



تأثير اضافة Sm على (Bi,Pb)-2212 الموصل فائق التوصيل

Effect of Sm addition on (Bi,Pb)-2212 superconductor

V.G. Prabitha, A. Biju, R.G. Abhilash Kumar, P.M. Sarun, R.P. Aloysius, U. Syamaprasad

الخلاصة

تم دراسة تأثير اضافة عنصر Sm على خواص التوصيل الفائق لنظام المركب الفائق التوصيل (Bi,Pb)-2212 في صورة كتلة متعددة البلورة. تم تغير محتوى Sm من $x = 0.0$ وفي هذه الحالة تعتبر نقية إلى 0.5 على نسبة التركيب الكيميائي العاملة لـ $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{Sm}_x\text{O}_y$. تحليل الطور باستخدام XRD، ودراسة التركيب السطحي باستخدام SEM المزود بمطياف اشعة اكس للطاقة المتشنتة EDS، وقياسات الكثافة وخواص الموصلية الفائقة وذلك لتقييم الاداء النسبي للعينات. كثافة التيار الحرج (J_c) ودرجة حرارة الانتقال للموصلية الفائقة T_c للعينات المضاف لها Sm وجدت انها اعلى من العينة النقية أي العينة التي لم يضاف لها Sm. اعلى قيمة لـ J_c هي 719.4 A/cm^2 عند درجة حرارة 64 K تم قياسها للعينة SM2 والتي كانت اعلى بسبعة مرات من العينة النقية ($J_c = 94.1 \text{ A/cm}^2$). كذلك T_c للعينة SM3 كانت الاعلى (94.1 K) بالمقارنة مع كل العينات الأخرى. دراسة التركيب السطحي اظهر اختلافات في التركيب الحبيبي للسطح في العينات التي تحتوي على Sm. تم ملاحظة وجود حبيبات مستطيلة الشكل بحواف دائرية من اكسيد Sr المحتوي على Pb(Bi) و Cu في التركيب الميكروي للعينات المضاف لها Sm والتي تم تحليل تركيبها باستخدام EDS. ولكن مثل هذا الطور الثانوي لا يمكن تمييزه بتحليل XRD وذلك بسبب التداخل في القيم العليا (القمم) مع (Bi,Pb)-2212.



1. مقدمة

منذ اكتشاف $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ ($n = 1$; Bi-2201, $n = 2$; Bi-2212, $n = 3$; Bi-2223) بواسطة [1] Maeda et al، مركب بدون عنصر ارضي نادر ولد الكثير من الاهتمام العلمي بين جموع الباحثين حول قضايا الاساسيات المتعلقة باصل الموصلية الفائقة والجوانب التكنولوجية. على سبيل المثال دراسات STM عند درجة حرارة منخفضة على (2212) BSCCO ذات بلورات مفردة باستبدال ذرة Zn في موقع Cu لطبقات Cu-O، [2] Pan et al، قام باول ملاحظة للفراغ الحقيقي لتمائل موجة d في انظمة الموصلات الفائقة التوصيل عند درجة حرارة عالية (HTS). هذا القى الضوء على الية التزاوج لازواج كوبر التي تشمل تذبذبات الغزل المغناطيسي لذرات النحاس الموجودة في طبقات Cu-O وتكون مختلفة عن الية التزاوج في الموصلات الفائقة التوصيل في درجة حرارة T_c منخفضة، حيث تزاوج الالكترين-الفونون يكون مشمولاً. على الجانب التكنولوجي، استبدال Pb بـ Bi، لتحسين الخواص الفائقة التوصيل لكلا من المواد الفائقة في صورة كتل او اشربة [3-8] واستبدال الايونات الارضية النادرة مكان Ca لاستقرار التركيب البلوري للافلام الرقيقة والمتعددة الطبقات من $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [9] لتطبيقات في اجهزة ذات فيض كوانتمي مفرد سريع (rapid single flux quantum وتختصر RSFQ) ذات اهتمام خاص. بالمثل هناك العديد من التقارير [10-22] على استبدال عناصر ارضية نادرة في Bi-2212، مكان Ca أو Sr في اشكال مختلفة مثل بلورة متعددة ذات نسيج مذاب او عينات بلورة مفردة، وافلام رقيقة وفي صورة كتل. معظم هذه الدراسات استنتجت انه حتى من خلال استبدال العناصر الارضية النادرة يتحسن استقرار التركيب الكيميائي لـ 2212، الا ان الخواص الفائقة التوصيل مثل T_c و J_c تتخفف كلما زاد تركيز النطعيم.

حديثاً قمنا ببحث افاد بزيادة كثافة التيار الحرج J_c و T_c في الموصل الفائق (Bi,Pb)-2212 [23] باضافة Pr. والشيق في الموضوع هو وجود Sr غني بطور ثانوي يحتوي على Pb(Bi) و Cu بتركيب متوسط من $[\text{Pb}(\text{Bi})]_4\text{Sr}_6\text{Cu}_1\text{O}_5$. واستكمالاً للعمل السابق قمنا بدراسة عن تأثير اضافة Sm العنصر الارضي النادر يمتلك نصف قطر انيوني مختلف عن Pr والنتائج موضحة في هذا البحث. هناك دراسات قليلة حول استبدال Sm في Bi-2212 [24,25] وافادت بقيم T_c لـ Sm المستبدلة في Bi-2212 اقل من تلك العينات النقية.



