مربوط به حلقه‌های هیستریز مغناطیسی به کمک SQUID<sup>۷</sup> مدل SV۰۰X اندازه‌گیری شد.

شفافی به دست آمد. pH محلول اندازه‌گیری شد که مقدار آن پنج بود. در این مرحله محلول پایه نیز تشکیل شد. زمانی که دمای محلول پایه به  $80^\circ C$  درجه سانتی‌گراد رسید (درحالی که محلول در حال چرخش بود)، محلول مواد توسط بورت به آن اضافه شد. برای جلوگیری از رسوب ذرات جامد و تعلیق آنها آمونیاک توسط بورت دیگری به درون محلول ریخته شد و در نهایت محلول شفاف به رنگ آبی پررنگ به دست آمد. pH نهایی محلول معادل سه بود. پس از ۱۵ دقیقه ژل بسیار رقیق شفاف آبی رنگی حاصل شد. در این مرحله، محلول از روی همزن مغناطیسی و از حالت چرخش خارج شد و درون حمام روغن در دمای  $120^\circ C$  درجه سانتی‌گراد به مدت پنج ساعت قرار گرفت. سپس دمای حمام به  $160^\circ C$  درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. پس از ۳۶ ساعت ژل به طور کامل خشک شد و ساختار اسفنجی شکلی به دست آمد. ژل خشک شده توسط هاون عقیق به مدت دو ساعت به طور کامل ریزدانه شد. پودر ریزدانه حاصل درون بوته آلومینایی ریخته شد و فرایند کلسینه کردن روی آن انجام شد مدت زمان لازم برای فرایند کلسیناسیون ۲۴ ساعت و آهنگ حرارت دهی پنج درجه سانتی‌گراد بر دقیقه بوده و نمونه در دمای  $820^\circ C$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت کلسینه شد. بعد از اولین مرحله کلسینه کردن پودرهای به هم چسبیده به مدت یک ساعت آسیاکاری شدند تا کلوخه‌های ایجاد شده شکسته شود و پودر همگنی برای انجام مرحله دوم کلسینه کردن آماده شود. مرحله دوم کلسینه کردن براساس رژیم حرارتی مرحله اول انجام پذیرفت.

## ۲-۲- عامل دار کردن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

در این تحقیق عامل دار کردن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) با قطر میانگین  $30$  نانومتر با گروه‌های عاملی هیدروکسیل به کمک تولوئن ۲-۴ دی‌ایزوسیانات (TDI) تقطیر شده و تولوئن خشک، انجام شد. این ذرات در دمای



شکل ۱- الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه Bi-2223 کلسینه شده در دمای ۸۰۰، ۸۱۰، ۸۲۰ و ۸۳۰ درجه سانتی گراد

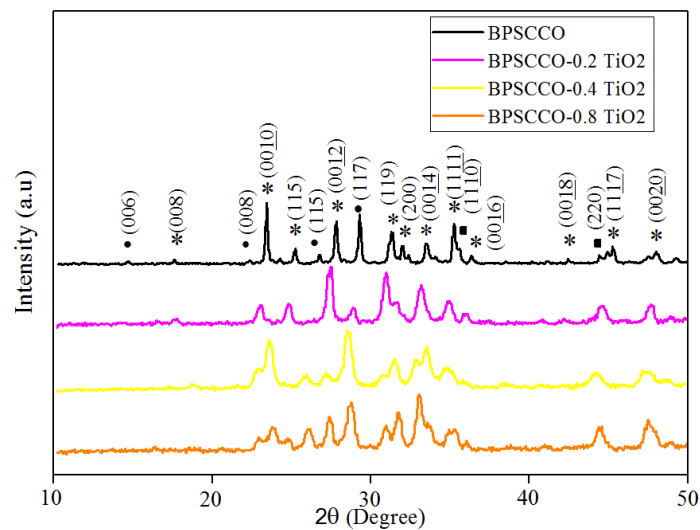
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مطالعه ساختاری

بهرتر ذره های Bi-2223 است. با افزایش دما، همچنین پهنای قله ها کاهش یافته و شدت آنها افزایش می یابد که این امر به خوبی نشان دهنده افزایش بلورینگی نمونه ها است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که شکل گیری مقادیر کافی فازهای Bi-2212،  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ،  $\text{CuO}$  و  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  در انتهای مرحله کلسینه کردن، موجب شکل گیری بیشینه مقدار فاز مطلوب Bi-2223 در انتهای مرحله تفجوشی می شود. بنابراین دمای کلسینه کردن پارامتری مهم برای تولید فازهای تأثیرگذار و جلوگیری از فازهای ناخواسته محسوب می شود [۲۳].

شکل (۲) الگوی پراش پرتوی ایکس پودرهای Bi-2223 همراه با مقادیر مختلف افزودنی دی اکسید تیتانیوم نانوذره و (درصد وزنی  $x=0/0-0/8$ ) کلسینه شده در دمای ۸۲۰ درجه سانتی گراد و تفجوشی شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰۰ ساعت را نشان می دهد. در الگوهای پراش، قله های مشخصه مربوط به فازهای ابرسانایی دما بالای Bi-2212 و Bi-2223 و ابرسانای دما پایین Bi-2201 مشاهده می شود. فایل های JCPDS برای فاز اصلی Bi-2223 و فازهای ثانویه Bi-2212 و Bi-2201 به ترتیب عبارتند از ۱۵۴۰۷۷۰، ۲۱۰۱۴۳۷ و ۱۰۰۱۶۹۱. در الگوهای پراش، هیچ گونه قله اضافی نشان دهنده واکنش بین Ti با عناصر اولیه Bi-2223 در حد تشخیص الگوی پراش پرتوی ایکس وجود ندارد.

شکل (۱) الگوی پراش پرتوی ایکس پودرهای Bi-2223 کلسینه شده در دماهای ۸۰۰، ۸۱۰، ۸۲۰ و ۸۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت را نشان می دهد. برای نمونه های کلسینه شده (که بدون دی اکسید تیتانیوم است)، از الگوهای پراش مشخص می شود که در تمامی نمونه ها، فاز عمده کریستالین در انتهای فرایند کلسینه کردن فاز Bi-2212 است. پودر کلسینه شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد شامل فاز Bi-2212 به صورت عمده و فازهای Bi-2201،  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ،  $\text{CuO}$ ،  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ،  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  و  $\text{SrCO}_3$  به صورت ناچیز است. با افزایش دمای کلسینه کردن فازهای  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  و  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  کاهش یافته و فاز  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  در دماهای ۸۲۰ و ۸۳۰ درجه سانتی گراد مشاهده نمی شود. در دمای بالای ۸۲۰ درجه سانتی گراد، فاز  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  به  $\text{CaO}$  و فاز مایع غنی از سرب تجزیه شده و سپس  $\text{CaO}$  با  $\text{CuO}$  واکنش داده و فاز  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  شکل می گیرد. بنابراین بیشترین مقدار  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  به نمونه ای که در دمای ۸۳۰ درجه سانتی گراد کلسینه شده، تعلق دارد. به طور کلی، نتایج الگوی پراش پرتوی ایکس نشان می دهد که مقدار فاز Bi-2212 با ازدیاد دما، افزایش یافته و فازهای Bi-2212،  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  و  $\text{CuO}$  با مقادیر بیشتری در نمونه ها دیده می شوند. شکل گیری این فازها به خودی خود نویدبخش رشد



