



تأثير اضافة Yb على خواص التوصيل الفائق للموصل الفائق (Bi,Pb)-2212.

**Effect of Yb addition on the superconducting properties  
of (Bi,Pb)-2212 superconductor**

A. Biju, R.P. Aloysius, U. Syamaprasad

**الخلاصة**

تم دراسة تأثيرات اضافة Yb على طور التغير والخواص فائقة التوصيل لـ (Bi,Pb)-2212 الفائق التوصيل المحضر بطريقة توليف الحالة الصلبة في صورة بلورات متعددة. محتوى Yb في العينات تغير حسب ( $x = 0-0.5$ ) على التركيب الكيميائي العام لـ  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{Yb}_x\text{O}_y$ . تحليلات الطور باستخدام XRD، وفحص التركيب الميكروي باستخدام SEM وقياسات الكثافة والخواص فائقة التوصيل اجريت لتقييم الكفاءة النسبية للعينات. الـ Yb الذي يحتوي على طور ثانوي يمكن تمييزه بتحليل XRD من  $\text{Yb} > 0.3$  في مستوى التركيب الكيميائي. بينت الدراسات على التركيب الميكروي تغير واضح ومختلف مع Yb والطور الثانوي بحبيبات ذات حواف دائرية لوحظت في العينات المضاف لها Yb. كثافة التيار الحرجة ( $J_c$ ) ودرجة حرارة الانتقال ( $T_c$ ) لكل العينات التي اضيف لها Yb كانت اعلى من العينات النقية اعلى  $T_{c\text{-onset}}$  كانت 94.5 K واعلى  $J_c$  هي  $688 \text{ A/cm}^2$  للعيينة التي كان فيها  $\text{Yb} = 0.2$  على مستوى التركيب الكيميائي. فوق هذا المستوى  $T_c$  و  $J_c$  بدأتا في النقصان، وهذا ربما يعود إلى تكون الطور الثانوي.



## 1. مقدمة

درجة حرارة الانتقال ( $T_c$ ) وكثافة التيار الحرج ( $J_c$ ) هما اهم خاصيتين للموصلية الفائقة التي يجب اخذهما في الحسبان في التطبيقات التكنولوجية. المواد فائقة التوصيل العالية  $T_c$  المعتمدة على Bi تستخدم في صناعة الاسلاك والاشرطة لانها تمتلك قيم  $T_c$  و  $J_c$  عالية. اجريت دراسات مكثفة لتحسين خواص التوصيل الفائقة لمواد فائقة التوصيل معتمدة على الـ Bi.

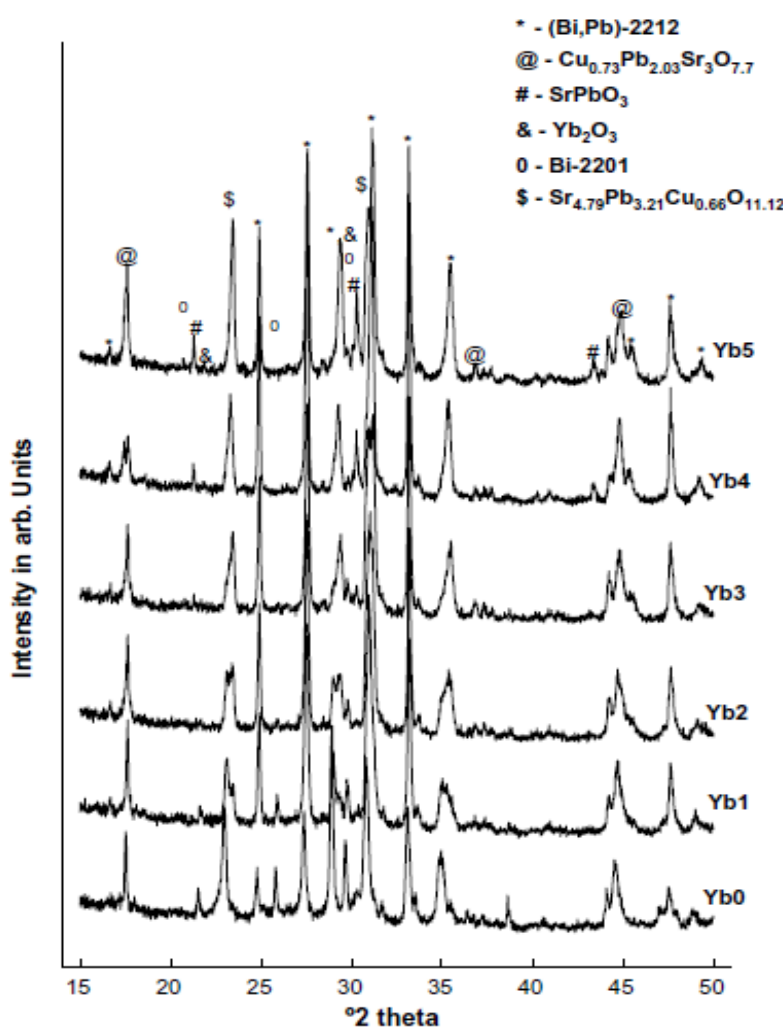
من بين الاطوار الثلاثة المعروفة في المواد فائقة التوصيل Bi هي الصيغة العامة  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$  حيث  $n = 1, 2, 3$  (Bi-2212, Bi-2201, Bi-2223) يمتلك بعض المزايا، اولا لان نسبة الاكسجين الكيميائية لا تتغير بالنسبة للتطعيم الكاتيوني عندما تحضر العينات في ظروف متماثلة [1,2] وثانيا له مشاكل ترابط ضعيف اقل بالمقارنة مع Bi-2223.