2. التجربة

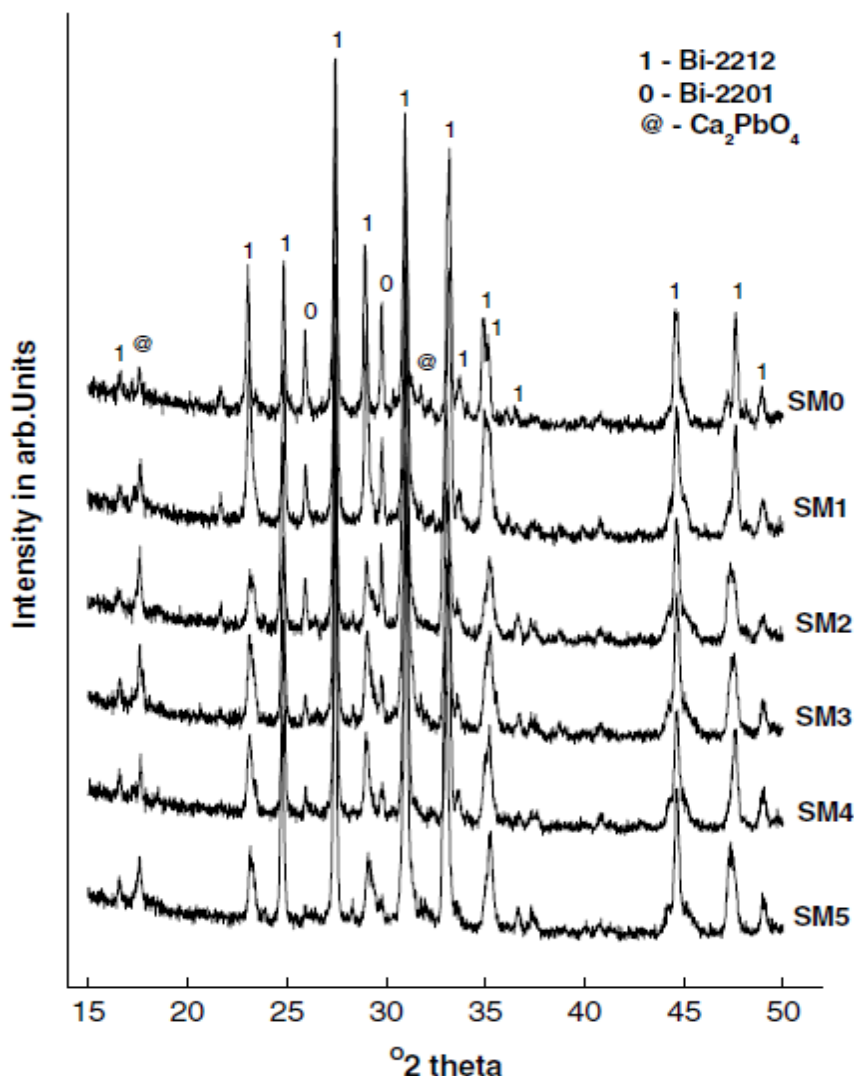
حضرت الموصلات فائقة التوصيل من (Bi,Pb)-2212 المضاف لها Sm بواسطة طريقة توليف الحالة الصلبة التقليدية. اضيف Sm الى انظمة (Bi,Pb)-2212 بنسبة تركيب كيميائي هي $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{1.1}Cu_{2.1}Sm_xO_{8+\delta}$ (Sm = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5). مقادير النسب المؤوية تم الحصول عليها من مواد خام نقيه مثل Bi_2O_3 , PbO, $SrCO_3$, $CaCO_3$, Sm_2O_3 , CuO (Aldrich) حيث تم وزنها باستخدام ميزان الكتروني (Mettler AE 240) وخلطت باستخدام مطحنة كروية (Frisch-Pulverisette 6) مزودة بمطحنة وقدر وكرات في وسط من الاسيتون لمدة ساعة. بعد ثلاثة مراحل من المعالجة الحرارية ($800^\circ C$ لمدة 15 ساعة و $820^\circ C$ لمدة 15 ساعة و $830^\circ C$ لمدة 40 ساعة) تخلل كل مرحلة عملية طحن للعينات وضغطها في صورة اقراص باستخدام مكبس اسطواني قطره 12mm تحت قوة تعادل 6 tons. كل مراحل المعالجات الحرارية تمت في الهواء بمعدل تسخين $30^\circ C/min$. متوسط حجم الحبيبات في البودر تم تقديره بـ $5-6\mu m$ باستخدام محلل حجم الجسيمات (Micromeritics Sedigraph 5100). المعالجة الحرارية للعينات تمت في مرحلتين ($850^\circ C$ لمدة 60 + ساعة) تخللها كبس متكرر باستخدام نفس القوة. السمك النهائي للاقراص كان تقريبا 0.7 mm.

تحليل الطور للعينات تم باستخدام XRD (Philips X-pert Pro) مزود بموحد لوني monochromator عند جانب الشعاع المتشتت. تم فحص التركيب الميكروي للعينات باستخدام SEM (JEOL JSM 5600LV). تحليل التركيب الكيميائي للعينات تم باستخدام EDS المتصل مع جهاز SEM. كثافة العينات تم قياسها بواسطة حساب الوزن والابعاد لها. التيار الحرج للعينات تم قياسه عند درجة حرارة 64 K والتي تم الحفاظ عليها من خلال حوض كريوجينيك يحتوي على نيتروجين مسال، باستخدام طريقة المجسات الاربعة بمعيار $1\ \mu V\ cm^{-1}$. درجة حرارة الانتقال للعينات تم قياسها بواسطة طريقة المجسات الاربعة عند مقاومة كهربية dc.

تم عنونة العينات بـ SM0، و SM1، و..... و SM% بمحتوى Sm يساوي 0.0, 0.1,....., 0.5.

