

تأثیر نانوذرات PbO بر خواص ساختاری و ریزساختاری ترکیب ابررسانای $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$

سید ابراهیم موسوی قهفرخی^{*}، ندا منحوش، ایرج کاظمی نژاد

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

(دریافت مقاله: ۹۵/۳/۳۰، نسخه نهایی: ۹۵/۸/۱۶)

چکیده: در این مقاله، نانوذرات اکسید سرب ($\beta\text{-PbO}$) با استفاده از تابش میکروموج تهیه و سپس نانوذرات PbO با مقادیر ۰/۶ و ۰/۴، ۰/۲، ۰/۱۰، $x=0.10, 0.2, 0.4, 0.6$ در ترکیب ابررسانای $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ، به روش واکنش حالت جامد با زمان‌های پخت ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۵۰ ساعت آلیش شدند. خواص ساختاری، ریزساختاری و ریخت‌شناسی نمونه‌ها با XRD، SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفتند. چگالی جریان بحرانی و دمای بحرانی به روش چهارسوزنی اندازه‌گیری شدند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری چگالی جریان بحرانی نشان می‌دهند که چگالی جریان بحرانی با افزایش نانوذرات اکسید سرب افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که بیشترین چگالی جریان بحرانی به نمونه‌ی $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x=0.4$ و زمان پخت ۶۰ ساعت وابسته بوده‌اند. بررسی تغییرات دمای بحرانی در نمونه‌های آلیش شده با نانوذرات اکسید سرب نشان می‌دهد که با جانشینی سرب به جای بیسموت، دمای بحرانی نسبت به نمونه‌ی خالص افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. در بررسی الگوی پراش مشاهده شد که حجم سلول واحد نمونه‌ی آلیش شده نسبت به نمونه‌ی آلیش نیافته افزایش یافته است که بیانگر جانشینی Pb^{+2} در جایگاه Bi^{+3} است.

واژه‌های کلیدی: ابررسانای $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ؛ نانوذرات اکسید سرب؛ ساختار و ریزساختار؛ چگالی جریان بحرانی.

مقدمه

انجام شده است. پس از گزارش اولیه توسط سان‌شان و همکاران [۶]، علاقه فراوانی در آلیش ابررسانای با پایه‌ی Bi با سرب پدید آمد. بدون سرب، تنها می‌توان در گستره‌ی دمایی ۷۵-۸۵K یک پله در منحنی مقاومت ویژه‌ی این نوع ابررسانا مشاهده کرد. نقص‌های بین‌رشدی در نمونه‌ی بدون آلیش، عامل وجود پله‌ها در منحنی مقاومت ویژه است. بهبود T_c با آلیش Pb را می‌توان در کاهش نقص‌های میان رشدی مؤثر دانست. از آن‌جا که شعاع Pb^{+2} (۱۲۰pm) به طور چشمگیری بزرگتر از شعاع یونی Bi^{+3} (۹۶pm)، Ca^{+2} (۹۹pm)، Sr^{+2} (۱۱۳pm) و Cu (۷۲pm) است و با توجه به اثر فشار مکانیکی بر بلور از داخل، تاکنون نشان داد که جانشین کردن سرب به جای Bi، تشکیل فاز T_c بالای سیستم ابررسانا بر پایه‌ی Bi را تسریع می‌کند. استفاده از ترکیب مناسب با

ابررساناهای پایه‌ی Bi با فرمول عمومی $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ ، دارای سه فاز اصلی با ۳ و ۲ و ۱ $n=1, 2, 3$ هستند. در میان این فازها، فاز $\text{Bi}-2223$ با دمای بحرانی $T_c \approx 110\text{K}$ به دلیل دمای بحرانی بالا بیشتر مورد توجه است. از زمان کشف ابررسانای دمای بالا در خانواده بیسموت‌دارها در سال ۱۹۸۸، تحقیقات گسترده‌ای برای بهبود خواص ابررسانایی آن انجام شده است [۱، ۲]. از آنجا که این ابررساناها، دمای بحرانی بالاتری نسبت به ازت مایع دارند و کار با ازت مایع راحت‌تر و کم هزینه‌تر از کار با هلیوم مایع است، لذا این خانواده هم‌چنان مورد توجه پژوهندگان است [۳-۵]. نزدیک به دو دهه پس از کشف ابررسانا بر پایه‌ی Bi، کارهای زیادی برای بهبود خواص ابررسانایی این دسته از مواد ابررساناها