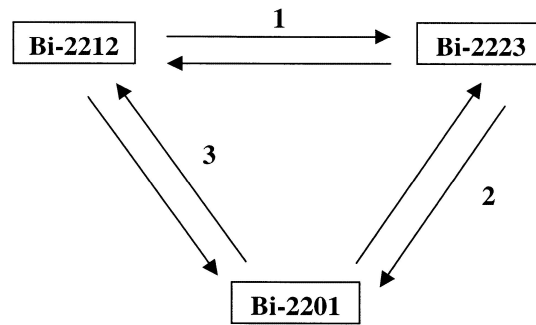
شکل ۲- الگوی پراش پرتوی ایکس ترکیبات سنتز شده با مقادیر مختلف نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

جدول ۱- درصد حجمی فازهای اصلی و ثانویه، پارامترهای شبکه و تخلخل برای کامپوزیت های سنتز شده

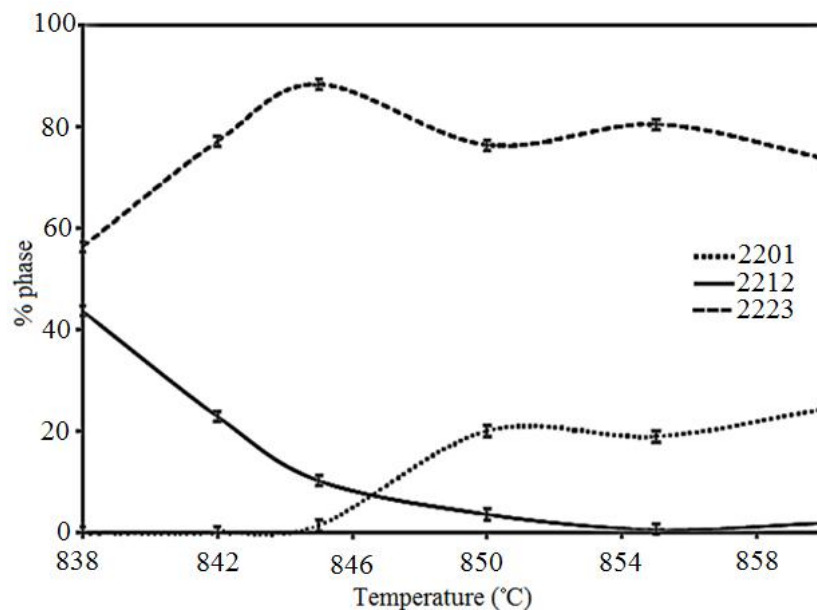
تخلخل (درصد وزنی)	c (آنگستروم)	a≈b (آنگستروم)	$f_{(2201)}$	$f_{(2212)}$	$f_{(2223)}$	TiO <sub>2</sub> -NP x (درصد وزنی)
۳/۸۸۱	۳۷/۰۷۴(۴)	۳/۸۲۳(۱)	~۲	~۹	~۸۹	۰/۰
۴/۰۴۲	۳۷/۰۷۴(۲)	۳/۸۲۳(۱)	~۵	~۱۰	~۸۵	۰/۲
۴/۴۵۶	۳۷/۰۷۴(۴)	۳/۸۲۳(۳)	~۶	~۱۲	~۸۲	۰/۴
۴/۸۶۷	۳۷/۰۷۴(۵)	۳/۸۲۳(۲)	~۱۰	~۱۳	~۷۷	۰/۸

بالاتر نانوذرات شرایط را برای شکل گیری فاز Bi-2212 و همچنین فاز ابررسانای دما پایین Bi-2201 فراهم می کند و در کامپوزیت های BSCCO شامل نانوذره، نمونه Bi-2223 با خلوص بالا حاصل نخواهد شد. به علاوه، پارامترهای شبکه کامپوزیت ها تغییر خاصی نسبت به نمونه خالص Bi-2223 ندارد. بنابراین می توان چنین استدلال کرد که نانوافزودنی های دی اکسید تیتانیوم به ساختار شبکه  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  وارد نشده اند. با هدف تکمیل مباحث این بخش می توان به مواردی به شرح ذیل اشاره کرد. دمای بهینه تف جوشی به عوامل مختلفی از قبیل نوع و میزان فازهای میانی تشکیل شده در مرحله تکلیس و به عبارتی به دمای تکلیس و همگنی پودر اولیه بستگی دارد. سنتز پودر ابررسانای Bi-2223، در دمای بهینه کلسینه کردن با تشکیل یک فاز مایع از فازهای

براساس نتایج به دست آمده از نرم افزار MAUD، درصد شکل گیری فاز اصلی Bi-2223، فازهای ثانویه Bi-2212 و Bi-2201 و ثابت های شبکه در کامپوزیت های ابررسانایی به طور مجزا در جدول (۱) آورده شده است. نتایج جدول نشان می دهد که افزودن مقادیر کم (۰/۲ و ۰/۴ درصد وزنی) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر شکل گیری فاز مطلوب ابررسانایی Bi-2223 تأثیر محسوسی نداشته و افزودن مقادیر بالاتر نانوذرات (۰/۸ درصد وزنی) درصد شکل گیری فاز مطلوب ابررسانایی Bi-2223 را کاهش می دهد. درحقیقت، حضور مقادیر بالاتر نانوذرات در مذاب تشکیل شده در دمای واکنش، بر گرانروی مذاب و همگنی مذاب تأثیرگذار بوده و بنابراین نرخ شکل گیری فاز مطلوب Bi-2223 را کاهش می دهد [۲۴-۲۷]. این نتایج نشان می دهد درصد های



شکل ۳- حالت تعادلی سه فاز ۲۲۰۱، ۲۲۱۲، و ۲۲۲۳ [۲۹]



شکل ۴- تغییر میزان درصد فازهای Bi-2201، Bi-2212 و Bi-2223 [۳۰]