من بين الجهود المبذولة لتحسين الخواص الفائقة التوصيل لـ Bi-2212، استبدال Bi بـ Pb يعطي نتائج واعدة [3-8] واستبدال العناصر الارضية النادرة مكان Ca او Sr اظهر نتائج جيدة لانها تؤدي إلى استقرار في التركيب وتساعد في فهم طبيعة حاملات الشحنة كذلك تأثير تغير تركيز حاملات الشحنة في النظام [9-24]. معظم الاستبدالات بالعناصر الارضية النادرة تمت على موقع Ca [9-19]. طريقة التفاعل في الحالة الصلبة للتطعيم بـ Yb في  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Yb_xCu_2O_y$ ، فان اعلى قيمة  $T_c$  حصل عليها كانت لـ  $x = 0.2$  [17,18].

لتحضير الافلام السميكة بواسطة تقنية الذوبان الجزئية اعتمدت قيم  $T_c$  بشكل اساسي على شروط التحضير التي تحدد ذوبان Yb في مصفوفة Bi-2212 ومقدار الاطوار الثانوية. اعلى  $T_c$  تم الحصول عليها للعينات التي كانت فيها الاطوار الثانوية اقل ما يمكن. تقل  $T_c$  تدريجيا عندما  $x$  في الافلام السميكة تزيد عن 0.25 [17]. دراساتنا الحديثة على اضافة Pr العنصر الارضي النادر [23] على (Bi,Pb)-2212 ادت الى تعزيز قيمة  $T_c$  وكذلك  $J_c$ . وكاستكمال لهذا العمل، ولفهم تأثير استبدال العناصر الارضية النادرة، اجريت في هذا البحث دراسة علمية لتأثير اضافة Yb على الخواص فائقة التوصيل لـ (Bi,Pb)-2212.

## 2. التجربة

تم تحضير الموصل الفائق (Bi,Pr)-2212 المضاف له Yb بواسطة توليف الحالة الصلبة باستخدام نسب كيميائية عامة لـ  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{Yb}_x\text{O}_y$  (حيث  $x=0, 0.2, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) باستخدام كيمواويات نقية هي  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ , (Aldrich, >99.9%). النسب الكيميائية للمكونات تم وزنها باستخدام ميزان الكتروني (Mettler AE 240)، خلطت بشكل كافي ومن ثم طحنت باستخدام مطحنة ومدقة.



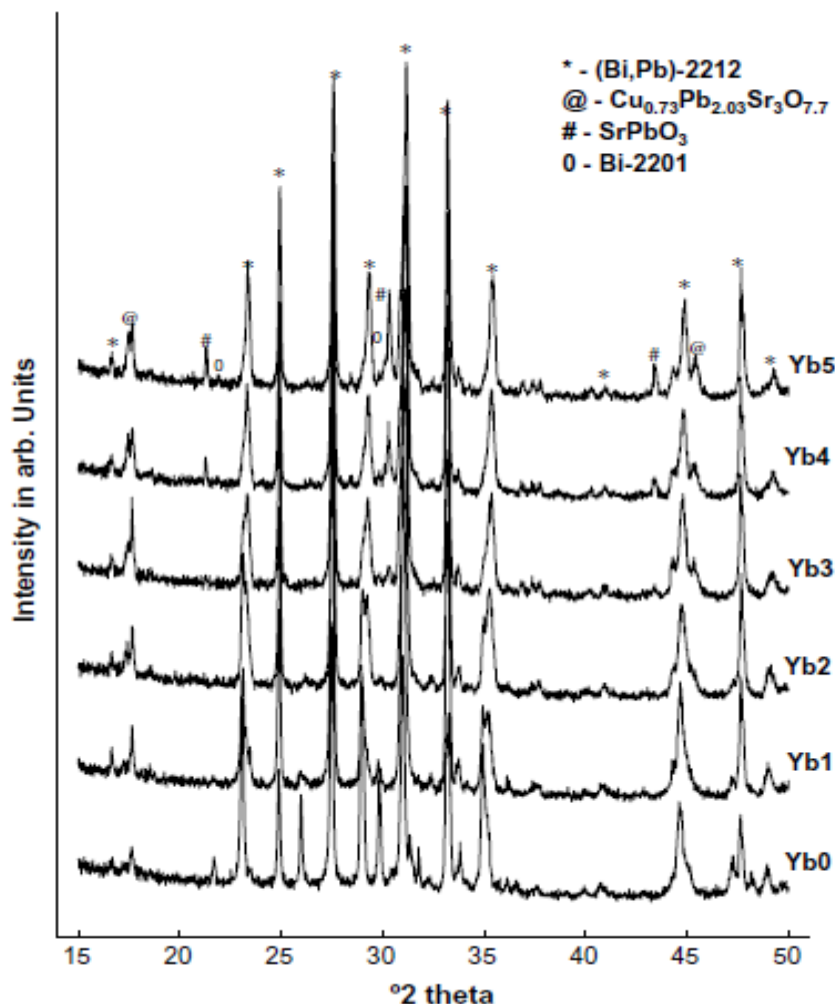
الشكل 1. نماذج حيود اشعة x للعينات التي سخنت عند درجة حرارة  $820^\circ\text{C}$  لمدة 20 ساعة.