شرح بررسی ها و چگونگی اندازه گیری ها

در این پژوهش، نانوذرات اکسید سرب، با استفاده از گرمایش ریزموج تهیه شدند. برای تهیه نانوذرات اکسید سرب نخست پودر هیدروکسی کربنات سرب با استفاده از گرمایش میکروموجی تهیه و پس از گرمادهی در دمای 600°C ، پودر نانوذرات اکسید سرب به دست آمد. به منظور تهیه پودر هیدروکسی کربنات سرب، محلولی همگن شامل محلول آبی 0.1 مولار نیترات سرب و محلول آبی 0.1 مولار اوره با نسبت-های مولی معین در یک بشر تهیه شد. این ترکیب در دو مرحله متوالی با توان های متفاوت (300 W و 600 W) در طول زمان-های مختلف در مایکروفر تابش دهی شد. برای تهیه ترکیب ابررسانای $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ از مواد اولیه شامل اکسید بیسموت (Bi_2O_3)، کربنات استرانسیم (SrCO_3)، کربنات کلسیم (CaCO_3)، اکسید مس (CuO) با درجه خلوص 99.99% و نانوذرات اکسید سرب (PbO) تهیه شده در این پژوهش با اندازه ی میانگین 25 nm استفاده شد. مقادیر مورد نیاز از پودرهای اولیه با استفاده از یک ترازوی رقمی و با دقت 10^{-4} g با نسبت های وزنی مناسب توزین شدند. برای تهیه ی 2 گرم از ترکیب ابررسانای $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با 0.4 ، 0.2 ، 0.1 و $x=0.0$ مقدار مورد نیاز از هر کدام از مواد اولیه، با استفاده از جرم مولی هر کدام از مواد اولیه استفاده شد. پس از توزین مواد اولیه، آن ها را در یک هاون چینی ریخته، با اسپاتول به خوبی مخلوط کرده و سپس با اضافه کردن مقدار کمی اتانول به مدت یک ساعت آسیاب شدند. سپس، برای جلوگیری از تشکیل فازهای اضافی در طول فرآیند و خروج گاز CO_2 ، تکلیس در دمای 820°C به مدت 15 ساعت انجام گرفت. در این مرحله، پودرهای تکلیس شده، دوباره به مدت 1 ساعت آسیاب شدند و سپس پودرهای یکنواخت حاصل از آسیاب درون قالب های مکعب مستطیلی ریخته و به مدت 5 دقیقه تحت فشار 540 MPa فشرده شدند و به شکل میله هایی به ابعاد $(2\text{ mm})^3$ $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ در آمدند. برای تهیه ی ترکیب ابررسانای $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با 0.6 و 0.4 ، 0.2 ، 0.1 و $x=0.0$ ، از هر نمونه یک میله آماده شد و در دمای 845°C با زمان های 30 ، 60 ، 90 و 150 ساعت برای پخت به طور جداگانه، درون کوره قرار گرفتند. با استفاده از روش چهارسوزنی، دمای بحرانی و چگالی جریان بحرانی نمونه ها اندازه گیری شدند. با تغییر جریان، منحنی های $V-I$ برای هر کدام از نمونه ها رسم و با