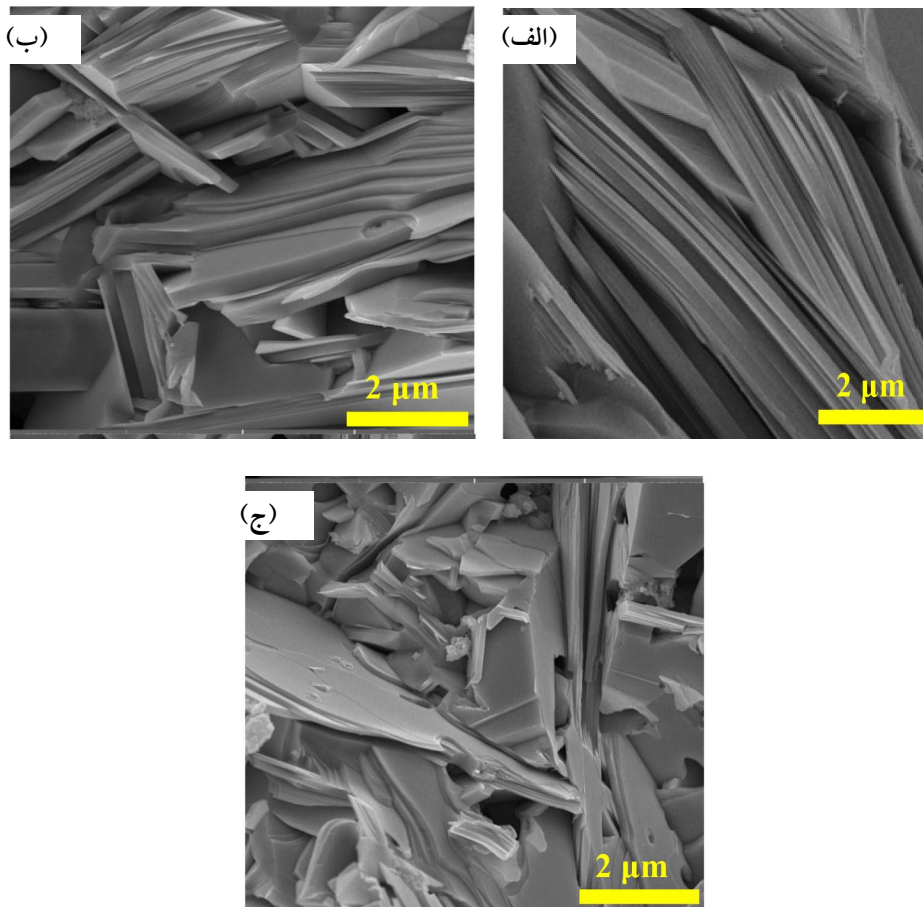
[۲۸]. درصد فازهای ۲۲۰۱، ۲۲۱۲ و ۲۲۲۳، برای یک نمونه ابررسانای BPSCCO به صورت تابعی از دما در شکل (۴) نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود با افزایش دما تا دمای بهینه تفجوشی میزان فاز ۲۲۱۲ کاهش و میزان فاز مطلوب ۲۲۲۳ افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر دما (بالا تر از دمای بهینه تفجوشی) میزان فاز ۲۲۰۱ شروع به افزایش و در مقابل میزان فاز ۲۲۲۳ کاهش می‌یابد. دمای بهینه تفجوشی از یک نمونه به نمونه دیگر، بسته به نوع و میزان فازهای میانی تشکیل شده در مرحله تکلیس تغییر می‌کند.

میانی و واکنش آن با فاز Bi-2212، از طریق نفوذ یون‌های  $\text{Ca}^{+2}$  و  $\text{Cu}^{+2}$  به داخل این فاز، هسته‌بندی فاز Bi-2223 شکل می‌گیرد. در حین ساخت ابررسانای دمای بالا همواره سه فاز ۲۲۰۱، ۲۲۱۲ و ۲۲۲۳ در یک حالت تعادل با هم قرار دارند که در شکل (۳) این حالت نشان داده شده است.

دمای ذوب این سه فاز بسته به وجود یا عدم وجود Pb در استوکیومتری اولیه ترکیب، متفاوت است. با حضور Pb دمای ذوب، ۱۵-۱۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد [۲۷]. با انتخاب دما و مدت زمان تفجوشی مناسب، می‌توان تعادل بین این فازها را در جهت تولید بیشینه فاز ۲۲۲۳ هدایت کرد





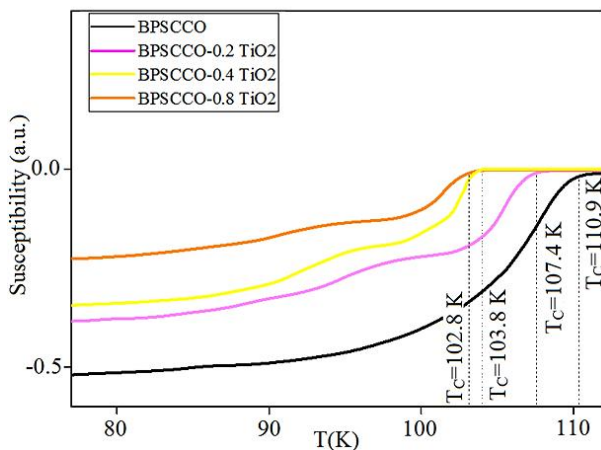
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی برای: الف) ترکیب Bi-2223 (ب) کامپوزیت با ۲٪ درصد وزنی دی‌اکسید تیتانیوم و ج) با ۸٪ درصد وزنی دی‌اکسید تیتانیوم

گسیل میدانی سطح شکست کامپوزیت‌های شامل دی‌اکسید تیتانیوم، ساختار دانه‌ای که دانه‌های پولکی شکل در جهت‌های مختلف به صورت نامنظم رشد کرده‌اند، قابل مشاهده است [۲۹]. برای اندازه‌گیری میانگین توزیع اندازه دانه‌های پولکی شکل از نرم‌افزار image J استفاده شده است. شکل (۶) تغییرات میانگین توزیع اندازه دانه‌ها را با افزودن نانوذرات تیتانیا نشان می‌دهد که اعداد مطرح شده برای طول دانه‌های پولکی شکل است. همان‌گونه که در شکل قابل مشاهده است افزودن نانوذرات از رشد دانه‌ها جلوگیری کرده و میانگین اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد. در ریزساختار کامپوزیت با ۲٪ درصد وزنی دی‌اکسید تیتانیوم، دانه‌ها با اتصال بین دانه‌ای بهتر با جهت‌گیری منظم‌تر، نسبت به سایر کامپوزیت‌ها مشاهده می‌شود.

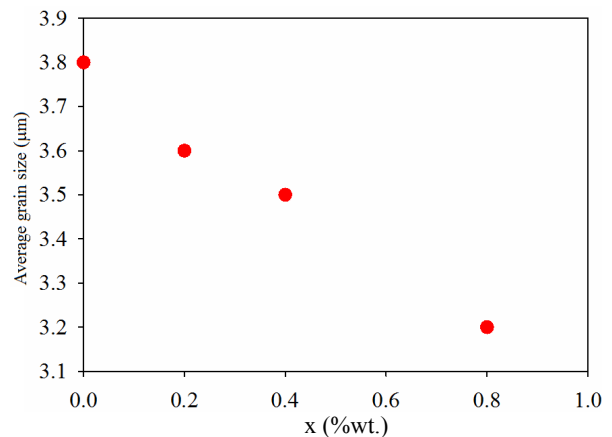
با وجود تفاوت‌هایی که در دمای بهینه تفجوشی وجود دارد، نکته مهم این است که با افزایش دما، بیشتر از دمای بهینه تفجوشی فاز ۲۲۲۳ شروع به تجزیه و تبدیل شدن به فاز ۲۲۰۱ می‌کند. در دماهای پایین‌تر از دمای بهینه تفجوشی، فاز ۲۲۱۲ به میزان بیشتری در نمونه وجود دارد.

### ۳-۲- بررسی مورفولوژی و ریزساختاری

شکل (۵) تأثیر نانوافزودنی‌های دی‌اکسید تیتانیوم نانوذره (ب و ج) بر ریزساختار کامپوزیت‌های Bi-2223 (الف) سنتز شده به روش سل-ژل را نشان می‌دهد. تصاویر سطح شکست کامپوزیت‌ها، به‌خوبی تغییرات در هر دو مورد اندازه دانه‌ها و جهت‌گیری آنها را نشان می‌دهد. در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی



شکل ۷- منحنی پذیرفتاری مغناطیسی کامپوزیت های Bi-2223 شامل نانوافزودنی دی اکسید تیتانیوم