3. النتائج والمناقشة

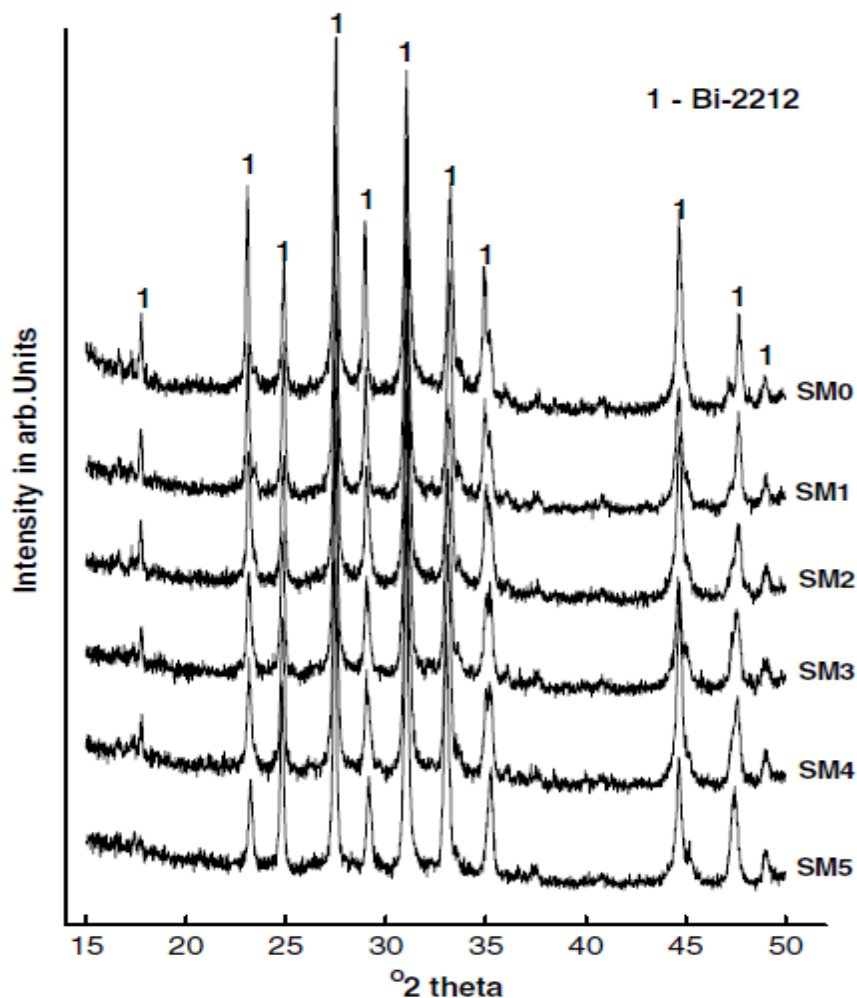
الشكل 1 يوضح نماذج XRD للعينات بعد معالجتها حراريا عند 830°C لمدة 40 ساعة. الاطوار الاساسية التي رصدت هي Bi-2212، وBi-2201، و Ca_2PbO_4 . ومن المهم ان نلاحظ ان زيادة محتوى Sm في العينات فان الجزء Bi-2201 يقل. هذا يثبت ان اضافة Sm تعزز تكون Bi-2212. كما انه لوحظ ان زيادة محتوى Sm يشارك جزء قليل من Ca_2CuO_3 في الطور الثانوي. نماذج XRD للعينات بعد المرحلة الاخيرة من المعالجة الحرارية موضح في الشكل 2.



الشكل 1. نماذج XRD للعينات بعد المعالجة الحرارية عند 830°C لمدة 40 ساعة

من الشكل، يتضح ان كل العينات تحتوي على طور نقي من (Bi,Pb)-2212. الطور الثانوي يحتوي على Sm او أي كاتيونات اخرى تم ملاحظتها حتى بالرغم من اضافة Sm إلى 0.5 في كمية النسبة الكيميائية. هذا يثبت ان Sm تدخل في التركيب البلوري لـ (Bi,Pb)-2212.

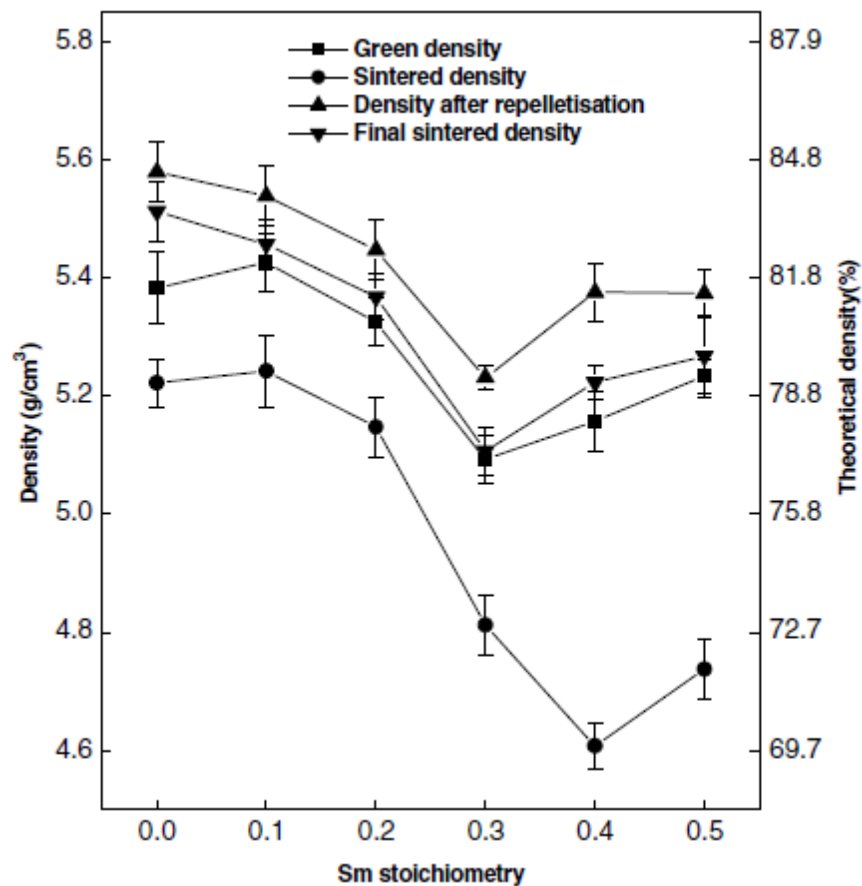
الاختلاف في الكثافة عند مراحل مختلفة من المعالجة كدالة في نسبة Sm موضحة في الشكل 3. قيم الكثافة مدرجة كنسبة مئوية في الكثافة النظرية لـ Bi-2212 (6.6 g/cm^3) موضحة على المحور الايمن من الشكل. بعد المرحلة الاولى من المعالجة الحرارية كثافة العينات (كثافة العينات بعد المعالجة الحرارية) كانت اقل من كثافة قبل المعالجة الحرارية. النقصان في الكثافة بعد المعالجة هو من خصائص نظام BSCCO الفائق التوصيل.