وضعت العينات في فرن للتسخين في الهواء عند درجات حرارة مختلفة ( $800^{\circ}\text{C}$  لمدة 15 ساعة،  $820^{\circ}\text{C}$  لمدة 20 ساعة،  $840^{\circ}\text{C}$  لمدة 40 ساعة) بمعدل تسخين  $3^{\circ}\text{C}$  لكل دقيقة. خطعت العينات الى طحن بين كل مرحلة من مراحل التسخين. بعد عملية التسخين ضغطت العينات لتصبح في صورة اقراص باستخدام اسطوانة قطرها 12 mm تحت قوة مقدارها 60 kN. سخنت الاقراص بعد ذلك في درجة حرارة  $845^{\circ}\text{C}$  لمدة 100 ساعة ( $50+50$ ) على مرحلتين تخلل كل مرحلة ضغط بنفس القوة.

تحليل الطور للعينات تم باستخدام XRD (Philips X'pert Pro) يستخدم X'celerator احادي اللون على جانب شعاع الحيود. تم تحديد الطور باستخدام برنامج X'Pert High score مدعوم بقاعدة بيانات ICDD-PDF 2. تم حساب كثافة الاقراص قبل وبعد مرحلتي التسخين من خلال قياس الكتلة وابعاد الاقراص. درجة الحرارة الحرجة والتيار الحرج تم قياسهما باستخدام طريقة المجسات الاربعة بـ  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  باستخدام جهاز Keithley (model 220)، ومصدر تيار الثابت هو جهاز Keithley (model 220) وجهاز تحكم في درجة الحرارة Lakeshore (model 340). فحص التركيب الميكروي للعينات تم باستخدام SEM (JEOL JSM 5000LV).

هذه العينات سوف نشير لها من الان فصاعدا على النحو التالي: Yb0, Yb1, Yb2, Yb3, Yb4, Yb5 حيث محتوى Yb في  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{Yb}_x\text{O}_y$  حيث  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$  على التوالي.



الشكل 2. نماذج حيود اشعة x للعينات بعد التسخين عند درجة حرارة 840°C لمدة 40 ساعة

### 3. النتائج والمناقشة

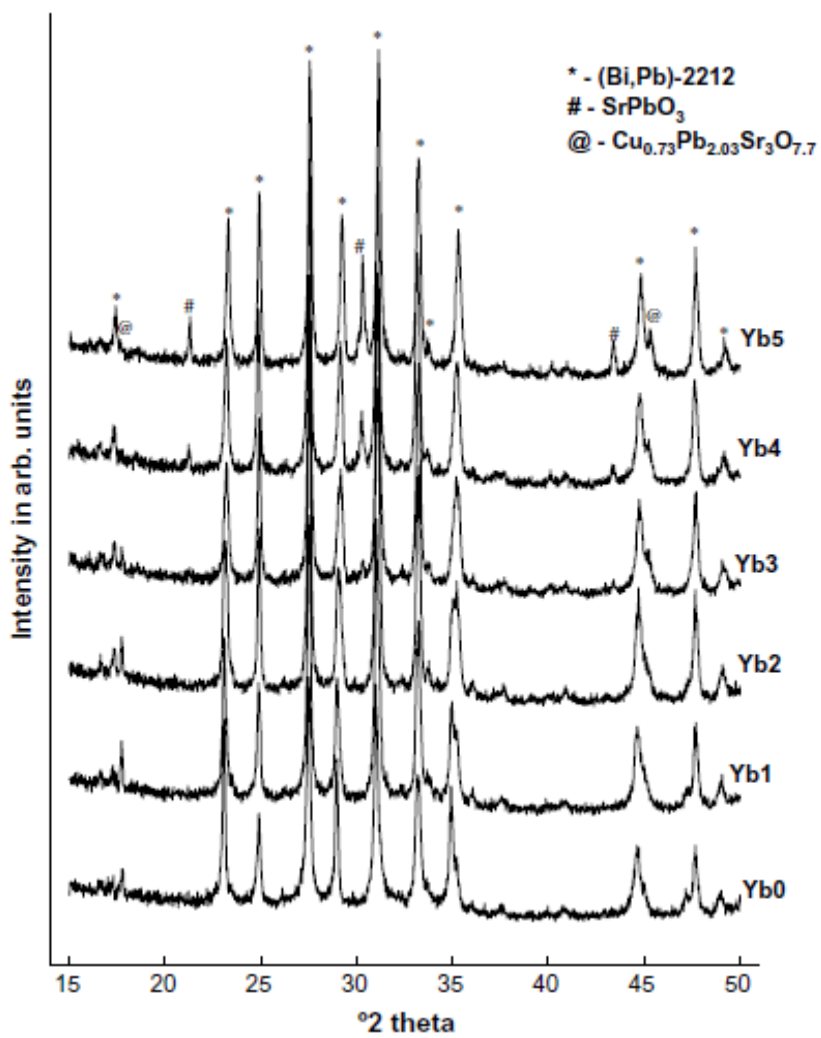
الشكل 1 يبين نماذج XRD للعينات بعد تسخينها عند درجة حرارة 840°C لمدة 20 ساعة. الأطوار التي رصدت الأكثر هي (Bi,Pb)-2212، و Bi-2201، و  $\text{SrPbO}_3$ ، و  $\text{Cu}_{0.73}\text{Pb}_{2.03}\text{Sr}_3\text{O}_{7.7}$ ، و  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ، و  $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$  كما اشير اليها في قاعدة بيانات ICDD-PDF 2. بمقارنة القممة في الشدة يمكن ان نرى ان الحجم الجزئي لـ Bi-2201 يتناقص و (Bi,Pb)-2212 يتزايد مع زيادة محتوى Yb. هذا يثبت ان اضافة Yb يعزز نمو الشكل (Bi,Pb)-2212.