شکل ۶- میانگین توزیع اندازه دانه ها برحسب درصد وزنی نانوذرات افزوده شده

تابعی از مقدار نانوذرات تغییر می کند. در کامپوزیت های شامل نانوذره، مقدار  $T_c$  با افزایش درصد نانوذرات کاهش می یابد و علت این کاهش می تواند به کرنش ایجاد شده در فصل مشترک افزودنی و زمینه ابررسانا نسبت داده شود. اعوجاج نواحی اطراف فصل مشترک با تغییر چگالی حامل های بار می تواند خاصیت ابررسانایی را تخریب کند. زیرا چگالی حامل های بار به صورت چشمگیری بر خواص ابررسانایی مؤثر است. در تمامی نمونه ها به جز نمونه خالص یک گذار ثانویه در  $T_c$  حوالی ۹۰ کلون مشاهده می شود. این گذار نشان می دهد با اضافه کردن نانوافزودنی ها شرایط برای تغییرات فازی Bi-2223 به فاز Bi-2212 به صورت جزئی فراهم شده و بدین ترتیب درصد شکل گیری فاز Bi-2212 در کامپوزیت ها افزایش یافته است. حضور فازهای Bi-2212 یا فازهای ثانویه که به دلیل تغییرات ترکیب شیمیایی رخ می دهد، موجب اتصالات ضعیف بین دانه ای می شود [۳۱]. کامپوزیت Bi-2223 شامل ۰/۲ درصد وزنی دی اکسید تیتانیوم (Bi-2223-۰/۲TiO<sub>2</sub>)، بیشترین مقدار پذیرفتاری مغناطیسی را در بین کامپوزیت های شامل دی اکسید تیتانیوم نشان می دهد. با توجه به اینکه مقدار پذیرفتاری نزدیک تر به ۱- ( $\chi_{ZFC} = -1$ )، شیب تند با پهنای کم حین سرمایش در پذیرفتاری مغناطیسی و عدم ایجاد قله ثانویه برای نمونه،

با افزایش درصد نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، ریزساختار دچار تغییرات اساسی شده است که این تغییرات به دلیل تحولات فازی بین فازهای Bi-2212 و Bi-2223 است. به وضوح دیده می شود که با افزایش نانوذرات از تراکم و نظم در چینش دانه ها کاسته شده است، بنابراین، اتصال بین دانه ها که از جمله پارامترهای مهم در تعیین چگالی جریان ابررساناهای دما بالا است، کاهش می یابد [۱۹ و ۳۰]. چگالی نسبی برای نمونه های تفجوشی شده اندازه گیری شده و بر مبنای آن درصد تخلخل در نمونه ها مشخص شد که نشان می دهد با افزایش درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تخلخل افزایش می یابد.

### ۳-۳- اندازه گیری دمای بحرانی

شکل (۷) منحنی پذیرفتاری مغناطیسی کامپوزیت های ابررسانایی Bi-2223 شامل دی اکسید تیتانیوم نانوذره را برحسب دما، برای حالت سرد شدن در حضور میدان مغناطیسی ۰/۰۰۱ تسلا (FC) نشان می دهد. اولین کاهش و تغییر شیب، دمای گذار درون دانه ای ( $T_c$ ) را نشان می دهد و دومین قله در  $T_c$  (دمای گذار بین دانه ای) مربوط به دمای گذار فاز ابررسانایی برای فازهای ثانویه نظیر Bi-2212 است. همان گونه که در شکل مشاهده می شود، در تمامی کامپوزیت ها، مقدار  $T_c$  به عنوان

می‌یابد. افزایش در پهنای حلقه هیستریزیس (IM) کامپوزیت  $(\text{Bi-2223-0/2TiO}_2)$  نتیجه بهبود مورفولوژی ذره‌های ابررسانایی و قوی‌تر شدن میخکوبی شار است. نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در مقادیر بهینه می‌تواند با توزیع مناسب در زمینه و تأثیر نامطلوب کمتر بر شکل‌گیری فاز ابررسانایی دما بالا به‌عنوان مرکز میخکوبی مؤثر عمل کنند [۳۳].

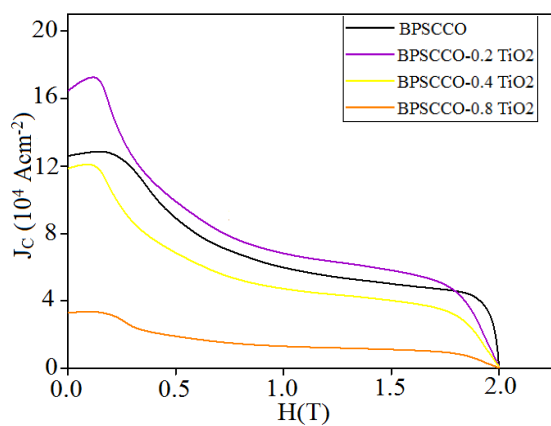
به حداکثر میدانی که ابررسانا می‌تواند حالت دیامغناطیس کامل خود را حفظ کند، میدان بحرانی اول ( $H_{C1}$ ) می‌گویند. با افزایش میدان، دیامغناطیس کامل از بین رفته و شار مغناطیسی به‌صورت گردشاره‌ها نفوذ می‌کند، تا اینکه با افزایش بیشتر میدان، چگالی گردشاره‌ها افزایش یافته و به هم نزدیک شده و خاصیت ابررسانایی تخریب می‌شود. گفتنی است مقدار میدان بحرانی اول ( $H_{C1} \approx 0/2 \text{ T}$ ) که محدوده اثر مایسنر است، در کامپوزیت  $\text{Bi-2223-0/2TiO}_2$  افزایش یافته است. بنابراین این کامپوزیت‌ها در محدوده بیشتری نسبت به نمونه خالص خاصیت دیامغناطیس کامل خود را حفظ می‌کنند و ایجاد گردشاره‌ها و پیدایش ناحیه مختلط در میدان مغناطیسی بزرگ‌تری رخ می‌دهد. این مورد قابلیت‌های کاربردی این مواد را توسعه داده است.

چگالی جریان بحرانی ( $J_c$ ) کامپوزیت‌های ابررسانایی  $\text{Bi-2223}$  شامل دی‌اکسید تیتانیوم نانوذره، در دمای  $10^\circ\text{C}$  کلون برحسب میدان مغناطیسی اعمالی، به‌دست آمده از حلقه‌های هیستریزیس و معادله بین<sup>۸</sup> در شکل (۹) مشاهده می‌شود. تمامی نمودارها دارای یک قله بیشینه در حوالی  $0/2$  تسلا هستند که نشان‌دهنده شروع نفوذ گردشاره‌ها است که در نتایج حلقه هیستریزیس در مورد آن بحث شد. در کامپوزیت‌های ابررسانایی  $\text{Bi-2223}$  شامل دی‌اکسید تیتانیوم نانوذره با افزایش مقدار افزودنی، این قله بیشینه به سمت میدان‌های کوچک‌تر میل می‌کند. زیرا با افزایش افزودنی‌ها، اتصالات ذره‌ای کاهش یافته و فازهای ثانویه افزایش می‌یابد که موجب کاهش کیفیت نمونه شده و خاصیت دیامغناطیس کامل را در محدوده کوچک‌تری حفظ می‌کند.

