



بهینه‌سازی پارامترهای الکتروشیمیایی در سنتز ابررسانای سرامیکی پایه- بیسموت

هادی عادل خانی*^۱، مجتبی احمدی^۲، هوشنگ عراقی کزاز^۲

۱. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۳۶۵، تهران - ایران

۲. دانشکده‌ی مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵، تهران - ایران

چکیده: در این پژوهش، ماده ابررسانای سرامیکی پایه- بیسموت (BSCCO) به روش رسوب الکتروشیمیایی تهیه، و خواص آن مطالعه شده است. الکترولیت مورد استفاده بر پایه‌ی ترکیبات نترات بیسموت $[Bi(NO_3)_3]$ ، نترات مس $[Cu(NO_3)_2]$ ، نترات کلسیم $[Ca(NO_3)_2]$ و نترات استرانسیم $[Sr(NO_3)_2]$ در حلال دی‌متیل سولفواکسید $[(CH_3)_2SO, DMSO]$ است. از آند مسی (Cu) و کاتد نقره‌ای (Ag) برای تهیه‌ی رسوب الکتروشیمیایی استفاده شده است. در شرایط اختلاف پتانسیل ۵V و دمای $55^\circ C$ ، بهینه پتانسیل و دما برای تولید رسوب ماده‌ی ابررسانا مشاهده شد. پروفایل پراش (XRD)، وجود فاز BSCCO-2212 را در نمونه تأیید کرد. این نمونه، یک ساختار نانو- برگ‌شکل با دمای گذار $85 K (T_c)$ را نشان می‌دهد.

کلیدواژه‌ها: ابررسانای سرامیکی پایه- بیسموت، رسوب الکتروشیمیایی، ساختار بلوری، مورفولوژی، دمای گذار

Optimization of Electrodeposition Parameters for Preparation of Bismuth-Based Superconductor

H. Adelkhani*¹, M. Ahmadi², H. Araghi²

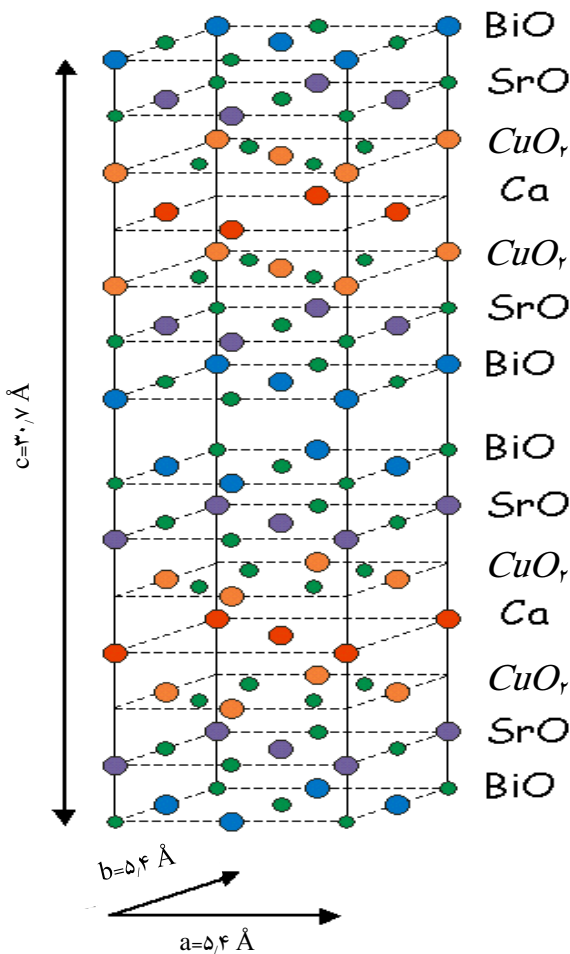
1. Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran
2. Energy Engineering & Physics Department, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran – Iran

Abstract: In this paper, BSCCO bismuth-based superconductor material is prepared by the electrodeposition method. The electrolyte compositions are based on bismuth nitrate $[Bi(NO_3)_3]$ copper nitrate $[Cu(NO_3)_2]$, calcium nitrate $[Ca(NO_3)_2]$, strontium nitrate $[Sr(NO_3)_2]$ and DMSO $[(CH_3)_2SO]$ as the solvents. The properties of BSCCO are studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). In the electrodeposition method, copper (Cu) and silver (Ag) are used as the anode and cathode, respectively. The optimal efficiency for electrodeposition of a superconductor material is observed at voltage: 5V and temperature: $55^\circ C$. BSCCO-2212 phase in the electrodeposited sample is confirmed by XRD. The sample shows nano-leaf morphology, with a transition temperature (T_c) is 85 K.