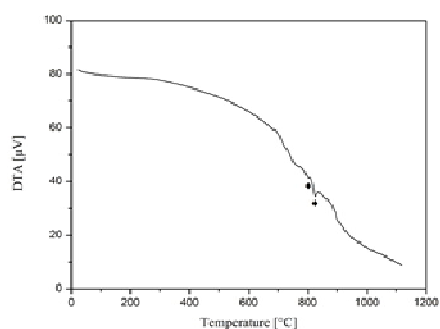
مقادیر Cu و Ca بیشتر از آنچه در ترکیب عنصرسنجی فاز $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ است، فرآیند پخت آرام، آلاینش سیستم با اتم های دیگر و تغییرات گرمادهی از قبیل دمای و زمان پخت در رسیدن به یک فاز مطلوب با T_c بالا می تواند در ابررسانای بر پایه ی Bi مؤثر باشد [۷، ۸]. در ابررسانای بر پایه ی بیسموت که با سرب آلاینش شده اند، T_c نسبت به تغییرات فشار جزئی اکسیژن حین کلوخه سازی زیاد حساس نیستند. در حالی که در نمونه هایی که با سرب آلاینش نشده اند، T_c به تغییر فشار اکسیژن خیلی حساس است [۹]. ظرفیت مخلوط برای $\text{Pb}^{+2} / \text{Pb}^{+4}$ به عنوان یک چاه برای اکسیژن عمل می کند و نیز سپری مؤثر برای تغییر فشار اکسیژن به وجود می آورد. بنابراین، T_c سیستم آلاینش شده با سرب به زحمت با تغییر فشار اکسیژن تأثیر پذیر است، و به عبارت دیگر نقص های بین رشدی به کمترین مقدار خود می رسند. بر خلاف ظرفیت مخلوط $\text{Pb}^{+2} / \text{Pb}^{+4}$ که ظرفیت اکسیژن را تغییر نمی دهد، ظرفیت مخلوط $\text{Bi}^{+3} / \text{Bi}^{+5}$ موجب تغییر ظرفیت اکسیژن می شود، زیرا یون های Bi^{+5} ظرفیت اکسیژن را در لایه ی Bi-O_2 افزایش می دهند و جدایی پیوند Bi-Bi موجب بالا بردن مقاومت در این لایه ها می شود، یعنی حضور نقص های بین رشدی در سیستم ابررسانای بر پایه ی Bi بدون آلاینش سرب زیاد می شوند. به بیان دیگر، ظرفیت مخلوط $\text{Bi}^{+3} / \text{Bi}^{+5}$ به صورت یک مخزن حفره مانند عمل کرده و بارها را به صفحات منتقل می کند، ولی به دلیل افزایش مقاومت در لایه های Bi-O_2 انتقال بار به راحتی صورت نمی گیرد. بنابراین T_c در سیستم ابررسانای بر پایه ی Bi بدون آلاینش سرب به تغییرات فشار اکسیژن جزئی نسبت به حالت آلاینش داده شده با سرب حساس است. جایگزین کردن Pb در لایه های Bi به دلیل اندازه اتمی موجب تغییر یون های Bi^{+5} به Bi^{+3} و همچنین Cu^{+2} به Cu^{+3} می شود. با بررسی قاعده ی خنثایی بار در ترکیب آلاینش شده با سرب، ظرفیت مس از 2 بیشتر شده و به مس های سه ظرفیتی نزدیک می شود. به بیان دیگر این مقدار بار اضافه شده اتم های مس موجب ابررسانایی و تسریع در تشکیل فاز $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ می شود [۱۰، ۱۱]. از آن جاکه پژوهش های گسترده ای روی آلاینش ابررسانای پایه بیسموت با اکسید سرب توده ای انجام شده است، در این مقاله تأثیر آلاینش ابررسانای پایه ی بیسموت با درصدهای مختلف نانوذرات اکسید سرب مورد بررسی قرار گرفته و نتایج به دست آمده با کارهای قبلی مقایسه شده اند.

مناسب، منحنی DTA/TGA نمونه‌ها با گرما دادن به مواد اولیه با آهنگ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ فشار جو ترسیم شد. منحنی TGA و DTA پودرهای اولیه‌ی نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x=0/2$ و $x=0/4$ در شکل‌های ۱ آورده شده‌اند. در منحنی DTA هر نمونه دو قله‌ی گرماگیر مشاهده می‌شوند. اولین قله‌ی گرماگیر به ذوب جزئی پودرهای اولیه مربوط می‌شود. دومین قله‌ی گرماگیر را می‌توان به تجزیه‌ی فاز $\text{Bi}-2212$ و حضور فاز آبگون نسبت داد. در شکل‌های ۱ ب و ت مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار آلایند سرب، شدت قله‌ها افزایش یافته و به سمت دماهای کمتر می‌روند، که بیانگر آن است که مقدار فاز مایع ایجاد شده در نمونه‌ها با افزایش سرب بیشتر شده است. باید توجه داشت که حضور مقداری فاز مایع سبب همگنی بهتر محصول شده و باعث تسریع در تشکیل فاز $\text{Bi}-2223$ می‌شود [۱۲، ۱۳].