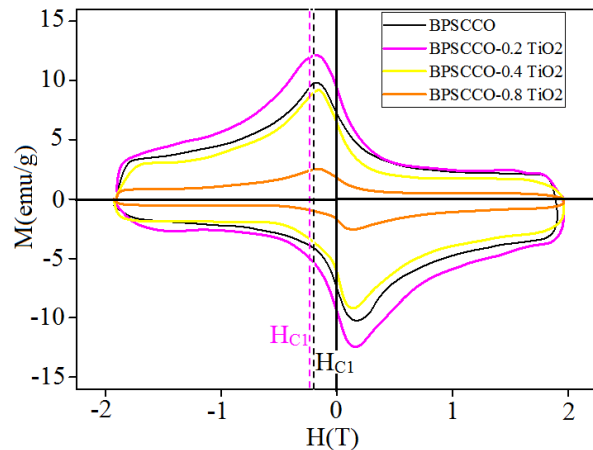
نشان‌دهنده کیفیت بالای نمونه در ایجاد خاصیت دیامغناطیس کامل در نمونه است، می‌توان چنین استدلال کرد که کامپوزیت  $(\text{Bi-2223-0/2TiO}_2)$  در شکل‌گیری فازهای ابررسانایی و همچنین شکل‌گیری کمتر فازهای ثانویه و فازهای ناخالص نسبت به نمونه خالص عملکرد بهتری داشته است، ولی شرایط این کامپوزیت به‌گونه‌ای بوده است که ماده تک‌فاز در مقایسه با نمونه  $\text{Bi-2223}$  خالص حاصل نشده است [۳۲]. همچنین شکل (۷) نشان می‌دهد که کامپوزیت‌های شامل کمترین مقدار نانوافزودنی یعنی  $\text{Bi-2223-0/2TiO}_2$  بیشترین مقدار پذیرفتاری را به‌خود اختصاص می‌دهند. این امر نشان می‌دهد اگرچه دمای بحرانی نمونه بدون افزودنی ( $\text{Bi-2223}$ ) در حضور نانوافزودنی کاهش یافته است، ولی خواص مغناطیسی (طرد شار و دیامغناطیس کامل) در کامپوزیت‌های شامل نانوافزودنی در مقادیر کم بهبود یافته است. با توجه به اینکه کاهش دما چشمگیر نبوده و همچنان در محدوده نیتروژن مایع ( $77^\circ\text{C}$  کلون) قرار گرفته است، می‌توان نتیجه گرفت کامپوزیت‌های  $\text{Bi-2223-0/2TiO}_2$  قابلیت‌های کاربردی مطلوب‌تری دارند. علت این موضوع را می‌توان چنین بیان کرد که اگر چه درصد فاز مطلوب دما بالای  $\text{Bi-2223}$  کاهش یافته است ولی حضور و توزیع دیگر فازهای ابررسانایی شرایط را برای بهبود خواص مغناطیسی فراهم کرده است.

### ۳-۴- اندازه‌گیری چگالی جریان بحرانی کامپوزیت‌ها شامل افزودنی نانوذره

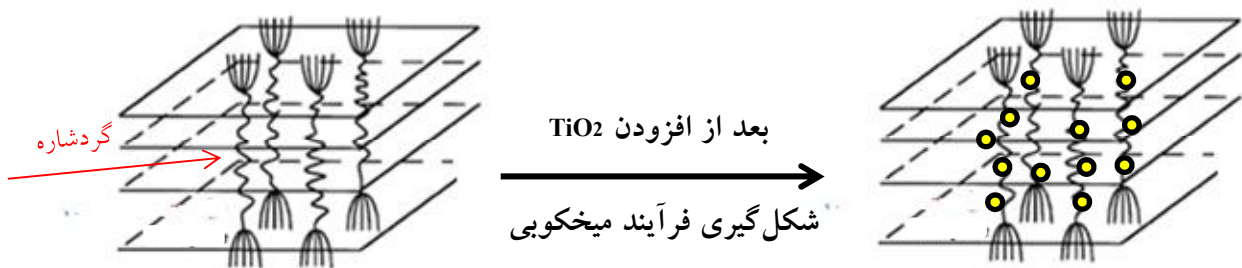
شکل (۸) حلقه هیستریزیس مغناطیسی کامپوزیت‌های ابررسانایی  $\text{Bi-2223}$  شامل دی‌اکسید تیتانیوم نانوذره برحسب دما در دمای  $10^\circ\text{C}$  کلون برای میدان مغناطیسی اعمالی در بازه  $\pm 2$  تسلا را نشان می‌دهد. افزودن نانوذرات بر پهنای حلقه هیستریزیس تأثیر گذاشته و برای کامپوزیت‌های شامل دی‌اکسید تیتانیوم نانوذره مقدار مغناطش‌پذیری و پهنای حلقه هیستریزیس با افزایش مقدار تا  $0/2$  درصد وزنی افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر مقدار نانوذرات تا  $0/8$  درصد وزنی کاهش



شکل ۹- چگالی جریان بر حسب دما برای برای کامپوزیت‌های Bi-2223 با درصد‌های مختلف نانوافزودنی



شکل ۸- منحنی هیستریزس ترکیبات سنتز شده



شکل ۱۰- نقش TiO<sub>2</sub> در ایجاد فرآیند میخکوبی در زمینه ابررسانا

همان‌گونه که در شکل (۹) مشاهده می‌شود در کامپوزیت ابررسانایی Bi-2223-۰/۲TiO<sub>2</sub> در میدان‌های مغناطیسی بزرگ‌تر، مقدار J<sub>c</sub> از نمونه بدون افزودنی کمتر است. علت این امر به برجسته بودن نقش چگالی جریان در میدان‌های مغناطیسی بزرگ‌تر نسبت داده می‌شود و هر چه نمونه ذره‌های ابررسانایی بزرگ‌تری داشته باشد مغناطش بیشتر و در نتیجه چگالی جریان بیشتری خواهد داشت [۳۴].

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر پارامترهای ساختاری، دمای گذار ابررسانایی و چگالی جریان بحرانی در ابررساناهای سرامیکی Bi<sub>1.6</sub>Pb<sub>0.4</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub>+x(TiO<sub>2</sub>) با مقدار درصد‌های وزنی (۰/۵، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۸ درصد)، سنتز شده به روش سل-ژل بررسی شده است. نتایج اندازه‌گیری‌های

مقادیر J<sub>cm</sub> همچنین به مقادیر نانو افزودنی وابسته بوده و در مقادیر بالای آلاینش نانوافزودنی (۰/۸ درصد وزنی) کمترین مقدار J<sub>cm</sub> مشاهده می‌شود. چگالی جریان با افزایش میدان مغناطیسی نیز در تمامی کامپوزیت‌ها کاهش می‌یابد که این ویژگی، مشخصه تمامی ابررساناهای دمابالای سیستم BSCCO است. افزایش J<sub>cm</sub> کامپوزیت Bi-2223-۰/۲TiO<sub>2</sub> در مقایسه با نمونه خالص را می‌توان به بهبود مراکز مؤثر میخکوبی در این کامپوزیت‌ها نسبت داد. نتایج چگالی جریان کامپوزیت‌های شامل نانوافزودنی نشان می‌دهد، که TiO<sub>2</sub> با درصد وزنی ۰/۲، مؤثرترین مرکز میخکوبی محسوب می‌شود که می‌تواند گردشاره‌های بیشتری را میخکوب کرده و ممانعت مؤثرتری در برابر حرکت آنها ایجاد کند. نقش نانوذرات TiO<sub>2</sub> در ایجاد فرآیند میخکوبی در زمینه ابررسانای دمابالای BSCCO به صورت نمادین در شکل (۱۰) به تصویر کشیده شده است.

Bi-2223 می‌توان به خواص ابررسانایی مطلوبی نظیر دمای بحرانی  $107/4$  کلوین، چگالی جریان بحرانی  $17/87 \times 10^5$  آمپر/سانتی متر مربع و میدان برگشت‌ناپذیر  $1/81$  تسلا و میدان بحرانی اول  $0/159$  تسلا دست یافت.

### تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از پژوهشگاه نیرو، به دلیل حمایت‌های مالی صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنند.