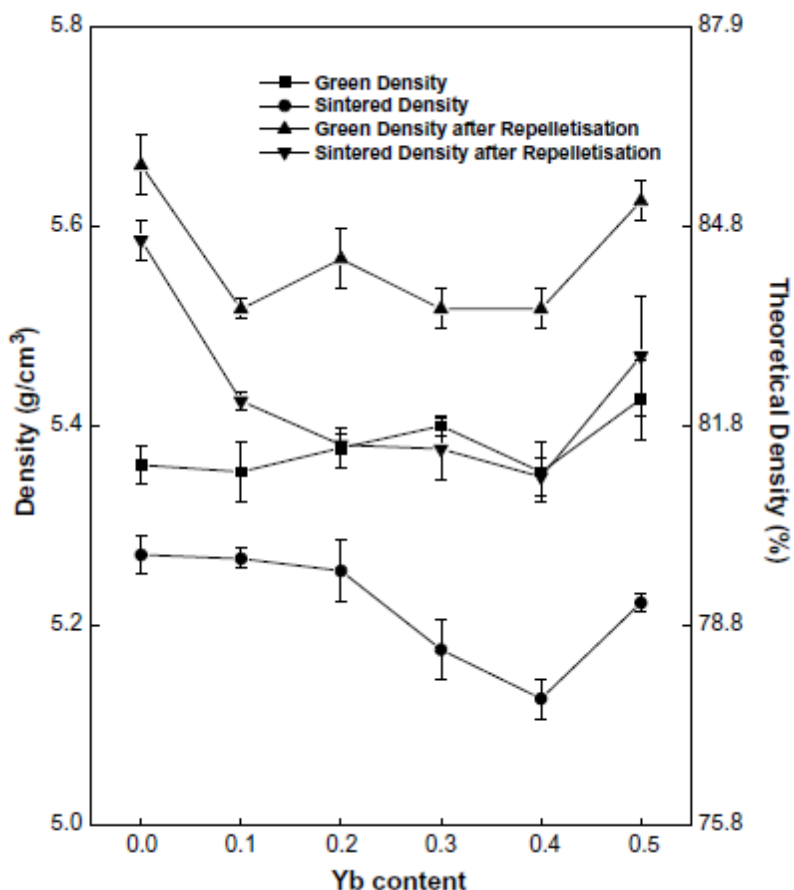
نماذج XRD للعينات بعد التسخين عند  $840^{\circ}\text{C}$  لمدة 40 ساعة موضح في الشكل 2. عند هذه المرحلة نسبة صغيرة جدا من Bi-2201 موجودة في Yb0 و Yb1. في نماذج Yb4 و Yb5 وجدت قمم لـ  $\text{SrPbO}_3$ . القمم الأكثر وجودا في كل العينات هي (Bi,Pb)-2212 وجزء صغير من  $\text{Cu}_{0.73}\text{Pb}_{2.03}\text{Sr}_3\text{O}_{7.7}$  موجود في كل العينات.

الشكل 3 يوضح نماذج XRD للعينات بعد اخر مرحلة تسخين. الطور الوحيد الذي وجد في كل العينات عند هذه المرحلة هو (Bi,Pb)-2212 ما عدا لـ Yb4 و Yb5 حيث كمية صغيرة من  $\text{SrPbO}_3$  و  $\text{Cu}_{0.73}\text{Pb}_{2.03}\text{Sr}_3\text{O}_{7.7}$  وجدت ايضا.

الشكل 4 يوضح التغير في كثافة العينات بعد مراحل التسخين المختلفة كدالة في محتوى Yb. قيم الكثافة كنسبة في الكثافة النظرية لـ (Bi,Pb)-2212 ( $6.6 \text{ g/cc}$ ) موضحة على المحور الايمن في الشكل.



الشكل 3. نماذج حيود اشعة X للعينات بعد اخر مرحلة معالجة حرارية

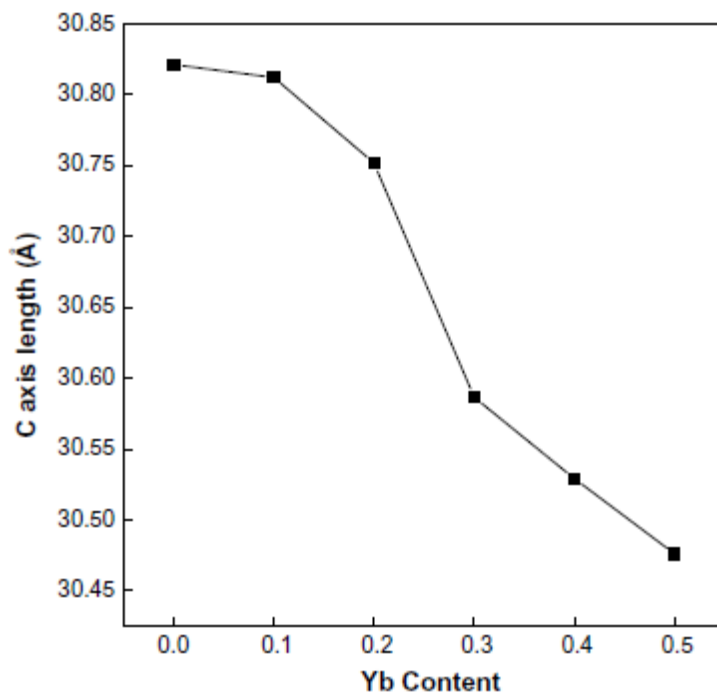


الشكل 4. تغير الكثافة للعينات بعد مراحل المعالجة الحرارية المختلفة.