الشكل 2. نماذج XRD للعينات بعد المعالجة الحرارية الاخيرة

الكبس المتكرر في المراحل الوسطى يمكن ان يقلل التكتيف الخلفي (densification retrograde) وفي الحالة الحالية فان الكبس المتوسط قل التكتيف الخلفي بمقدار كبير كما هو موضح في الشكل 3. كذلك لوحظ ان العينات المضاف لها Sm اظهرت كثافة اقل من العينات النقية. النقصان في الكثافة للعينات المضاف لها Sm كان واضحا عند ملاحظة التركيب الميكروي للعينات (الشكل 5). بينما يزداد محتوى Sm في العينات فان المسامية تزداد وهذا يقلل الكثافة الظاهرية للعينات. لكن بغض النظر عن زيادة المسامية، النسبة الكيميائية 0.4 و 0.5 من Sm المضافة للعينات بينت زيادة في الكثافة، ولكن اقل من العينة النقية.

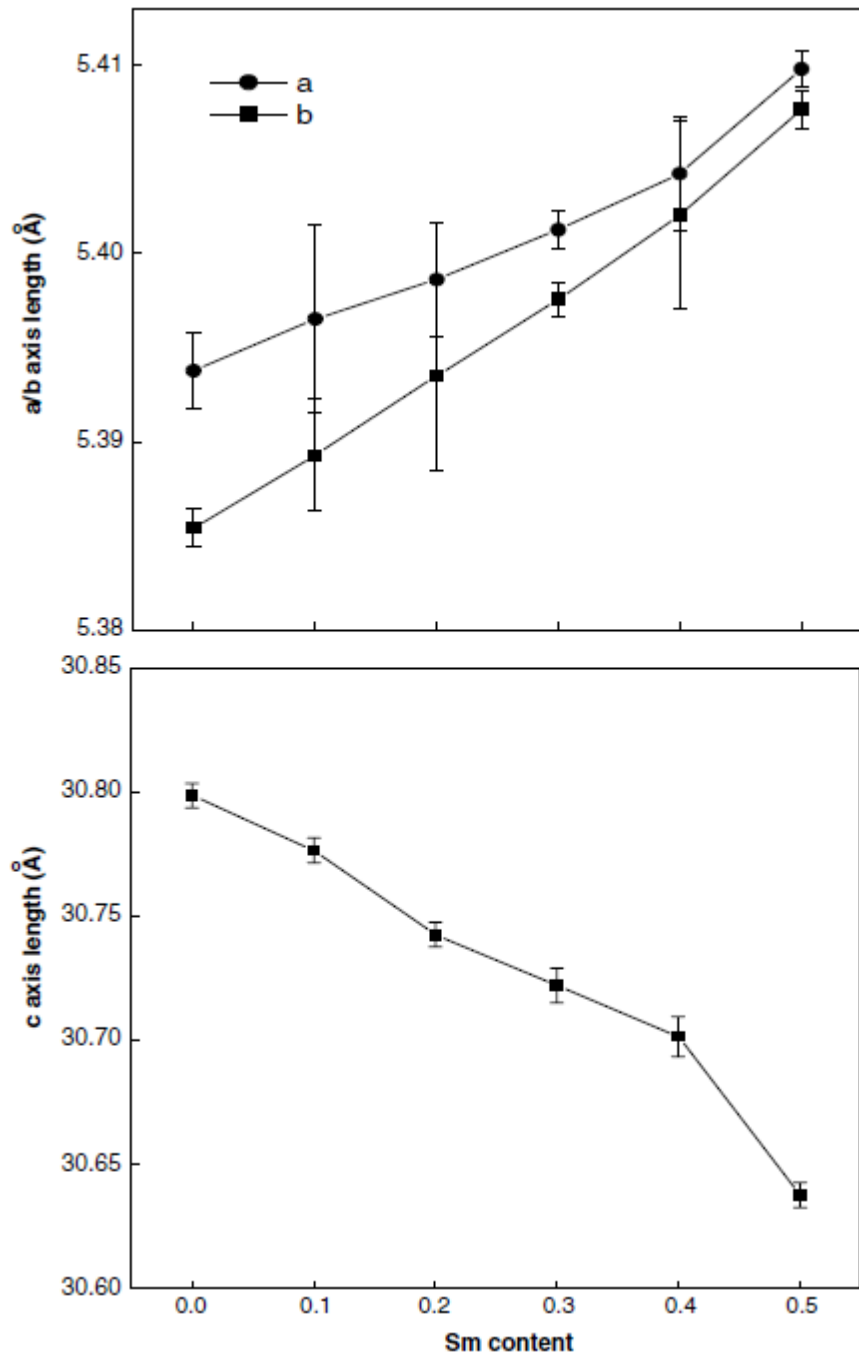
الشكل 4 يوضح التغير في معاملات الشبكة كدالة في نسبة التطعيم Sm. حساب معاملات الشبكة البلورية اعتمدت على التماثل البلوري المعيني المستقيم (orthorhombic) المفترض لـ (Bi,Pb)-2212. انه من الواضح ان هذه الانكماشات على امتداد المحور C والتمدد المتزامن على امتداد المحور a/b كدالة في محتوى Sm في العينة يزداد.



الشكل 3. التغير في الكثافة للعينات بعد مراحل المعالجة الحرارية المختلفة.