پراش پرتوی ایکس نشان می‌دهد که افزودن مقادیر کم ( $0/2$  و  $0/4$  درصد وزنی) نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر شکل‌گیری فاز مطلوب ابررسانایی Bi-2223 تأثیر محسوسی نداشته و افزودن مقادیر بالاتر نانوذرات ( $0/8$  درصد وزنی) درصد شکل‌گیری فاز مطلوب ابررسانایی Bi-2223 را کاهش می‌دهد. همچنین، پارامترهای شبکه کامپوزیت‌ها تغییر خاصی نسبت به نمونه خالص Bi-2223 ندارد. بنابراین می‌توان چنین استدلال کرد که نانوافزودنی‌های دی‌اکسید تیتانیوم به ساختار شبکه Bi-2223 وارد نشده‌اند. براساس اندازه‌گیری‌های مغناطیسی، با افزودن  $0/2$  درصد وزنی دی‌اکسید تیتانیوم نانوذره به ابررسانای

### واژه‌نامه

1. high temperature superconductors
2. thermo gravimetric/differential thermal analysis (TG-DTA)
3. X-ray diffraction (XRD)
4. pinning

5. vortices
6. field emission scanning electron microscopy (FESEM)
7. superconducting quantum interface device
8. Bean's equation

### مراجع

1. Aytekin, İ. S., Ersin, M., and Özkurt, B., "Physical, Magnetic and Mechanical Properties of Bi-2212 Superconductors Prepared by High Pelletization Pressure", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 26, pp. 1799-1805, 2015.
2. Safran, S., Ozturk, H., Bulut, F., and Ozturk, O., "The Influence of Re-Pelletization and Heat Treatment on Physical, Superconducting, Magnetic and Micro-Mechanical Properties of Bulk BSCCO Samples Prepared by Ammonium Nitrate Precipitation Method", *Ceramic International*, Vol. 43, pp. 1-7, 2017.
3. Li, D., Zhang, H., Gao, X., Yang, S., and Chen, Q., "Effect of the Fabrication Process on the Electrical Properties of Polycrystalline  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ", *Ceramic International*, Vol. 42, pp. 1728-1732, 2016.
4. Tinkham, M., *Introduction to Superconductivity*, First ed., p. 98, Mineola, New York, 1996.
5. Sharma, D., Kumar, R., and Awana, V. P. S., "DC and AC Susceptibility Study of Sol-Gel Synthesized  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  Superconductor", *Ceramic International*, Vol. 39, pp. 1143-1152, 2013.
6. Marta, L., and Zaharescu, M., "Different Sol-Gel Routes for the BSCCO Synthesis", *Revue Roumaine de Chimie*, Vol. 47, pp. 1261-1266, 2002.
7. Lu, X., Wang, T., and Qi, Y., "Crystalline Characteristics and Superconducting Properties of Bi2212 Thin Films by Pechini Sol-Gel Method: Effect of Heating Rate on the Film Growth", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 77, pp. 100-108, 2016.
8. Chen, Y. L., and Stevens, R., "2223 Phase Formation in Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-0: 111, The Role of Atmosphere", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 75, pp. 1160-1166, 1992.
9. Pakdil, M., Bekiroglu, E., Oz, M., Saritekin, N. K., and Yildirim, G., "Role of Preparation Conditions of Bi-2223 Ceramic Materials and Optimization of Bi-2223 Phase in Bulk Materials with Experimental and Statistical Approaches", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 673, pp. 205-214, 2016.
10. Darsono, N., and Raju, D. Y. K., "Effects of the Sintering Conditions on the Structural Phase Evolution and  $T_C$  of  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Prepared using the Citrate Sol-Gel Method", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 29, pp. 1491-1497, 2016.
11. Fallah-Arani, H., Baghshahi, S., Sedghi, A., Stornaiuolo, D., Tafuri, F., Massarotti, D., and Riahi-Noori, N., "The Influence of Heat Treatment on the Microstructure, Flux Pinning and Magnetic Properties of Bulk BSCCO Samples Prepared by Sol-Gel Route", *Ceramic International*, Vol. 39, pp. 1143-1152, 2017.

12. Huang, Y. T., Shy, D. S., and Chen, L. J., "Effects of Powder Calcination on the Properties of Bi-2223 Tape", *Physica. C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 254, pp. 159-166, 1995.
13. Yahya, S. Y., Jumali, M. H., Lau, K. T., and Abd-Shukor, R., "Transport Critical Current Density of Bi-Sr-Ca-Cu-O/Ag Superconductor Tapes with Addition of Magnetic Nanopowder  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Science Technology and Advanced Materials*, Vol. 6, pp. 525-528, 2005.
14. Foltyn, M., Civale, S. R., MacManus-Driscoll, L., Jia, J. L., Maiorov, Q. X., Wang, B., and Maley, H., "Materials Science Challenges for High-Temperature Superconducting Wire", *Nature Materials*, Vol. 6, pp. 631-642, 2007.
15. Fallah-Arani, H., Baghshahi, S., Sedghi, A., Stornaiuolo, D., Tafuri, F., and Riahi-Noori, N., "Enhancement in Superconducting Properties of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8+ $\delta$</sub>  (Bi-2212) by Means of Boron Oxide Additive", *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 548, pp. 31-39, 2018.
16. Biju, A., Vinod, K., Sarun, P. M., Syamaprasad, U., Biju, A., Vinod, K., Sarun, P. M., and Syamaprasad, U., "Highly Enhanced Flux Pinning in Pb and Rare Earth Codoped Bi-2212", *Applied Physics Letters*, Vol. 90, pp. 2505-2510, 2007.
17. Ghattas, A., Annabi, M., Zouaoui, M., Ben Azzouz, F., and Ben Salem, M., "Flux Pinning by Al-based Nano Particles Embedded in Polycrystalline (Bi,Pb)-2223 Superconductors", *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 468, pp. 31-38, 2008.
18. Saritekin, N. K., Pakdil, M., Bekiroglu, E., and Yildirim, G., "Examination of Effective Nucleation Centers for Flux Pinning of Vortices and Optimum Diffusion Annealing Temperature for Au-Diffusion-Doped Bi-2212 Polycrystalline Compound", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 688, pp. 637-646, 2016.
19. Zouaoui, M., Ghattas, A., Annabi, M., Ben Azzouz, F., and Ben Salem, M., "Effect of Nano-Size ZrO<sub>2</sub> Addition on the Flux Pinning Properties of (Bi, Pb)-2223 Superconductor", *Superconducting Science and Technology*, Vol. 21, p. 125005, 2008.
20. Abou-Aly, A. I., Abdel Gawad, M. M. H., Awad, R., and G-Eldeen, I., "Improving the Physical Properties of (Bi, Pb)-2223 Phase by SnO<sub>2</sub> Nano-particles Addition", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 24, pp. 2077-2084, 2011.
21. Annabi, M., M'chirgui, A., Ben Azzouz, F., Zouaoui, M., and Ben Salem, M., "Addition of Nanometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> During the Final Processing of (Bi,Pb)-2223 Superconductors", *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 405, pp. 25-33, 2004.
22. Azman, N. J., Abdullah, H., and Abd-shukor, R., "Transport Critical Current Density of (Bi<sub>1.6</sub>Pb<sub>0.4</sub>)Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub> Ceramic Superconductor with Different Nanosized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Addition", *Advances in Condensed Matter Physics*, Vol. 2014, pp. 1-8, 2014.
23. Jiang, J., and Abell, J. S., "Effects of Precursor Powder Calcination on Critical Current Density and Microstructure of Bi-2223/Ag Tapes", *Superconductor Science and Technology*, Vol. 10, pp. 678-685, 1999.
24. Ghattas, A., Annabi, M., Zouaoui, M., Ben Azzouz, F., and Ben Salem, M., "Flux Pinning by Al-Based Nano Particles Embedded in Polycrystalline (Bi,Pb)-2223 Superconductors", *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 468, pp. 31-38, 2008.
25. Ling Chen, Y., and Stevens, R., "2223 Phase Formation in Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O: 11, The Role of Temperature- Reaction Mechanism", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 75, No. 151, pp. 1150-1159, 1992.
26. Ling Chen, Y., and Stevens, R., "2223 Phase Formation in Bi( Pb)-Sr-Ca-Cu-O: 11, 2223 Phase Formation in Bi( Pb)-Sr-Ca-Cu-O: I, The Role of Chemical Composition", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 75, No. 151, pp. 1142-1149, 1992.
27. Ben Azzouz, F., Yangui, A. M. Ö, B., Boulesteix, C., and Ben Salem, M., "Synthesis , Microstructural Evolution and the Role of Substantial Addition of PbO During the Final Processing of (Bi , Pb)-2223 Superconductors", *physica C*, Vol. 356, pp. 83-96, 2001.
28. Pakdil, M., Bekiroglu, E., Oz, M., Saritekin, N. K., and Yildirim, G., "Role of Preparation Conditions of Bi-2223 Ceramic Materials and Optimization of Bi-2223 Phase in Bulk Materials with Experimental and Statistical Approaches", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 673, pp. 205-214, 2016.
29. Dong, Y., Sun, A., Zhang, H., Zhang, M., and Xu, B., "The Effect of Sn Substitution of Pb on Microstructure and Superconducting Properties of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 29, pp. 2-6, 2016.
30. Chen, S. Y., Chen, I. G., Hsieh, P. C., and Wu, M. K., "Effect of Nano-Scale Additions on the Enhancement of Superconductivity in Y-Ba-Cu-O Materials", *Journal of Electroceramics*, Vol. 13, pp. 857-863, 2004.
31. Aftabi, A., and Mozaffari, M., "Intergranular Coupling, Critical Current Density, and Phase Formation Enhancement of Polycrystalline Nanoparticle Addition", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 28, pp. 2337-2343, 2015.
32. Bae, M., Kim, M., and Lee, S., "Effect of HgI<sub>2</sub> Intercalation on Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>: Interlayer Coupling Effect", *Physical Review B*, Vol. 53, pp. 416-421, 2000.
33. Shigeta, I., Abiru, T., Abe, K., Nishida, A., and Matsumoto, Y., "Temperature and Field Dependence