يتضح من المنحنى ان كثافة عملية التصليد الحراري لكل العينات اقل من الكثافة المقابلة للمعالجة الحرارية السابقة. ومن المعتاد ان نشير اليها بعملية التكتيف العكسي (densification retrograde) وهي تعتبر خاصية تميز انظمة BSCCO. كما انه لوحظ ايضا ان عينة Yb5 تعطي زيادة في الكثافة بالمقارنة مع العينات الاخرى المضاف لها Yb.

اجريت حسابات معامل الشبكة على افتراض ان هناك تماثل بلوري معيني مستقيم (orthorhombic) لـ (Bi,Pb)-2212.





الشكل 5. تغير معامل المحور c للعينات (بعد اخر مرحلة معالجة حرارية) كدالة في محتوى Yb

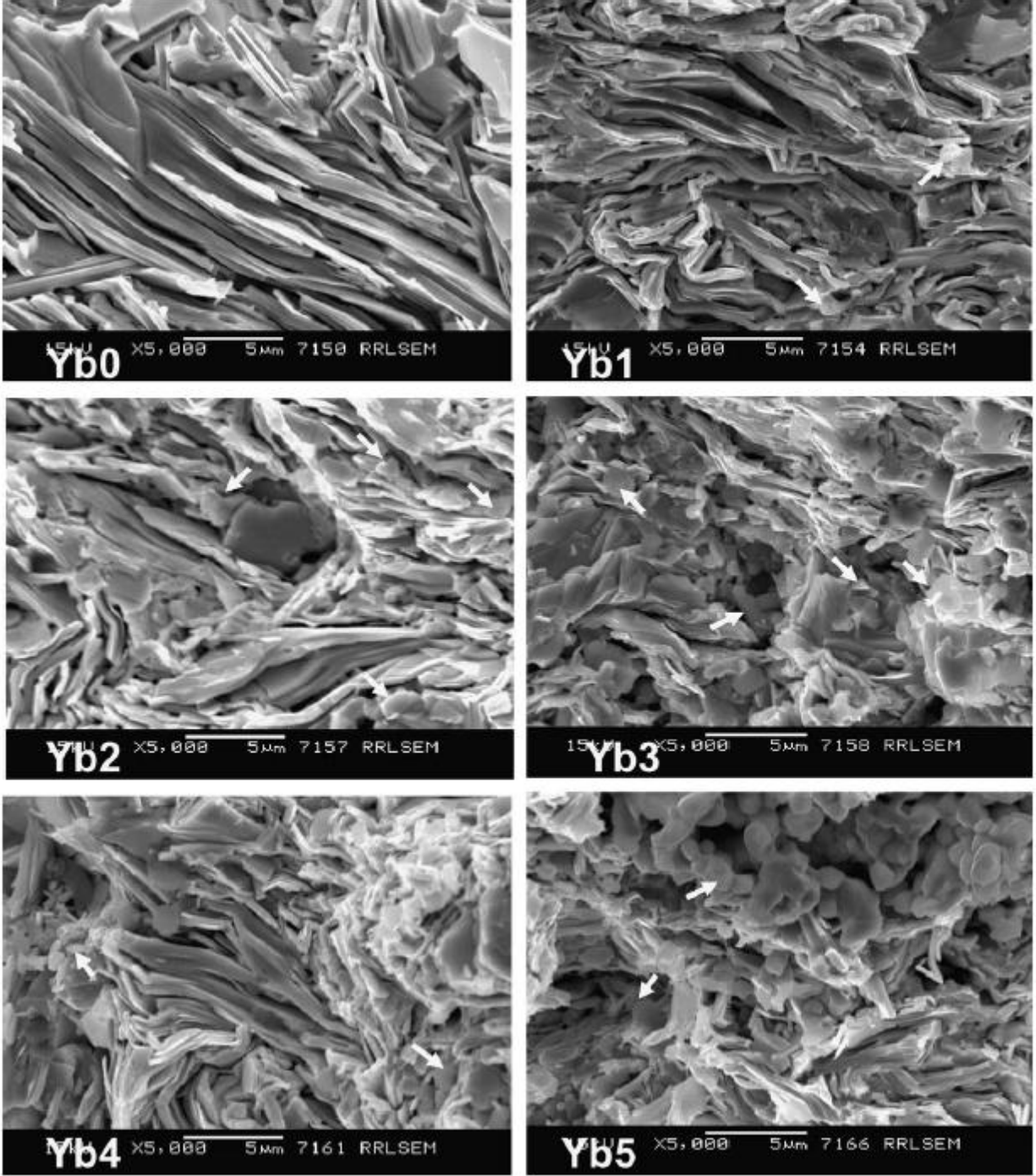
التغير في معاملات محور c للعينات بعد اخر مرحلة من المعالجة الحرارية موضح في الشكل 5. لوحظ ان المحور c ينكمش بزيادة محتوى Yb، ولكن لم يحدث أي تغير ملحوظ على محوري a و b.