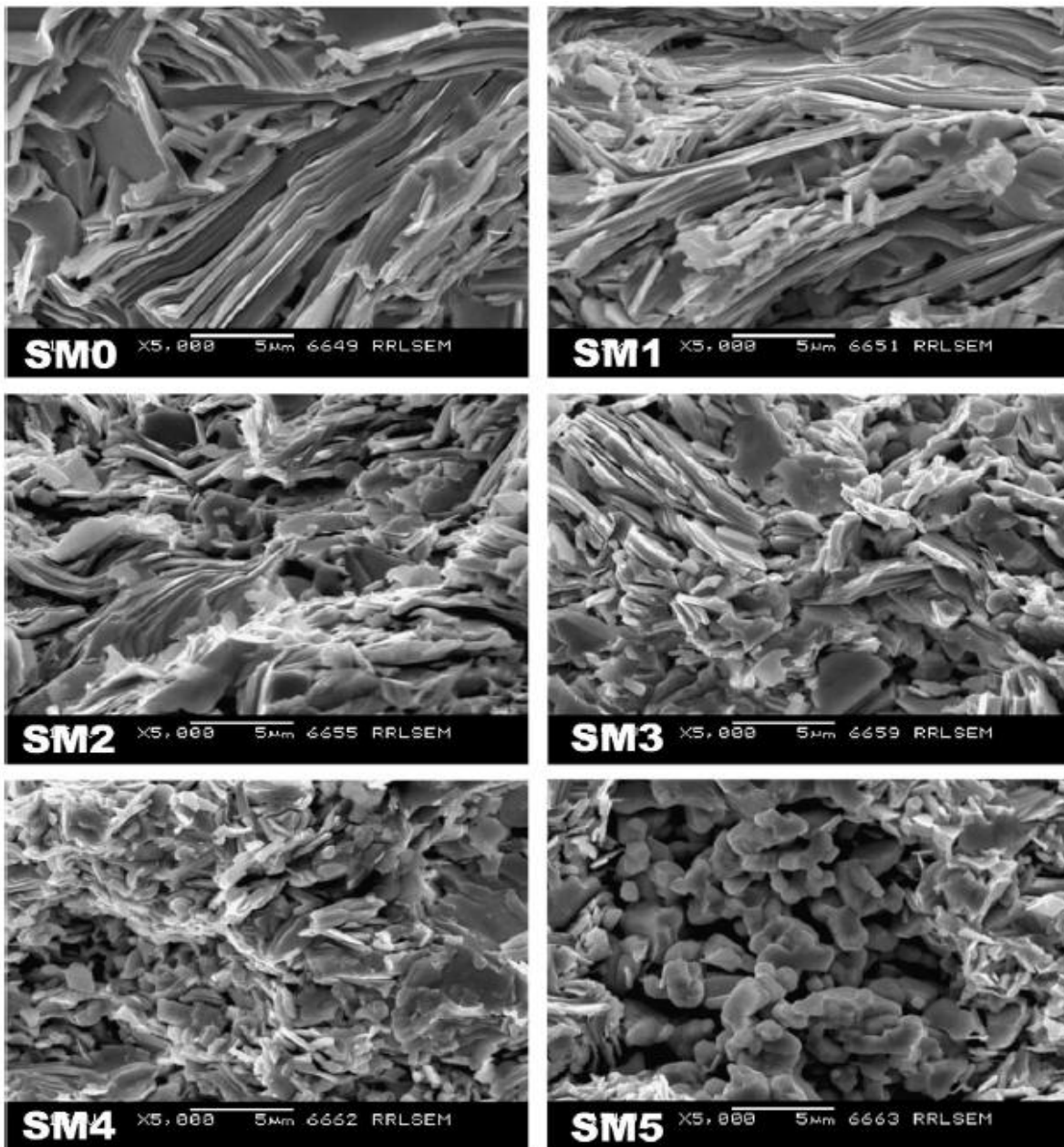
هذا الانكماش الحادث على محور C متفق مع بحوث سابقة [13,16,26] حيث استبدلت ايونات ارضية نادرة محل الكالسيوم. هذا النوع من السلوك لوحظ ايضا في بحثنا الحديث [23] حيث اضيف Pr إلى (Bi,Pb)-2212. هذا ايضا يؤكد الحقيقة بان Sm تدخل في التركيب البلوري لـ (Bi,Pb)-2212. كما انه معروف جيدا ان مواد اكسيد النحاس الفائقة التوصيل تظهر تراكيب نمو داخلي تحتوي على طبقات فائقة التوصيل بتركيز ثابت للاكسجين وطبقات خاملة مثل طبقات Bi-O بتركيز اكسجين متغير تجعلها متباينة، ومجالات كهربية داخلية وعدم تطابق طول الروابط [27]. عندما كاتيون ثنائي التكافؤ مثل Ca^{2+} أو Sr^{2+} يستبدل بايون ارضي نادر ثلاثي التكافؤ يحدث تعادل للشحنة من خلال اقحام المزيد من ايونات الاكسجين في مستويات Bi-O للبلورة. ونتيجة لذلك فان الشحنة الموجبة الكلية في مستويات Bi-O تقل، ويتسبب ذلك في نقصان قوى التنافر بينهم. هذا يتسبب في حدوث انكماش في طبقات Bi-O ويتسبب في زيادة الروابط التساهمية في Bi-O. وهذا ينتج عنه نقصان في طول المحور c مما يحسن استقرار الطور 2212. الاستطالة في المحور a/b يكون مصحوبا بصفة عامة بزيادة في طول الرابطة في Cu-O في مستويات CuO_2 ، والتي تتحكم في ابعاد مستويات basal (basal planes) [28].



الشكل 4. تغير معاملات الشبكة البلورية كدالة في محتوى Sm.