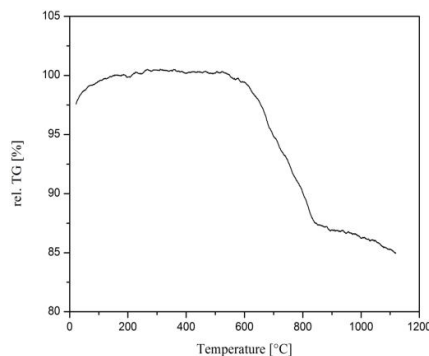
داشتن سطح مقطع آن‌ها، چگالی جریان بحرانی برای هر نمونه محاسبه شد. از دیگر پارامترهای مهم ابررساناها، دمای بحرانی است. برای اندازه‌گیری دمای بحرانی از روش چهارسوزنی در اختلاف پتانسیل ۴۰ ولت و جریان ثابت ۴۰ mA به دو نقطه‌ی نمونه، می‌توان اختلاف پتانسیل دو نقطه‌ی میانی نمونه را اندازه‌گیری کرد. سپس با استفاده از رابطه‌ی $\rho(T) = \alpha \frac{V}{I}$ برحسب T نمونه ترسیم شد که در آن V اختلاف پتانسیل دو نقطه‌ی میانی نمونه، I جریان عبوری از نمونه و α به محل قرارگرفتن چهار اتصال بستگی دارد [۱۰]. همچنین نمونه‌های ساخته شده، مورد آنالیز گرمایی هم‌زمان به‌وسیله‌ی TGA-DTA، بررسی ساختاری با استفاده از الگوهای پراش (XRD) و بررسی ریخت‌شناسی توسط SEM و EDX گردیدند.

بحث و برداشت

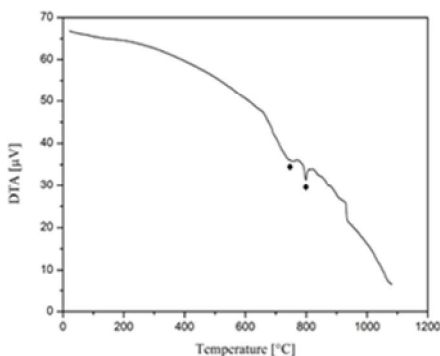
به‌منظور تعیین دمای ذوب، پودرهای اولیه و شرایط بازپخت



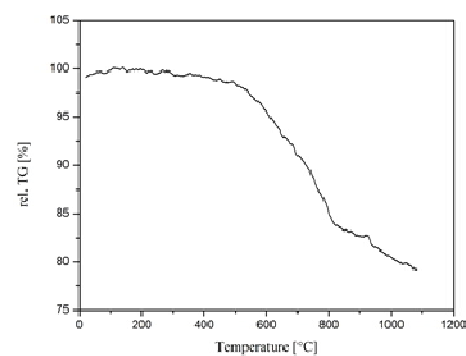
(ب)



(الف)



(ت)

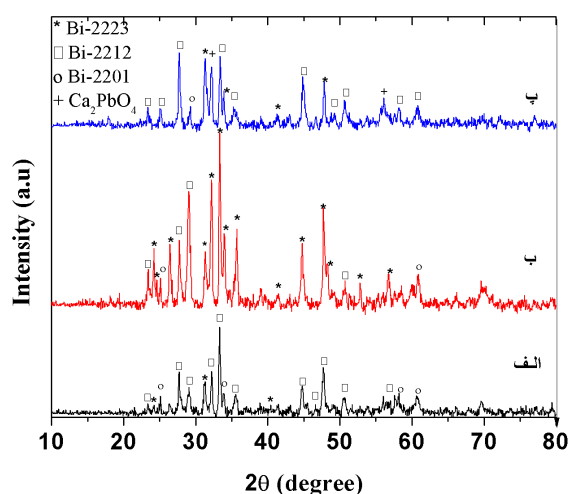


(پ)