صورة SEM للعينات بعد اخر مرحلة معالجة حرارية اخذت بواسطة بوضعية الاستطارة الخلفية موضح في الشكل 6. الشكل السطحي القشري الحبيبي والنظيف لـ BSCCO لوحظ في عينة Yb0. ولكن العينات التي تحتوي على Yb فان حجم الحبيبات اصغر من Yb0 ويتناقص مع زيادة محتوى Yb. من Yb1 و اعلى طور ثانوي بحواف دائرية وجدت موزعة على المصفوفة الرئيسية للعينات وللعينة Yb5 يوجد مناطق كاملة تحتوي على الطور الثانوي منفصلة عن المصفوفة الرئيسية. كما يوضح الشكل 6 ايضا ان المسامية في العينة يزداد بزيادة محتوى Yb. هذا ربما يكون السبب في نقصان الكثافة في العينات المضاف لها Yb. الزيادة الصغيرة في الكثافة للعينة Yb5 (الشكل 4) يمكن ان تكون بسبب الكثافة العالية لمستعمرات الطور الثانوي.

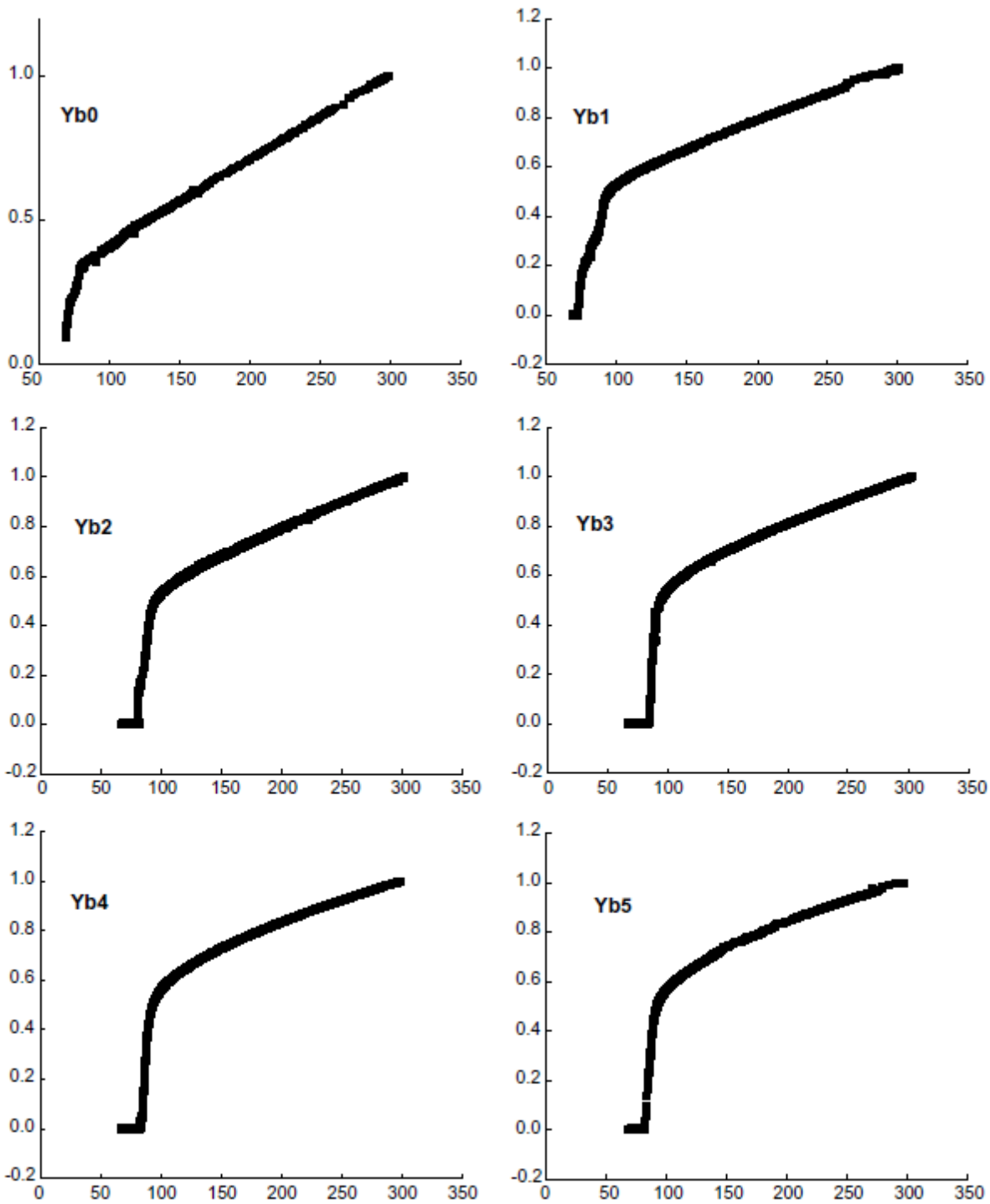


يوضح الشكل 7 التغير في المقاومة المعيارية كدالة في درجة الحرارة لمختلف العينات. كل العينات تظهر سلوك معدني عند درجة حرارة اعلى من  $T_c$ . العينات المضاف لها Yb اظهرت قيم  $T_{c-onset}$  اعلى من العينات النقية. العينة Yb2 اظهرت اعلى قيمة  $T_{c-onset}$  تساوي 94.5 K حيث ان العينة النقية (Yb0) اظهرت  $T_{c-onset}$  تساوي 79 K, عينة Yb3 ايضا اظهرت تقريبا قيمة مشابهة وهي 94 K. من العينة Yb4 واعلى يتناقص فيها  $T_c$ . الشكل 8 يوضح التغير في  $T_{c-onset}$  مع محتوى Yb. انها توضح ان  $T_{c-onset}$  تصل قيمة عظمى عند Yb2 ومن ثم تتناقص الجدول 1 يعطي قيم  $T_{c-zero}$  و  $T_{c-onset}$  للعينات المختلفة.