- of Magnetization of  $MgB_2$  Polycrystals”, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 392-396, pp. 359-363, 2003.
34. Kvartskhava, I. G, Sarkisyan, A. G., and Zhghamadze, V., “Enhancement of Phase Formation and Critical Current Density in (bi,pb)-2223 Superconductor by Boron Addition and Ball Milling”, *International Journal of Advanced Physics*, Vol. 3, pp. 1-5, 2016.

# EVALUATION OF THE ENFUANCE OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES ON THE STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\theta}$

H. Fallah-Arani<sup>1\*</sup>, S. Baghshahi<sup>2</sup>, A. Sedghi<sup>2</sup> and F. Shahbaz Tehrani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Non-Metallic Materials Research Group, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

(Received: 6 August 2020; Accepted: 7 June 2021)

## ABSTRACT

In this research, the influence of titanium dioxide nanoparticles on the structural and magnetic properties of high-temperature superconductor  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\theta}$  (Bi-2223) from the Bi-based ceramic system (BSCCO) was studied. In order to investigate the synthesized samples, X-ray diffractometry and magnetic measurements were performed. Based on the magnetic measurements, the superconductivity transition temperature declined with the increase in the nanoparticles' content. The addition of nanoparticles affected on the hysteresis loop width. Accordingly, the compound containing 0.2 wt.% nanoparticles had the maximum magnetization, hysteresis loop width, and critical current density.

**Keywords:** Bi-2223 superconductor; Titanium dioxide; Hysteresis loop; Magnetic susceptibility.

## 1. INTRODUCTION

High-temperature superconductor (HTS) materials have fascinated enormous attention in materials science because of their potential applications in many fields such as energy storage, power transmission and fault current limiter. In polycrystalline compounds, weak links generated by grain boundaries restrict the inter-granular critical current density ( $J_c$ ). A large body of research has evaluated the effect of various doping and additive on  $J_c$  and pinning mechanism of the BSCCO including nanoparticles (NPs), and other materials [1-3]. Abou-Aly et al. [1] reported the influence of nano-sized  $\text{SnO}_2$  addition on the Bi-2223 ceramic and found that the critical current enhanced by a small amount of  $\text{SnO}_2$  (0.4 wt.%) due to the improvement of grain connectivity and flux pinning. Annabi et al. [2] studied the effects of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs addition on the flux pinning and superconducting properties of Bi-2223. They concluded that a rise in effective pinning centers and a comprehensive variation of vortex pinning mechanisms were detected for the 0.2 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs added sample [2].

Although extensive evidence exists about the

\*: hfallah@nri.ac.ir

effect of nano additives on BSCCO, the impact of functionalized  $\text{TiO}_2$ -NPs on the superconducting features of BSCCO is extremely rare. Therefore, in the present study, we aim to use the  $\text{TiO}_2$ -NPs and explore the structural, magnetic, and superconducting parameters of synthesized samples such as the  $T_c$  and  $J_c$  with different amounts of  $\text{TiO}_2$ -NPs. Then, we determine the optimum value for  $\text{TiO}_2$ -NPs to improve the magnetization  $J_c$ .

## 2. MATERIALS AND METHODS

The sol-gel method was used for synthesizing ceramic composites  $(\text{Bi-Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_\theta + x\text{TiO}_2$ , where  $x = 0.0, 0.2, 0.4, \text{ and } 0.8$  wt.%. First, Bi-2223 ceramic was synthesized as indicated in our previous work [3]. Then, the surface of  $\text{TiO}_2$ -NPs was modified with hydroxyl groups using distilled toluene 2-4 diisocyanate (TDI) and dried toluene. Next, the particles were dried at 110 °C for 12 hours followed by stirring  $\text{TiO}_2$ -NPs (3 g) and TDI (3.12 g) in 50 ml of dried toluene by an ultrasonic bath for 15 minutes. The resultant mixture was aerated by the Freeze-Pump-Thaw method in four stages. In addition, the mixture was placed on a magnetic mixer at 95 °C