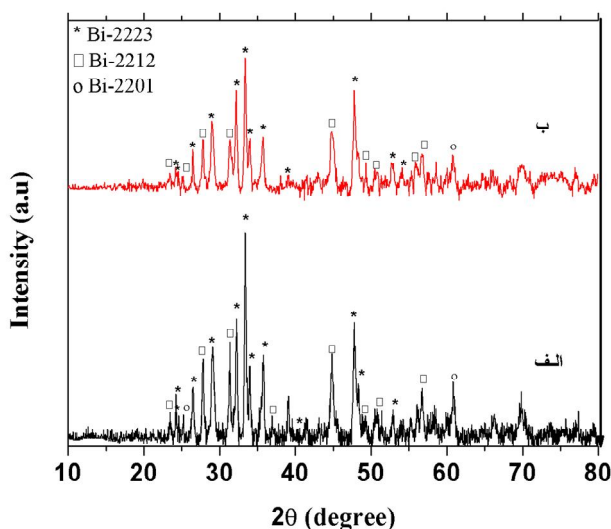
شکل ۱ الف) TGA نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x=0/2$ ، ب) منحنی DTA نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x=0/2$ ، پ) منحنی TGA نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x=0/4$ و ت) منحنی DTA نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x=0/4$.

و نتایج در جدول‌های ۱ و ۲ آورده شده‌اند. همچنین ثابت‌های شبکه‌ی نمونه‌ها با درصد‌های مختلف و زمان پخت ۹۰ ساعت محاسبه شد و نتایج این محاسبات در جدول ۳ آورده شده‌اند. بنابر جدول ۳ ثابت‌های شبکه در نمونه‌های آلایش داده شده نسبت به نمونه‌ی بدون آلایش افزایش یافته است. علت این افزایش جانشینی (120 pm) Pb^{+2} با شعاع یونی بیشتر در جایگاه (96 pm) Bi^{+3} است. از جانشینی Pb در الگوی پراش نمونه‌ی $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x = 0.10$ در شکل ۴ مشاهده می‌شود که فاز غالب، فاز $\text{Bi}-2212$ است.

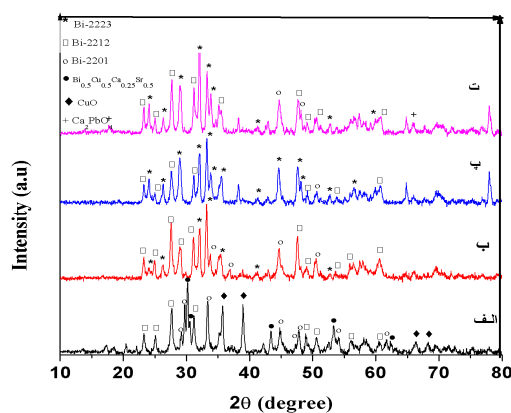
برای تعیین ساختار بلوری نمونه‌ها و بررسی فازها، از پراش سنج پرتو ایکس، مدل Philips در گستره‌ی زاویه‌ای $10-70^\circ$ درجه با تابش $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $\lambda = 1.54056\text{ \AA}$ استفاده شد. در بررسی الگوی پراش نمونه‌ها، دو پارامتر مهم میزان آلایش نانوذرات اکسید سرب و طول زمان پخت مورد بررسی قرار گرفتند. الگوی پراش نمونه‌های تهیه شده در درصد‌ها و زمان‌های پخت مختلف در شکل‌های ۲ تا ۵ نشان داده شده‌اند. با استفاده از الگوی پراش نمونه‌های تهیه شده و روابط موجود در مرجع [۱۴]، نوع و درصد فازهای موجود در نمونه‌ها تعیین