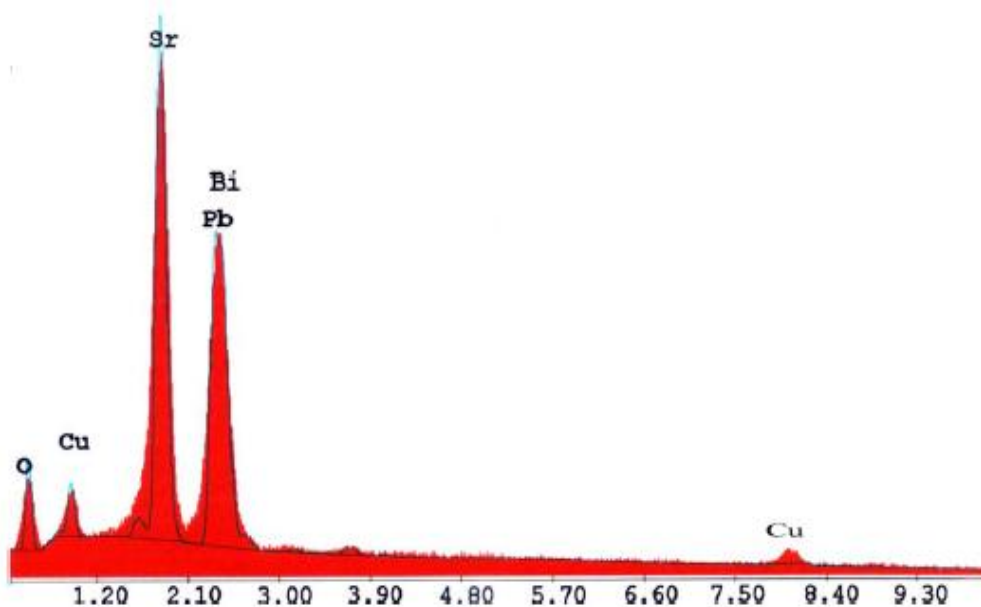
يوضح الشكل 5 صور SEM لعينات اخذت بنمط الاستطارة الخلفية. مورفولوجي الحبيبي للعينة يبين بوضوح تغيرات مختلفة مع زيادة محتوى Sm في العينة. للعينات SM0 و SM1 لوحظت حبيبات نظيفة

وقشرية وهذا هو التركيب النموذجي لانظمة BSCOO. من SM2 و اعلى فان مورفولوجي الحبيبات يتغير تدريجيا مع تحول الحواف لتصبح دورانية اكثر. علاوة على ذلك لوحظ وجود طور ثانوي مع المصفوفة الرئيسية وهذا الطور الثانوي له حواف حادة ومربعة الشكل او دورانية. بزيادة محتوى Sm فان نسبة تلك الحبيبات يزداد ايضا وتظهر في صورة مستعمرات.



الشكل 5. صور SEM للعينات اخذت بنمط الاستطارة الخلفية

مستعمرات الطور الثانوي تلك لوحظت في العينات SM4 و SM5. مثل هذا الطور الثانوي لم يحدد بتحليل XRD ربما بسبب تداخل القيم العظمى مع (Bi,Pb)-2212. ولكن باستخدام تحليل EDS تم ملاحظة تركيب الطور الثانوي والنتيجة موضحة في الشكل 6. متوسط التركيب لها الطور تبين انه $[Pb(Bi)]_4Sr_6Cu_1O_x$. نفس الطور الذي لوحظ في دراسات سابقة لنا [23]. لذلك فان كلا النتائج تؤكد انه اذا اضيفت العناصر الأرضية النادرة لأنظمة (Bi,Pb)-2212 مع الحفاظ على نسبة التركيب الكيميائي Ca سليمة، والايونات الارضية النادرة سوف تستبدل مواقع Sr ودفعت ايونات Sr لتكون الطور الثانوي الذي يحتوى على Pb(Bi) و Cu.