Keywords: Bismuth-Based Superconductor, Electrodeposition, Crystal Structure, Morphology, Transition Temperature



هم‌چنین با تزریق عنصر نقره در ابررسانای پایه- بیسموت و تشکیل ابررسانای Bi-2212/Ag با دمای گذار 77 K، سنتز به روش



شکل ۱. ساختار بلوری ابررسانای $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (BSCCO-2212) [۳].

رسوب الکتروشیمیایی انجام شده است [۱۵]. همانند سایر فرایندهای سنتز الکتروشیمیایی، عواملی مانند نوع الکترولیت، دما، زمان و پتانسیل به کار رفته در سنتز الکتروشیمیایی نقش مؤثری دارند و تعیین شرایط بهینه‌ی این عوامل مهم است. از حلال‌های آلی مورد استفاده در سنتز الکتروشیمیایی مواد ابررسانا می‌توان دی‌متیل سولفو اکسید (DMSO) و اتیل ۳ متیل ایمیدازولیوم کلراید/کلراید آلومینیم (1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride/ AlCl_3) را نام برد. نتایج نشان می‌دهد که در سنتز ابررسانای فلزی FeSe، پتانسیل به کار رفته نقش مهمی دارد [۱۶، ۱۷]، به طوری که ساختارهای متفاوتی از این ماده‌ی ابررسانا برحسب مقدار آن در ابعاد نانومتری تشکیل می‌شود. یکی دیگر از عوامل مؤثر بر فرایند

۱. مقدمه

ابررساناها موادی مهم، استراتژیک و پرکاربرد در صنایع مختلف هستند (استفاده به صورت‌های سیم و کابل در ترانسفورماتور و موتورها، ذخیره‌ساز مغناطیسی^(۱) و سوئیچ‌های ابررسانا). هم‌چنین یکی از کاربردهای مواد ابررسانا در راکتورهای گداخت هسته‌ای است [۱، ۲]. در مواد ابررسانا، اگر دما به کم‌تر از یک مقدار مشخص برسد، مقاومت ماده صفر می‌شود. دمایی که یک ابررسانا در آن مقاومت خود را از دست می‌دهد، دمای گذار^(۲) ابررسانا (T_C) نامیده می‌شود. این دما از پارامترهای مهم و کلیدی در تعیین کارایی مواد ابررسانا است.

مواد مختلف به شکل عنصر، آلیاژ، ترکیب فلزی و یا ترکیب سرمیکی از خود رفتار ابررسانایی نشان می‌دهند. در میان انواع سرمیکی، ابررساناهای پایه- بیسموت به دلیل دمای گذار بالا از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. روش‌های رسوب شیمیایی، رسوب بخار فیزیکی، رسوب بخار شیمیایی و سل- ژل برای تهیه‌ی مواد ابررسانا استفاده می‌شوند [۱، ۳-۸].

هدف از این مقاله، تهیه‌ی ابررسانای پایه- بیسموت (BSCCO) به روش رسوب الکتروشیمیایی، و بهینه‌سازی عوامل مؤثر در سنتز (ولتاژ، زمان رسوب‌دهی و دمای الکترولیت) است.

۲. تئوری

در شکل ۱، ساختار بلوری یک ابررسانای پایه- بیسموت نشان داده شده است. روش رسوب الکتروشیمیایی، به عنوان یک روش ساده و کم‌هزینه در سنتز مواد ابررسانای سرمیکی، مانند BSCCO^(۳) و یا ابررسانای فلزی مانند FeSe استفاده می‌شود

[۹-۱۳]. از دیگر مزایای این روش می‌توان به سرعت مناسب سنتز ابررسانا، سنتز در دمای پایین، و امکان تزریق مواد مختلف در ساختار ابررسانا و تهیه‌ی مواد ابررسانا بر سطح الکترودهای مختلف از نظر اندازه و شکل هندسی اشاره کرد. الکترولیت مورد استفاده در سنتز الکتروشیمیایی مواد ابررسانا، حاوی یون‌های سازنده‌ی ماده‌ی ابررسانا و حلال (آب یا حلال‌های آلی) است. به عنوان مثال، با استفاده از روش رسوب الکتروشیمیایی، ابررسانای BSCCO با دمای گذار ۸۵ تا ۹۶K تهیه شده است [۱۴].



الکترونی روبشی (AIS ۲۱۰۰) استفاده شد. عملیات حرارتی نمونه در دمای گذار (T_c) 820°C به مدت ۴h، در آزمایشگاه ابرسانایی دانشکده‌ی فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شد. در جدول ۱، شرایط رسوب الکتروشیمیایی (ولتاژ، زمان و دما) و وزن رسوب حاصل در سطح کاتد ارائه شده است.