التغيرات في كثافة التيار الحرجة ( $J_c$ ) كدالة في محتوى موضح في الشكل 9. عينة Yb2 تبين ان قيمة  $J_c$  هي  $688 \text{ A/cm}^2$  عند درجة حرارة 64 K في حين ان العينة النقية اعطت  $110 \text{ A/cm}^2$ .



الشكل 6. صور SEM للعينات بعد اخر مرحلة معالجة حرارية، اخذت بنمط الاستطارة الخلفية (الاسهم على الصور توضح الاطوار الثانوية).

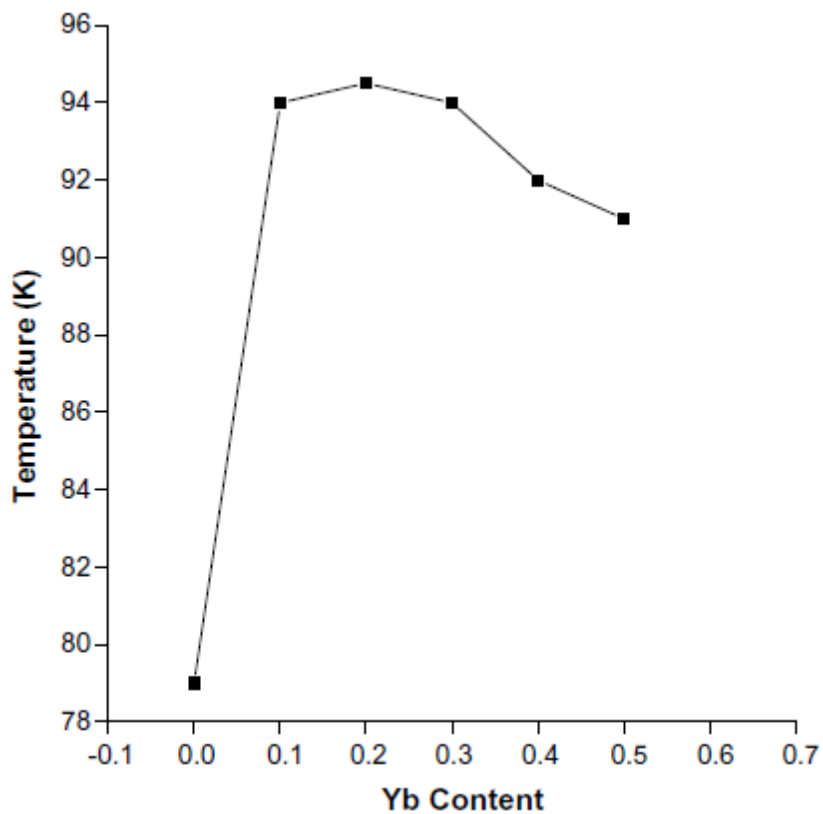


الشكل 7. تغير المقاومة المعيارية للعينات كدالة في درجة الحرارة.



هذه النتائج تبين ان الاضافة الافضل للـ Yb عند  $x = 0.2$  هي التي تعزز قيمة  $T_c$  كذلك  $J_c$  لـ (Bi,Pb)-2212. هذه النتائج مقارنة مع دراساتنا السابقة في حالة Pr [23]. حيث انه عند  $x = 0.2$  وجد ان كلا من  $J_c$  و  $T_{c-onst}$  اعلى ما يمكن في النسب الكيميائية  $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{1.1}Cu_{2.1}Pr_xO_y$ .

مع زيادة محتوى Yb فان قيمة محور  $c$  تتناقص وهذا يدل على ان Yb يشغل التركيب البلوري (الشكل 5). هذا التناقص يمكن ان يعزى إلى حقيقة ان اضافة Yb تؤدي إلى زيادة في محتوى الاكسجين [1]. الزيادة في الاكسجين يمكن ان تندمج في طبقات Bi-O. هذا يحدث انكماش لطبقات Bi-O ويسبب زيادة في تكافؤية روابط Bi-O [24] مما ينتج عنه نقصان في محور  $c$ . النقص في طول محور  $c$  يكون ابطىء بعد  $x > 0.3$ . وهذا يمكن ان يكون بسبب التشبع في الاكسجين في مستويات تطعيم عالية. بمقارنة نصف القطر الانيني لـ  $Yb^{3+}$  (1.008Å) مع  $Ca^{2+}$  (0.99Å) و  $Sr^{2+}$  (1.12Å) و  $Bi^{3+}$  (0.96Å)، فان ايونات  $Yb^{3+}$  يمكن ان تستبدل باي من الكاتيونات الثلاثة. لكن نماذج XRD للعينات بعد اخر مرحلة معالجة حرارية تبين وجود  $SrPbO_3$  مع قمم من (Bi,Pb)-2212 و  $Cu_{0.7}Pb_{2.03}Sr_3O_{7.7}$  التي بينت ان ايونات  $Sr^{2+}$  استبدلت بايونات  $Yb^{3+}$  وشكلت الطور الثانوي  $SrPbO_3$ . في حالة اضافة Pr لم يظهر الطور الثانوي في نتائج XRD [23]، ولكن EDX اعطت تأكيد على وجود الطور الثانوي. صور SEM اعطت تأكيد على وجود الاطوار الثانوية. عند التطعيم العالي فان ايونات Yb الاضافية تشكل مستعمرات الطور الثانوي