الشكل 6. طيف EDS للطور الثاني في العينة SM5

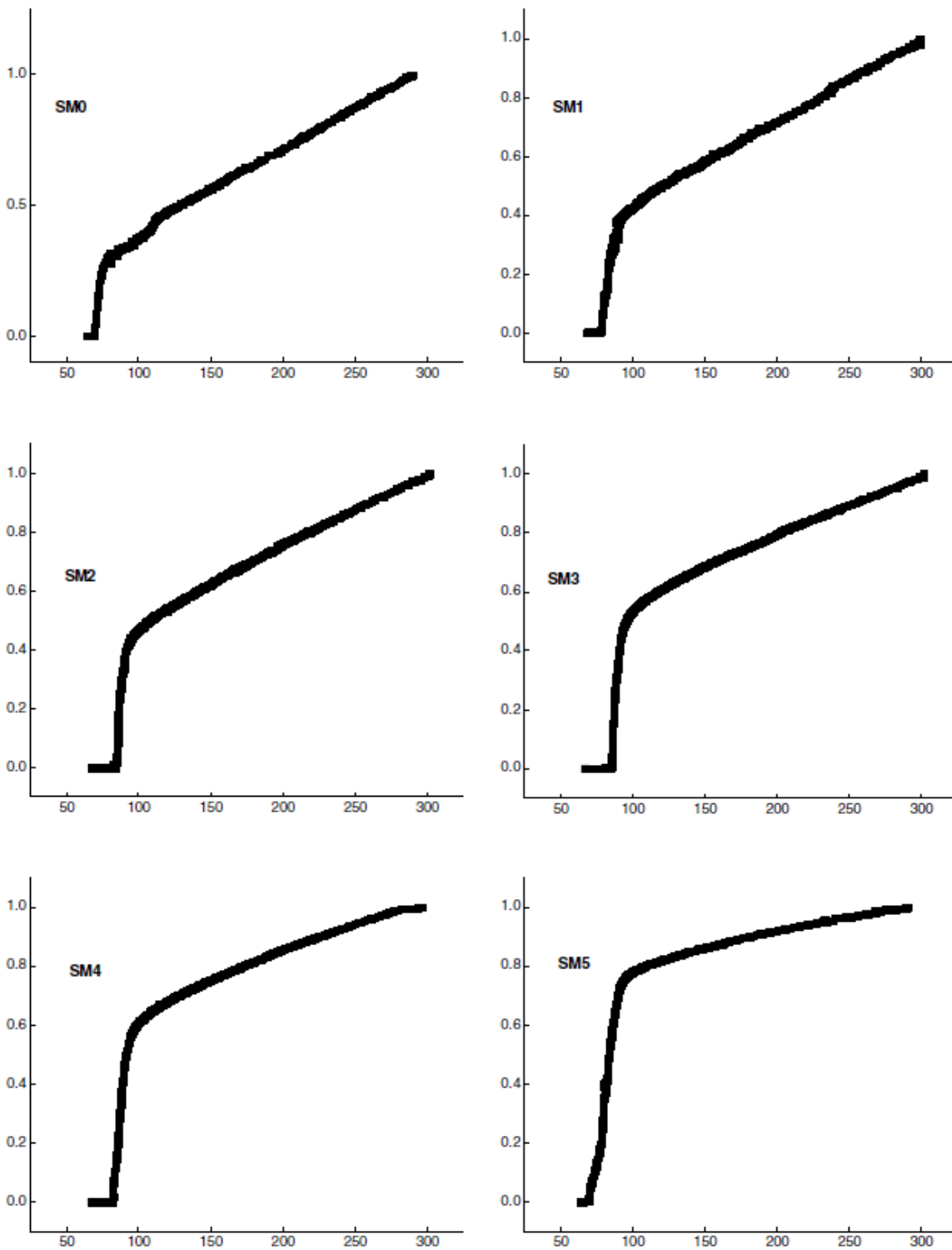
العمل في تقدم لعزل هذا الطور الثانوي لعمل المزيد من الدراسات. كذلك دراسات تحليلية مفصلة باستخدام التحليل الميكروني بمجس الالكترن (EPMA) probe microanalysis electron، وباستخدام ميكروسكوب النفاذ الالكتروني (TEM) الخ. هي دراسات ضرورية للتحقق والتأكد من هذه النقاط.

التغير في المقاومة المعيارية كدالة في درجة الحرارة للعينات النقية والعينات المضاف لها Sm موضحة في الشكل 7. كل العينات اظهرت سلوك معدني حتى درجة حرارة الانتقال $T_{c-onset}$ التي وصلت عندها المقاومة إلى صفر. الحالة العادية للمقاومية للعينات معطى في الجدول 1. مقاومة العينات تزداد مع زيادة محتوى



Sm، ولكن العينة النقية لوحظ انتقال بسيدو (pseudo) تلك التي تسبق حالة المقاومة تساوي صفر عند حوالي 110 K. والسبب في هذا قد يعود إلى وجود كميات صغيرة من 2223 أو بسبب عيوب تركيبية تشكلت في مرحلة النمو الداخلي لطبقات Cu أو Ca الإضافية. قيم T_c المقابلة (T_{c-zero} و $T_{c-onset}$) موضحة في الجدول 1. قيم T_c تعرف على أنها درجة الحرارة التي يحدث عندها انحراف عن سلوك الحالة العادية ($T_{c-onset}$). أعلى قيمة T_c هي 94.1 K في العينة SM3، في حين أن T_c للعينة النقية كانت 78.7 K. الشكل 8 (b) يوضح قيم J_c كدالة في النسبة الكيميائية لـ Sm. ومن الجدير ملاحظته أن بالرغم من أن العينة SM3 أظهرت أعلى قيمة T_c ، إلا أن J_c للعينة SM2 كانت هي الأعلى (719.4 A/cm^2). أظهرت العينة SM5 أقل قيمة J_c (56.25 A/cm^2) والعينة النقية كانت لها J_c يساوي 94.1 A/cm^2 .