جدول ۱. پتانسیل به کار رفته، دمای الکترولیت، جرم رسوب و زمان رسوب‌گیری

| ردیف | پتانسیل (V) | دمای رسوب ($^\circ\text{C}$) | جرم رسوب (mg) | زمان رسوب‌گیری (min) |
|------|-------------|--------------------------------|---------------|----------------------|
| ۱ | ۴ | ۳۰ | ۳۹٫۱ | ۱۰ |
| ۲ | ۴ | ۳۰ | ۷۰٫۹ | ۲۰ |
| ۳ | ۴ | ۳۰ | ۸۴٫۹ | ۲۶ |
| ۴ | ۵ | ۳۰ | ۴۳٫۶ | ۱۰ |
| ۵ | ۵ | ۳۰ | ۷۴٫۴ | ۲۰ |
| ۶ | ۵ | ۳۰ | ۸۳٫۲ | ۲۳ |
| ۷ | ۶ | ۳۰ | ۴۶٫۶ | ۱۰ |
| ۸ | ۶ | ۳۰ | ۸۲٫۱ | ۱۸ |

۴. نتایج و بحث

۴.۱. ولتاژ بهینه

پتانسیل به کار رفته، پارامتر اساسی در فرایند رسوب الکتروشیمیایی است و انتخاب مناسب آن در تشکیل محصول نهایی در سطح کاتد نقش مهمی دارد. دمای الکترولیت، جنس آند و کاتد، نوع الکترولیت و نوع رسوب موردنظر بر مقدار این پارامتر تأثیر به سزایی دارد. در یک فرایند الکتروشیمیایی، یک محدوده‌ی پتانسیل مجاز وجود دارد که بهترین رسوب در یک مقدار پتانسیل بهینه، ایجاد می‌شود. برای این محدوده، دو حد پایینی و بالایی وجود دارد. در صورتی که پتانسیل به کار رفته کم‌تر از مقدار مجاز باشد، شرایط ترمودینامیکی رسوب الکتروشیمیایی آماده نیست. بنابراین طی فرایند الکتروشیمیایی، رسوبی به دست نمی‌آید. در صورتی که این پتانسیل بیش‌تر از مقدار مجاز باشد، امکان وقوع واکنش‌های جانبی (احیا یا اُکسایش حلال، اکسیژن و دیگر اجزای محلول) وجود دارد. این نتایج نشان می‌دهند که در پتانسیل‌های کم‌تر از ۴V، رسوبی به دست نمی‌آید، چرا که شرایط ترمودینامیکی برای تهیه‌ی رسوب وجود ندارد. هم‌چنین نتایج نشان می‌دهد که در پتانسیل‌های بیش از ۶V، رسوب بیش‌تری در یک زمان مشخص تشکیل می‌شود.

سنتز الکتروشیمیایی مواد ابرسانا، زمان فرایند است. زمان فرایند تهیه‌ی ماده‌ی ابرسانای به روش الکتروشیمیایی باید به دقت کنترل شود. چرا که در زمان‌های زیاد، به دلیل افزایش ضخامت، امکان جدا شدن رسوب ابرسانا از سطح الکترود وجود دارد. به عنوان مثال در سنتز الکتروشیمیایی ابرسانای Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu، زمان ۴۰ min برای رسوب‌دهی الکتروشیمیایی انتخاب شده است [۱۴].

۳. روش‌های تجربی

در این پژوهش، یک صفحه‌ی مسی به صورت آند (اندازه‌ی $10 \times 3 \text{ cm}$ با سطح غوطه‌وری 18 cm^2) در نظر گرفته شد. کاتد نقره‌ای با اندازه‌ی $10 \times 1 \text{ cm}$ انتخاب شد که سطح غوطه‌وری آن در الکترولیت برابر با 6 cm^2 است. با توجه به این که سطح آند بیش‌تر از کاتد است، می‌توان گفت که توزیع چگالی جریان در تمامی سطح کاتد به صورت یکنواخت خواهد بود. کاتد به فاصله‌ی 4.5 cm از آند قرار گرفت. عملیات جلای مکانیکی با استفاده از کاغذ سمباده (با درجات سختی متفاوت) به منظور حذف لایه‌ی اکسید طبیعی تشکیل شده بر روی الکترودها صورت می‌گیرد. سپس نمونه‌ها با آب مقطر و استون و با کمک دستگاه فراصوت تمیزکاری می‌شوند.