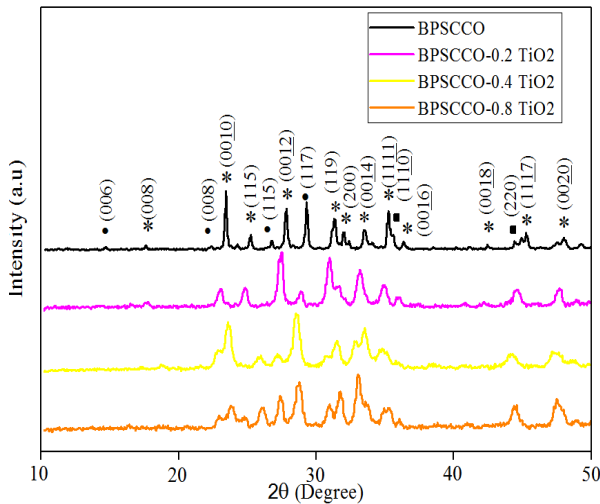


Figure 1. XRD patterns of the composites

for 6 hours and then separated by centrifugation. Further, the obtained powder was washed with water-free toluene so that unreacted TDI or the adsorbed TDI on the surface was physically eliminated. Then, the functionalized  $\text{TiO}_2$  powder was dried at 80 °C for 24 hours in a vacuum dryer. To study the impact of  $\text{TiO}_2$ -NPs, the synthesized Bi-2223 powder was mixed with different amounts of the modified  $\text{TiO}_2$ -NPs and milled for 30 minutes. Next, the powder was calcined at 820 °C for 24 hours and pressed into pellets and finally sintered at 850 °C for 100 hours in the air atmosphere.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Structural studies

The X-ray diffraction (XRD) patterns of synthesized composites with various values of  $\text{TiO}_2$ -NPs are displayed in Figure 1. The XRD patterns of the prepared composites were refined using the “Material Analysis Using Diffraction” (MAUD) software and Rietveld’s method. The obtained results are listed in Table 1. Based on the MAUD analysis, all samples have the Bi-2223 as the main phase along with Bi-2212 and Bi-2201 as the minor phases. In addition, the volume fraction of the Bi-2223 phase declines with increasing the amounts of  $\text{TiO}_2$ -NPs. As displayed in Figure 1., XRD-peaks related to the  $\text{TiO}_2$ -NPs have not distinguished even though for high amounts of  $\text{TiO}_2$ -NPs. Based on the obtained data, lattice parameters remain unchanged with increasing the  $\text{TiO}_2$ -NPs addition for the synthesized compounds. Consequently, it seems that  $\text{TiO}_2$ -NPs have not entered to the Bi-2223 structure.

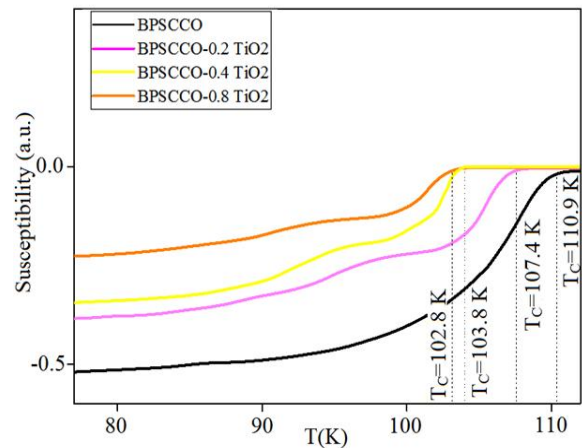


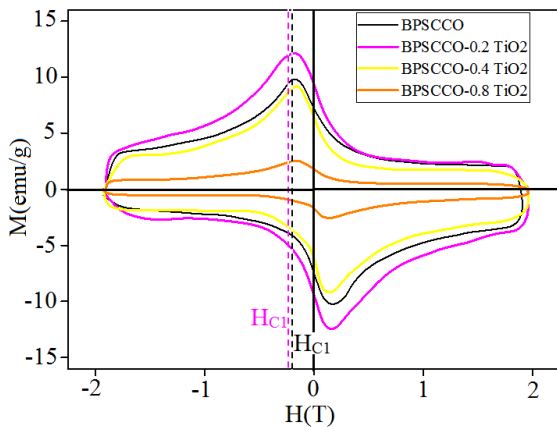
Figure 2. The  $\chi_{dc}$  versus temperature for various amounts of  $\text{TiO}_2$ -NPs under  $H=10$  Oe

#### 3.2. Magnetic studies

Direct current magnetic susceptibility versus temperature ( $\chi_{dc}(T)$ ) was discovered for different amounts of  $\text{TiO}_2$ -NPs under a magnetic field of 10 Oe (Figure 2). For the Bi-2223 sample, the magnetic susceptibility gradually decreases with reducing temperature and then a single-step superconductivity transition occurs at  $T_c=110.9$  K. Regarding to other samples, the same behavior appears for the  $\chi_{dc}(T)$  and a second superconductivity transition is observable. For all composites, the value of  $T_c$  changes as a function of the amount of NPs and decreases with increasing of NPs. The reason for this decrease can be attributed to the strain created at the interface between the additive and the superconductor. The magnetic hysteresis loops within the range of  $H= \pm 2$  T have been measured at 10 K for flux pinning mechanism investigations (Figure 3). Noticeably, the surface area of hysteresis curves changes upon increasing the  $\text{TiO}_2$ -NPs and the synthesized sample with 0.2 wt.%  $\text{TiO}_2$ -NPs has the largest surface area and magnetization values which may correspond to the better grain morphology and stronger flux pinning. The  $J_c(H)$  of the synthesized composites is calculated from Bean’s model using hysteresis loops at 10 K. Based on the calculated data, the composite with  $x=0.2$  possesses the maximum  $J_c$ . So, it can be proposed that a low amount of  $\text{TiO}_2$ -NPs as artificial pinning centers can improve the connectivity and morphology of grains and lead to greater  $J_c$  in comparison to the Bi-2223 sample.

**Table 1. The calculated parameters for the different amounts of TiO<sub>2</sub>-NPs**

Sample x	Volume fraction of phases (%)			Lattice parameters	
	2223	2212	2201	a≈b(Å)	c(Å)
0.0	~89	~9	~2	3.823(1)	37.074(4)
0.2	~85	~10	~5	3.823(1)	37.074(2)
0.4	~82	~12	~6	3.823(3)	37.074(4)
0.8	~77	~13	~10	3.823(2)	37.074(5)

**Figure 3. Magnetization hysteresis loops at 10 K**

#### 4. CONCLUSION

In this paper, the impact of TiO<sub>2</sub>-NPs on the structural, superconductivity, and flux pinning properties of Bi-2223 superconductors was studied. XRD patterns specified that TiO<sub>2</sub>-NP addition changed the volume fraction of superconductivity phases, but did not alter the lattice parameters. According to magnetic measurements, the highest J<sub>C</sub> and H<sub>max</sub> values were related to the 0.2 wt.% TiO<sub>2</sub>-NP added sample. Therefore, the results verified a great efficiency of flux pinning in the Bi-2223 superconductor by TiO<sub>2</sub>-NP.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to Niroo Research Institute for financial supports.

#### CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that this article was written by them with the financial support of Niroo Research Institute and has not been published elsewhere.

#### REFERENCES

1. Abou-Aly, A. I., Abdel Gawad, M. M. H., Awad, R., and G-Eldeen, I., "Improving the Physical Properties of (Bi, Pb)-2223 Phase by SnO<sub>2</sub> Nano-particles Addition", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 24, pp. 2077-2084, 2011.
2. Annabi, M., M'chirgui, A., Ben Azzouz, F., Zouaoui, M., and Ben Salem, M., "Addition of Nanometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> During the Final Processing of (Bi,Pb)-2223 Superconductors", *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, Vol. 405, pp. 25-33, 2004.
3. Fallah-Arani, H., Baghshahi, S., Sedghi, A., Stornaiuolo, D., Tafuri, F., and Massarotti, D., "The Influence of Heat Treatment on the Microstructure, Flux Pinning and Magnetic Properties of Bulk BSCCO Samples Prepared by Sol-Gel Route", *Ceramic International*, Vol. 39, pp. 1143-1152, 2017.