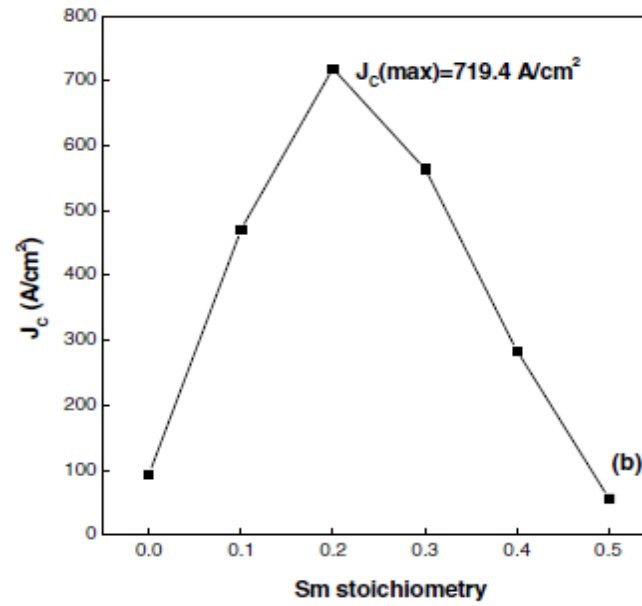
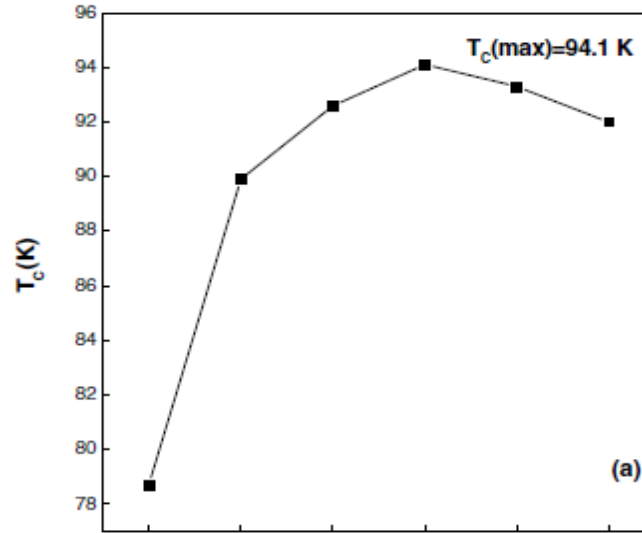
الأسباب المسؤولة عن تعزيز كثافة التيار الحرجة و T_c للعينات التي أضيف لها Sm ليست مترابطة مع الطور النقي أو حتى للتحسين في التركيب الميكروي الذي لوحظ في العينات. تحليل الطور يوضح أن الطور النقي Bi-2212 يتكون لكل العينات بعد المرحلة الأخيرة من المعالجة الحرارية. كشفت فحوصات التركيب الميكروي أن العينة النقية لها أفضل تركيب ميكروي مع حبيبات قشرية نظيفة. علاوة على ذلك فإن نتائج SEM أظهرت وجود طور ثانوي مختلف غني بالـ Sr و يحتوي على Pb(Bi) و Cu. من هذا يمكن أن نفهم بأن إضافة Sm لـ (Bi,Pb)-2212، يستبدل أيونات Sr من التركيب البلوري. مشاركة أيونات Sr تتفاعل مع Pb(Bi) و Cu لتكون الطور الثانوي الغني بالـ Sr. نقطة أخرى يجرب ملاحظتها هي أنه لا يوجد طور ثانوي يحتوي على Sm لوحظ حتى بعد المعالجة الحرارية النهائية. لذلك فإن استبدال أيونات Sr^{+2} بأيونات Sr^{+3} يتسبب في حدوث تغييرات في تركيز حاملات الشحنة أو أنه يمكن أن يؤدي إلى عدم تجانس الكترولوني أو كيميائي لمستودع الشحنات في الطبقات (Bi-O/Sr-O) بجوار طبقات CuO_2 والتي يعتقد أن التيار الفائق الحقيقي يتدفق خلالها. التغيير في تركيز الشحنة سوف يؤدي إلى تغييرات في T_c وبالتالي في J_c . وكلما ازداد تركيز التطعيم فإن الطور الثانوي المتكون يزداد أيضاً.



الشكل 7. التغير في المقاومة المعيارية للعينات كدالة في درجة الحرارة. المحور الأفقي لدرجة الحرارة (K) والمحور الأفقي للمقاومة المعيارية.

يوضح قيم $T_{c-onset}$ و T_{c-zero} وحالة المقاومة العادية للعينات

X	$T_{c-onset}$ (K)	T_{c-zero} (K)	Normal state resistivity ($\mu\Omega m$)
0	78.7	70	9.88
0.1	89.9	77.5	12.07
0.2	92.6	84.5	20.79
0.3	94.1	85.3	28.73
0.4	93.3	81.62	40.89
0.5	92	70	50.57



الشكل 8. يوضح التغيرات في T_c و J_c كدالة في نسبة Sm الكيميائية.



هذا سوف يعمل كروابط ضعيفة تعيق تدفق التيار الفائق. هذا قد يكون السبب في تقليل قيمة J_c للعينات التي كانت فيها نسبة Sm اكبر من 0.3. امكانية اخرى هي تكوين عيوب نانوية الحجم عندما يستبدل Sr بايونات Sm وهذا سوف يعمل مراكز تثبيت الفيض flux pinning تعزز انتقال J_c .

من المفيد مقارنة نتائج اضافة Sm في (Bi,Pb)-2212 مع اضافة Pr [23]. اعلى قيمة T_c تم الحصول عليها باضافة Sm اعلى قليلا من تلك التي لوحظت عند اضافة Pr، علاوة على ذلك فان اعلى قيمة T_c لوحظت من اضافة Sm كانت عند نسبة كيميائية تساوي 0.3، في حين ان لـ Pr كانت افضل نسبة كيميائية عند 0.2. ولكن قيم J_c تبين اعلى قيمة عند نسبة كيميائية 0.2 لكلا العينتين. ولكن حدوث اعلى T_c لنسبة التطعيم المرتفع في حالة Sm يمكن ان نفكر به على انه بسبب امكانية وجود حالات تكافؤية متعددة لكلا من $Sm[[Xe]4f^36s^2]$ و $Pr [[Xe]4f^36s^2]$. تعيين نسبة تغير الاكسجين الكيميائية بالنسبة للتراكيز المختلفة سوف يعطي حالة التكافؤ لاستبدال الايونات الارضية النادرة وجاري العمل على هذا الامر. كذلك تحاليل اضافية تشمل قياسات المغنطة dc ودراسة التركيب باستخدام TEM و STM/STS و الخ مطلوبة لفهم اعرق لزيادة كلا من كثافة التيار الحرج J_c وزيادة درجة حرارة الانتقال T_c في العينات التي اضيف لها Sm.



4. الاستنتاج

تم دراسة تأثير اضافة Sm على تطور الطور، والتركيب الميكروي والخواص فائقة التوصيل لانظمة (Bi,Pb)-2212. لقد وجد ان درجة حرارة الانتقال تزداد من 79 K إلى 94 K للعينة التي فيها نسبة كيميائية من محتوى Sm يساوي 0.3 بالمقارنة مع العينة النقية. العينة التي احتوت على Sm يساوي 0.2 اظهرت اعلى قيمة لكثافة التيار (719.4 A/cm^2). طور ثانوي غني بـ Sr ويحتوي على Pb(Bi) و Cu لوحظ في التركيب الميكروي للعينات التي اضيف لها Sm. كلما ازداد محتوى Sm فان هذا الطور يزداد في صورة مستعمرات وينعزل عن المصفوفة الرئيسية. تم تحليل متوسط التركيب لهذا الطور باستخدام EDS ووجد انه $[\text{Pb(Bi)}]_4\text{Sr}_6\text{CuO}_x$.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

30-4-2011