مواد استفاده شده به عنوان حلال شامل 10.8970 mg از $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، 5.821 mg $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، 4.463 mg $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ از 3.072 mg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ و 200 ml از $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (DMSO) است. مواد شیمیایی تماماً از خلوص آزمایشگاهی برخوردار بودند. پس از آن که نمک‌ها درون بوته کوبیده و ریز شدند، اندازه‌ی مورد نیاز با ترازو اندازه‌گیری، و درون بشر ریخته شد. در ادامه، حلال دی‌متیل سولفواکسید به بشر افزوده، و به مدت ۲h بر روی همزن قرار داده شد. در مرحله‌ی تهیه‌ی الکترولیت، دمای محلول برابر با 30°C تنظیم شد. هم‌زدن به منظور همگن شدن محلول انجام شد. پس از مرحله‌ی تهیه‌ی نمونه‌ها و عملیات حرارتی، برای تعیین ساختار بلوری

مطالعات مورفولوژی نمونه‌ها به ترتیب از دستگاه پراش پرتو- ایکس (Shimadzu X-ray-Cu Ka 30 kV) و میکروسکوپ



اما به دلیل وقوع واکنش احیا برای دی‌متیل سولفواکسید $[(CH_3)_2SO]$ و تولید متان تیول (CH_3SH) که به صورت گاز است، نمونه‌های حاصل از پیوستگی مناسب برخوردار نیستند. بنابراین با توجه به شرایط انتخابی برای الکترولیت، حد پایین و بالای پتانسیل در مقادیر ۴ و ۶V در نظر گرفته، و بهینه پتانسیل رسوب‌گیری ۵V انتخاب شد.

۲.۴ زمان بهینه

بر اساس اطلاعات جدول ۱، در هر سه ولتاژ به کار رفته‌ی ۴، ۵ و ۶V، با افزایش زمان رسوب، مقدار آن نیز افزایش می‌یابد. زمان رسوب‌گیری اشاره شده در این جدول، مربوط به حداکثر زمانی است که رسوب در سطح الکتروود باقی می‌ماند و پس از آن ریزش اتفاق می‌افتد. در ۴V پس از گذشت حدود ۲۶ min، ریزش رسوب اتفاق می‌افتد. در ۵V مقدار حداکثر رسوب در ۲۰ min به دست می‌آید که این زمان برای ۶V در حدود ۱۸ min است. یکی از مهم‌ترین نکات در تهیه‌ی مواد ابررسانا به روش الکتروشیمیایی، زمان لازم فرایند است. چرا که با گذشت زمان و ایجاد رسوب در سطح الکتروود، (وابسته به شرایط کاری)، ریزش رسوب از سطح الکتروود در یک زمان مشخص اتفاق می‌افتد. این پدیده در سایر فرایندهای الکتروشیمیایی مانند آبکاری نیز معمول است. بنابراین برای زمان رسوب‌گیری از یک الکترولیت، یک زمان بهینه وجود دارد. در این جا هدف، تعیین زمان بهینه‌ی رسوب‌گیری الکتروشیمیایی مواد ابررسانا است. زمان مناسب برای حصول رسوبی با چسبندگی مناسب به سطح کاتد، با در نظر گرفتن آغاز ریزش رسوب تعیین شد. به بیان دیگر، با شروع ریزش رسوب، فرایند متوقف شد.

۳.۴ دمای بهینه

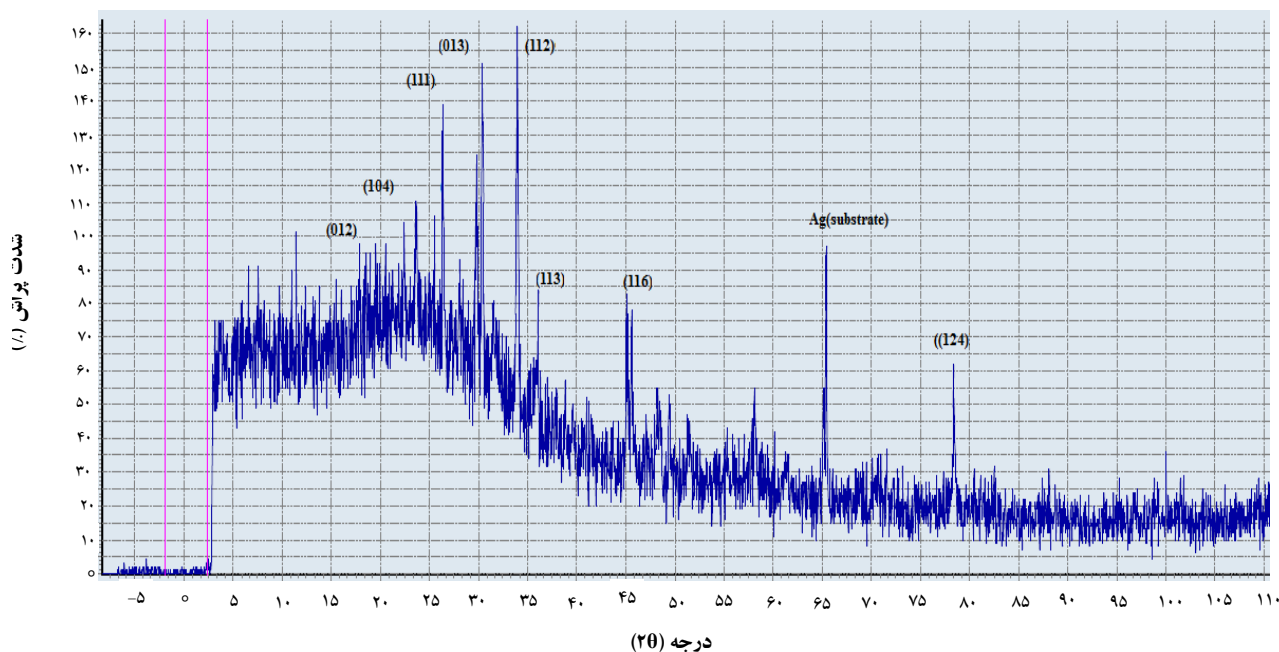
نتایج جدول ۱ بر اساس دمای $30^\circ C$ است. در مرحله‌ی بعد با ثابت نگه‌داشتن اختلاف پتانسیل در ۵V تأثیر تغییرات دمای الکترولیت بر فرایند رسوب‌گیری مطالعه، و نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که حداکثر بازده در دمای $55^\circ C$ اتفاق می‌افتد و در دماهای بالاتر و پایین‌تر از این دما، مقدار ماده رسوبی کم‌تر خواهد بود. بر اساس این نتایج، در دمای $55^\circ C$ ، شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی در فرایند رسوب‌گیری به مقدار بهینه‌ی خود نزدیک شده و بیش‌ترین بازده‌ی رسوب‌گیری در این دما حاصل می‌شود.