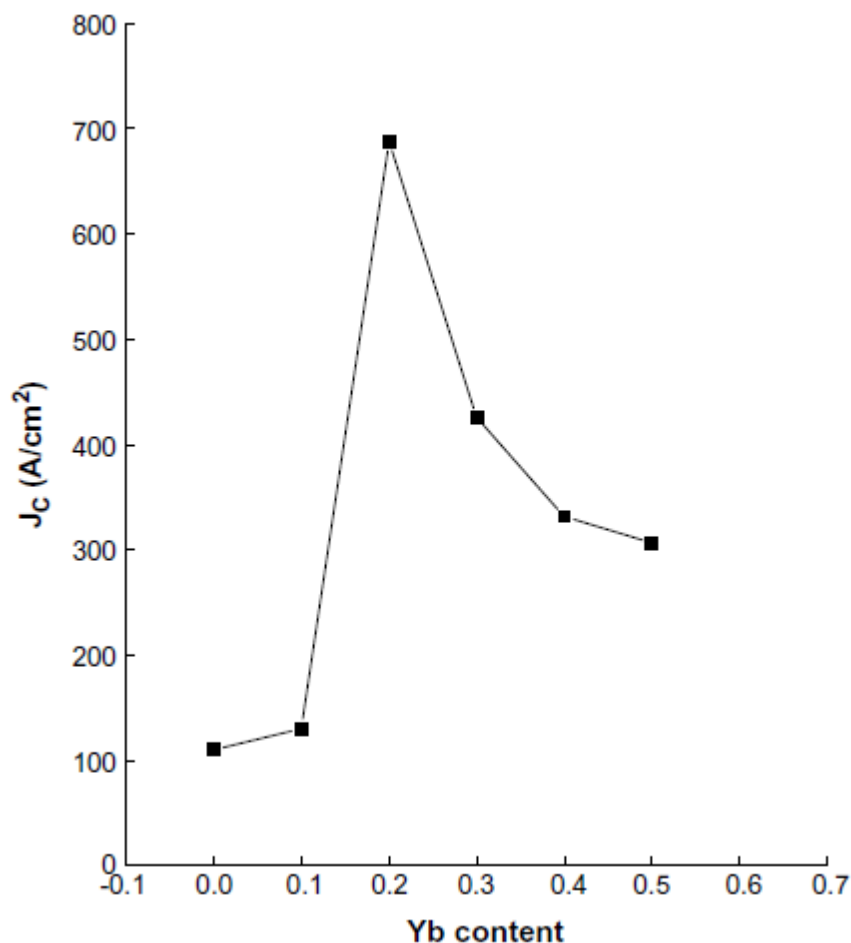


الشكل 8. تغير  $T_{C-onset}$  كدالة في محتوى Yb.

## الجدول 1

قيم  $T_{C-zero}$  و  $T_{C-onset}$  للعينات

Sample name	$T_{C-zero}$ (K)	$T_{C-onset}$ (K)
Yb0	67.5	79
Yb1	72	94
Yb2	81.5	94.5
Yb3	85	94
Yb4	83	92
Yb5	80	91



الشكل 9. تغير  $J_c$  كدالة في محتوى Yb.

التي هي واضحة في صور SEM لعينة Yb5. كذلك احد الاسباب للنقصان في معامل  $c$  يمكن ان يكون بسبب الحجم الانينيوني الصغير لايون  $Yb^{3+}$ . هذا الاستبدال للكاثيون ثنائي التكافؤ بايون ثلاثي التكافؤ سوف يسبب تغيرات في تركيز حاملات الشحنة ويمكن ان يؤدي الى عدم تجانس لطبقات مستودعات الشحنة. التطعيم في طبقات مستودع الشحنة قد يكون مطلوباً للحصول على تركيز حاملات الشحنة المرغوب به، والعيوب في او بالقرب من طبقات CuO هي مضرّة للخواص فائق التوصيل مثل  $J_c$  و  $T_c$ . اعطى Buzea و Yamashita [25] تفسير نظري بان التغير في  $T_c$  مع تركيز التطعيم ( $x$ ) يعتمد على نسبة حجم الموصلية الفائقة والحجم الكلي وتصبح قيمة عظمى عند قيمة محددة لـ  $x$  ومن ثم تتناقص.



#### 4. الاستنتاج

تم دراسة تطور الطور وخواص التوصيل الفائق والتركييب المايكروبي لـ (Bi,Pb)-2212 بسبب اضافة Yb. لقد وجد ان Yb يحسن تكوين (Bi,Pb)-2212، كذلك كثافة التيار الحرج ( $J_c$ ) ودرجة الحرارة الحرجة ( $T_c$ ) لـ (Bi,Pb)-2212 يمكن ان يزداد باضافة Yb. ( $J_c$  (688 A/cm<sup>2</sup>) و ( $T_{c-onset}$  (94.5 K) اصبحت اعلى ما يمكن عند  $x = 0.2$  في النسبة الكيميائية  $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{1.1}Cu_{2.1}Yb_xO_y$ . هذا يعود الى تركيز حاملات الشحنة نتيجة استبدال ايونات  $Sr^{2+}$  بأيونات  $Yb^{3+}$ . النقصان في  $J_c$  و  $T_c$  بعد  $x > 0.2$  يعود الى تكون طور ثانوي بعد تشبع الـ  $Yb^{3+}$  في موقع  $Sr^{2+}$ . الـ Sr تحتوي على طور ثانوي رصد بواسطة تحليل XRD للعينات التي اضيف لها Yb ومناطق الطور الثانوي شوهدت في صور SEM لـ Yb5 قد يعود الى Sr التي تحتوي الطور.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

[www.trgma.com](http://www.trgma.com)

28-4-2011