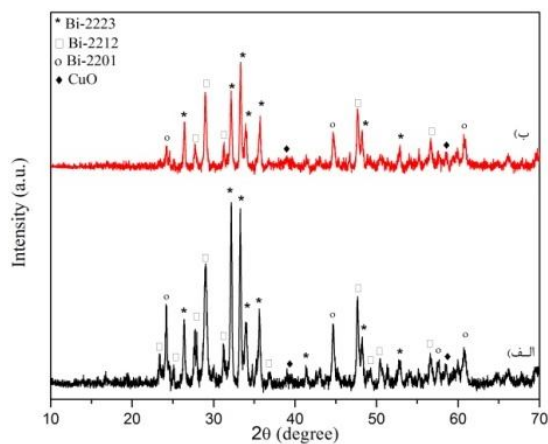
شکل ۲ الگوی پراش نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با الف ($x = 0.2$ ، ب ($x = 0.4$ ، و پ ($x = 0.6$ و زمان پخت ۳۰ ساعت.



شکل ۳ الگوی پراش نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با الف ($x = 0.4$ و ب ($x = 0.6$ و زمان پخت ۶۰ ساعت.



شکل ۴ الگوی پراش نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با الف) $x = 0.0$ ، ب) $x = 0.2$ ، پ) $x = 0.4$ و ت) $x = 0.6$ و زمان پخت ۹۰ ساعت.



شکل ۵ الگوی پراش نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با الف) $x = 0.4$ و ب) $x = 0.6$ و زمان پخت ۱۵۰ ساعت.

جدول ۱ درصد فازهای موجود در نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ و زمان پخت ۹۰ ساعت.

مقدار آرایش (x)	۰.۰	۰.۲	۰.۴	۰.۶
Bi-2223 (%)	۰	۳۹.۶	۵۲	۴۶.۹
Bi-2212 (%)	۴۴	۴۳.۷	۳۵	۳۸.۹
Bi-2201 (%)	۱۴	۱۵.۳	۱۰	۱۰
$\text{Bi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}$ (%)	۲۴	۰	۰	۰
CuO (%)	۱۸	۱۳.۲	۳	۲
Ca_2PbO_4 (%)	۰	۰	۰	۲.۲

جدول ۲ درصد فازهای موجود در نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x = 0.4$ و زمان‌های پخت ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۵۰ ساعت.

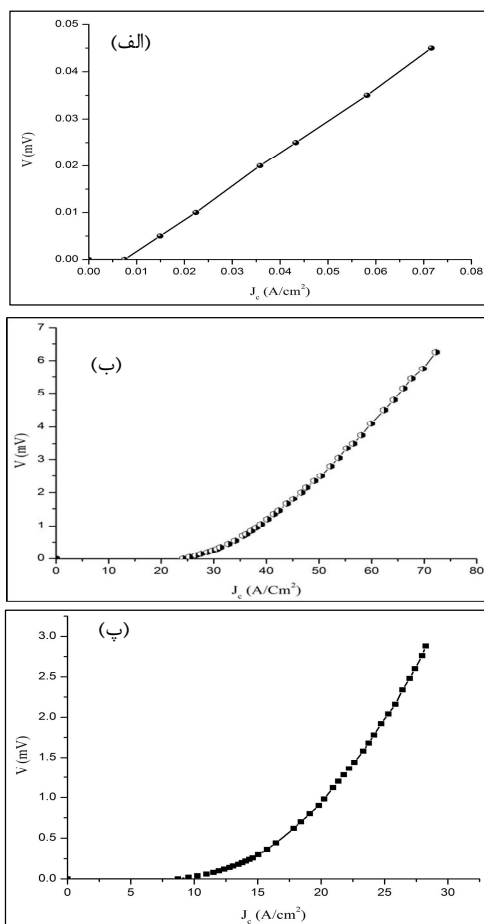
زمان پخت (ساعت)	۳۰	۶۰	۹۰	۱۵۰
Bi-2223 (%)	۵۰.۳	۶۳.۳	۵۲	۴۹.۹
Bi-2212 (%)	۴۳.۹	۲۷	۳۵	۳۲.۷
Bi-2201 (%)	۴.۴۶	۵.۶	۱۰	۱۴.۵
$\text{Bi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}$ (%)	۰	۰	۰	۰
CuO (%)	۱.۳۴	۰	۳	۱.۹
Ca_2PbO_4 (%)	۰	۰	۰	۰

جدول ۳ مقادیر ثابت شبکه‌ای نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x = 0.0, 0.2, 0.4$ و $x = 0.6$ و زمان پخت ۹۰ ساعت.