۴.۴ مشخصه‌یابی

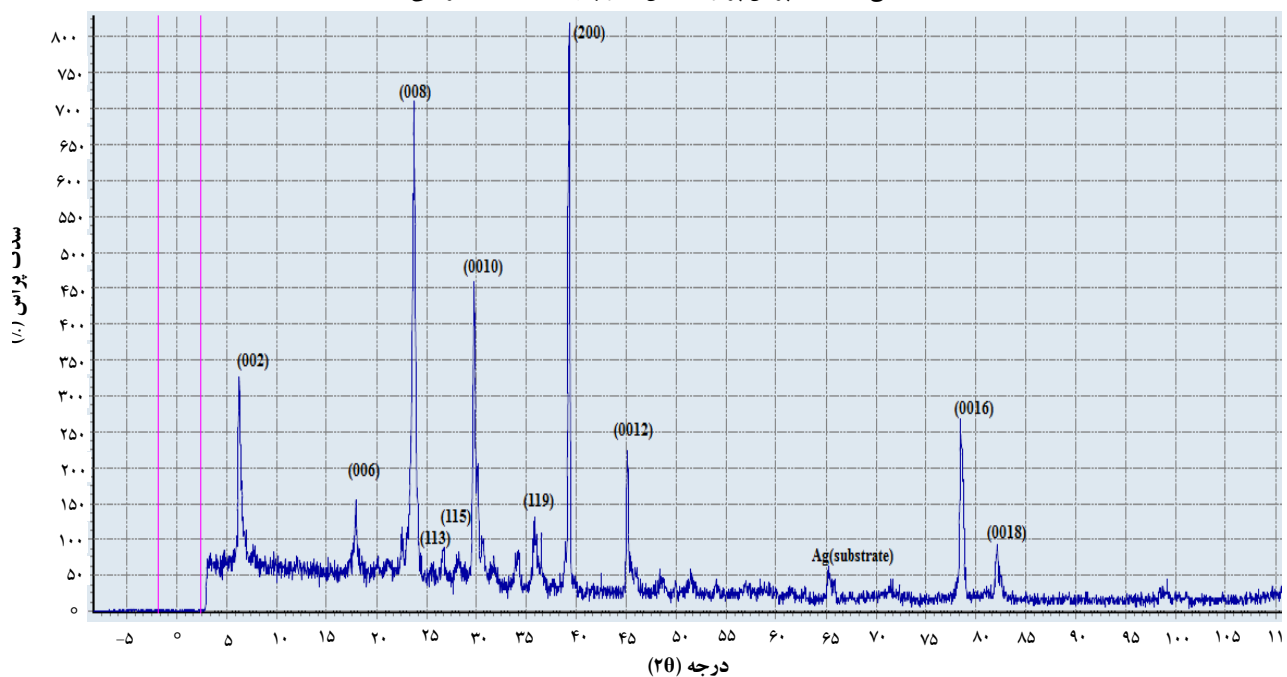
بعد از تهیه‌ی نمونه و عملیات حرارتی، ساختار بلوری، مورفولوژی و دمای گذار نمونه به کمک روش‌های XRD، SEM و آزمون دمای گذار انجام شد. نتایج آزمون XRD برای نمونه‌ی خام (دمای $25^\circ C$) و نمونه‌ی عملیات حرارتی شده (دمای $820^\circ C$) به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ نمایش داده شده است.

جدول ۲. دمای الکترولیت، زمان رسوب‌گیری و جرم رسوب

| ردیف | پتانسیل (V) | دمای رسوب ($^\circ C$) | جرم رسوب (mg) | زمان رسوب‌گیری (min) |
|------|-------------|--------------------------|---------------|----------------------|
| ۱ | ۵ | ۳۰ | ۸۳٫۲ | ۲۳ |
| ۲ | ۵ | ۴۵ | ۸۶٫۷ | ۷۱ |
| ۳ | ۵ | ۵۵ | ۸۸٫۱ | ۴۴ |
| ۴ | ۵ | ۶۵ | ۸۵٫۵ | ۲۶ |



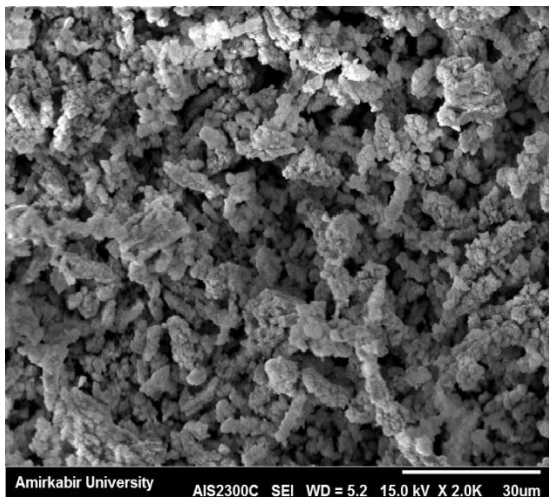
شکل ۲. طیف پراش پرتو- ایکس رسوب بدون عملیات حرارتی.



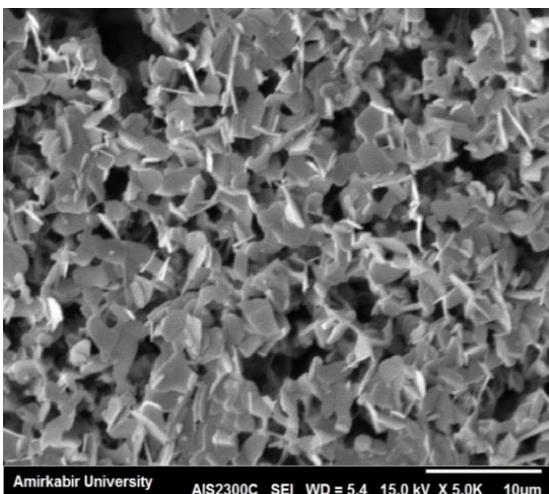
شکل ۳. طیف پراش پرتو- ایکس رسوب بعد از عملیات حرارتی.

دچار اکسایش می‌شود [۱۴، ۱۸، ۱۹]. بنابراین قله‌های مشاهده شده در طیف پراش پرتو ایکس، نمونه‌ی خام و بدون عملیات حرارتی (شکل ۲)، نشان‌دهنده‌ی یک ساختار آمورف بر مبنای عناصر مشارکت‌کننده در ماده‌ی ابررسانا و زیرلایه‌ی نقره‌اند. حضور سدیم می‌تواند مرتبط با ناخالصی‌های موجود در مواد اولیه و یا آب مقطر مورد استفاده برای شستشوی تجهیزات باشد.

روابط (۱) تا (۴) نشان‌دهنده‌ی پتانسیل واکنش کاهش هر یک از اجزای BSCCO است. بر این اساس می‌توان گفت که در الکترولیت پایه دی متیل سولفو اکسید (DMSO)، واکنش کاهش اتفاق افتاده است و پوششی از فلزهای احیا شده در سطح الکترود نقره (کاتد) تشکیل می‌شوند. اما بلافاصله بعد از خروج نمونه‌ی پوشش یافته با الکترولیت، به دلیل حضور اکسیژن به شکل یک عامل اکسیدکننده‌ی قوی [واکنش (۵)]، پوشش فلزی

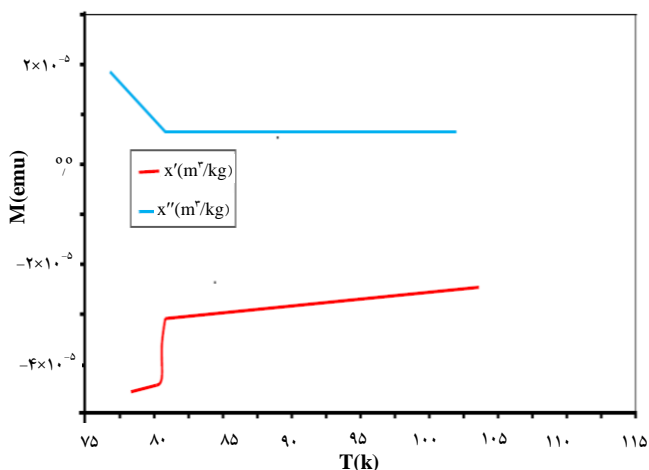


(الف)

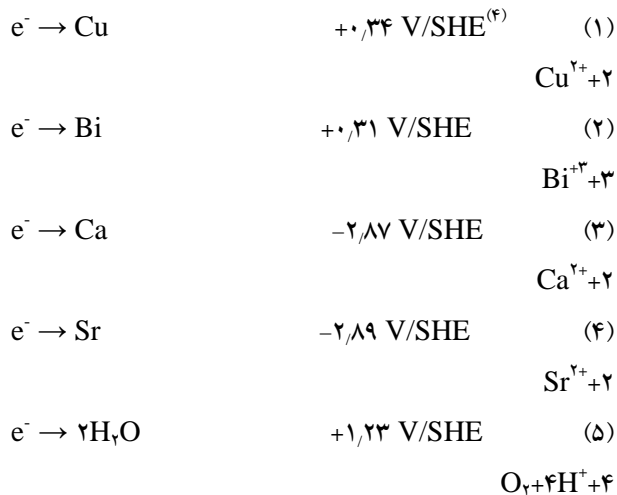


(ب)

شکل ۴. تصاویر SEM (الف) نمونه قبل از پخت و (ب) نمونه عملیات حرارتی شده در 820°C



شکل ۵. نتیجه‌ی آزمون دمای گذار (T_c) .



براساس طیف پراش پرتو- ایکس (شکل ۳)، ساختار بلوری مناسبی با قله‌های تیز و مشخص برای $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ در نتیجه‌ی عملیات حرارتی حاصل می‌شود. کد مرجع طیف پراش پرتو ایکس برای BSCCO-۲۲۱۲ عبارتست از ۰۴۵-۱۰۵۸-۰۰. در ماده‌ی ابررسانای $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ ، پارامتر شبکه براساس شدت قله‌ی $2\theta \approx 37-38^\circ$ که نشان‌دهنده‌ی صفحه‌ی (۲۰۰) است تعیین می‌شود که برای این نمونه پارامتر C شبکه $30,8 \text{ \AA}$ به دست آمد. این مقدار، مشابه مقادیر گزارش شده در سایر مراجع است [۳، ۲۰، ۲۱]. موضوع دیگری که در آزمون XRD برای نمونه‌ی بازپخت شده در عملیات حرارتی نتیجه می‌شود این است که جهت‌گیری غالب در راستای محور C است و بر سطح کاتد عمود است. حضور قله‌ی نقره مربوط به زیرلایه‌ی نقره‌ای است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ی خام و پخت شده در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. تصاویر SEM در نمونه‌ی خام و بدون عملیات حرارتی، ساختار کلوخه‌ای شکل را نشان می‌دهند، اما برای نمونه‌ی پخت شده، ساختاری نانو-برگی شکل را نشان می‌دهد. به بیان دیگر، عملیات حرارتی علاوه بر ساختار بلوری، بر مورفولوژی نمونه‌ها هم اثرگذار است.

نتیجه‌ی آزمون خاصیت ابررسانای نمونه و تعیین دمای گذار (T_c) در شکل ۵ نشان داده شده است. نتیجه‌ی به دست آمده نشان می‌دهد که نمونه‌ی حاصل دمای گذار ۸۵K دارد. این نتیجه در مقایسه با سایر گزارش‌های موجود، از هماهنگی مناسبی برخوردار است.



4. Standard Hydrogen Electrode

۵. نتیجه‌گیری

رسوب الکتروشیمیایی یک روش مناسب و کارآمد برای تهیه‌ی مواد ابررسانای سرامیکی است. در این روش، عواملی چون اختلاف پتانسیل و دمای الکترولیت نقش مهمی در بازدهی میزان تولید مواد ابررسانا دارند. در این پروژه، ضمن بهینه‌سازی این عوامل در اختلاف پتانسیل ۵V و دمای ۵۵°C، رسوب مناسب با حداکثر بازده به دست آمد. عملیات پخت نمونه در دمای ۸۲۰°C انجام شد و مشخصه‌یابی نمونه شامل ساختار بلوری، مورفولوژی و دمای گذار نمونه به کمک روش‌های XRD، SEM و آزمون دمای گذار انجام شد. نمونه‌ای خام فاقد ساختار بلوری است، اما با انجام عملیات حرارتی، ساختار بلوری در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. مطالعات مورفولوژی نشان از حضور ساختار برگ‌گی شکل در رسوب ماده‌ی ابررسانا دارد. آزمون دمای گذار، مقدار حدود ۸۵K را برای ماده‌ی ابررسانای سرامیکی پایه‌ی بیسموت (BSCCO) حاصل از فرایند الکتروشیمیایی نشان می‌دهد.

مراجع

پی‌نوشت‌ها

1. Superconducting Magnetic Energy Storage, SMES
2. Transition Temperature (T_c)
3. Yttrium Barium Copper Oxide, YBa_2Cu_3O
- [1] R. Hott, R. Kleiner, T. Wolf, G. Zwignagl, Superconducting materials – a topical overview, A. Narlikar (Ed.), *Frontiers in Superconducting Materials*, Springer Verlag, Berlin (2004).
- [2] N. Alinejad, N. Pishbin, D. Sohrabi, B. SeyedJalali, L. Shoushtari, B. Mirzaei, H. Adelkhani, Design and fabrication of superconducting spirals used in nuclear fusion systems, NSTRI, PRD-F3-92-001 (2014).
- [3] <http://hoffman.physics.harvard.edu/materials/CuprateIntro.php>.
- [4] N. Darsono, D.H. Yoon, K. Raju, Effects of the sintering conditions on the structural phase evolution and T_c of $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_7$ prepared using the citrate sol-gel method, *J. Supercond. Nov. Magn.* **29** (2016) 1491–1497.
- [5] A. Roth, M. Riabkina-Fishman, J. Zahavi, A. Rosen, Deposition of superconductive thin films by laser PVD, *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 2967-2970.
- [6] T. Kimura, H. Nakao, H. Yamawaki, M. Ihara, M. Ozeki, Bi-Sr-Ca-Cu-O film on sapphire grown by plasma-enhanced halide CVD, *IEEE Transactions on Magnetics* **27** (2002) 1211-124.
- [7] R.L.C. Manahan, R.V. Sarmago, Growth of superconducting $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ films by sedimentation deposition and liquid phase sintering and annealing technique, *Physica C* **445-448** (2006) 733-736.
- [8] J. Chen, R.N. Bhattacharya, Z. Ren, Processing of electroplated Bi/Ag tapes using a melt-quench and annealing method, *J. Physics D: Applied Physics* **37** (2004) 1685-1689.
- [9] C. Li, S. Zhang, Z. Yu, X. Ma, J. Liu, P. Zhang, Room-temperature chemical synthesis of PbO-type Fe Sesuperconducting nanoparticles, *J. Supercond. Nov. Magn.* **28** (2015) 1449–1453.
- [10] R.S. Kalubarme, S.H. Pawar, Engineering of superconducting $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ thin films: novel electrochemical route, *J. Supercond. Nov. Magn.* **25** (2012) 823–828.



- [11] M. Singh, S. Chaudhary, S.C. Kashyap, D.K. Pandya, Synthesis and investigation of electrodeposited half-metallic Fe_3O_4 thin films and nanowires, *J. Supercond. Nov. Magn.* **24** (2011) 845–849.
- [12] P.M. Shirage, D.D. Shivagan, S.H. Pawar, Electrical properties of Ag/Tl–Ba–Ca–CuO/Cd heterostructures, *J. Supercond. Nov. Magn.* **22** (2009) 455–464.
- [13] P.Y. Chen, S.F. Hu, R.S. Liu, C.Y. Huang, Electrodeposition of nano-dimensioned FeSe, *Thin Solid Films* **519** (2011) 8397–8400.
- [14] N.V. Desai, L.A. Ekal, D.D. Shivagan, S.H. Pawar, Electrochemical processing of high- T_c Bi(Pb)–Sr–Ca–CuO thin films, *Bull. Mater. Sci.* **23** (2000) 51–54.
- [15] J. Chen, R.N. Bhattacharya, Growth of 1–2 μm thick biaxially textured Bi-2212 films on (100) LaAlO_3 single crystal substrates by electrodeposition, *Physica C* **399** (2003) 171–177.
- [16] L.A. Angurel, M. Bona, J.M. Andres, D. Munoz-Rojas, N. Casan-Pastor, High quality silver contacts on ceramic superconductors obtained by electrodeposition from non-aqueous solvents, *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) 135–141.
- [17] Y.S. Fung, W.B. Zhang, Electrochemical deposition of superconductor alloy precursor in a low melting molten salt medium, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 857–861.
- [18] P.M. Shirage, D.D. Shivagan, R.S. Kalubarme, V. Ganesan, S.H. Pawar, The nucleation and growth mechanism of the electrodeposition of $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ superconducting thin films on Al-substrate, *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 1–7.
- [19] L.Y. Su, C.R.M. Grovenor, M.J. Goringe, Fabrication of TBCCO films via sequential electrodeposition and co-electrodeposition of thallium-free precursors, *Supercond. Sci. Technol.* **7** (1994) 133–140.
- [20] Y. Mei, S. Green, C. Jiang, H. Luo, Phase formation in a Bi-Sr-Ca-Cu oxide superconductor, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 6795–6798.
- [21] R.H. Patel, A. Nabialek, M. Niewczas, Characterization of superconducting properties of BSCCO powder prepared by attrition milling, *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) 317–324.