مقدار آلایش (x)	۰/۰	۰/۲	۰/۴	۰/۶
a (Å)	۳,۸۲۱۸	۵,۴۱۰۷	۵,۴۰۸۵	۵,۴۰۹۰
b (Å)	۳,۸۲۱۸	۵,۴۱۰۷	۵,۴۰۸۵	۵,۴۰۹۰
c (Å)	۳۰,۵۷۹۴	۳۷,۱۹۴۳	۳۷,۲۰۱۳	۳۷,۲۰۵۵

شکل ۶، نمودار چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها با درصد‌های متفاوت نانوذرات اکسید سرب در زمان پخت ۶۰ ساعت را نشان می‌دهد. نتایج اندازه‌گیری چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها، در جدول ۴ نشان می‌دهند که با جانشینی سرب به جای Bi چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها نسبت به حالت خالص افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که نمونه‌ی $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x = 0.4$ و زمان پخت ۶۰ ساعت، بیشترین مقدار چگالی جریان بحرانی را دارند. با افزایش بیشتر مقدار نانوذرات اکسید سرب، چگالی جریان بحرانی کاهش می‌یابد به‌طوری‌که نمونه‌ی $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x = 0.6$ افت شدیدی در چگالی

جریان بحرانی آن مشاهده می‌شود. با افزایش نانوذرات اکسید سرب به نمونه‌ی خالص، چنانکه نتایج الگوی پراش نشان می‌دهند، درصد تشکیل فاز $\text{Bi-}2223$ بیشتر شده و این پدیده می‌تواند باعث بالا رفتن چگالی جریان بحرانی در نمونه‌ها شود. با افزایش بیشتر مقادیر نانوذرات اکسید سرب $x > 0.4$ ، چگالی جریان بحرانی کاهش می‌یابد. این کاهش در چگالی جریان بحرانی می‌تواند به علت پیدایش فازهای ثانویه باشد که این فازها قادرند مرزخانه‌ها را به شکل پیوندهای ضعیفی درآورند و باعث کاهش جفت‌شدگی بین دانه‌ای شوند [۱۵، ۱۶].

**شکل ۶** نمودار V-J نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با الف) $x = 0.2$ ، ب) $x = 0.4$ و پ) $x = 0.6$ و زمان پخت ۶۰ ساعت.

جدول ۴ مقادیر چگالی جریان بحرانی J_{c0} و J_c نمونه‌های $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_4O_y$ با $x = 0.0, 0.2, 0.4$ و $x = 0.6$ و زمان پخت ۶۰ ساعت.

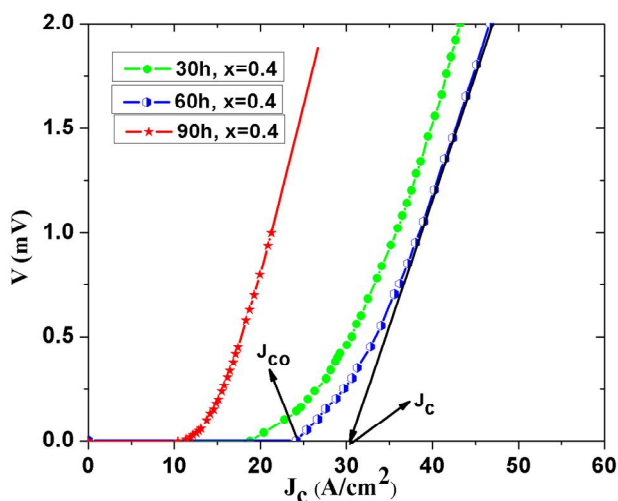
مقدار آلاینش (x)	۰/۰	۰/۲	۰/۴	۰/۶
$J_{c0}(A/cm^2)$	۰	۰/۰۰۸۲	۲۴	۸/۷
$J_c(A/cm^2)$	۰	۰/۰۲۳۴	۳۷	۱۸/۶

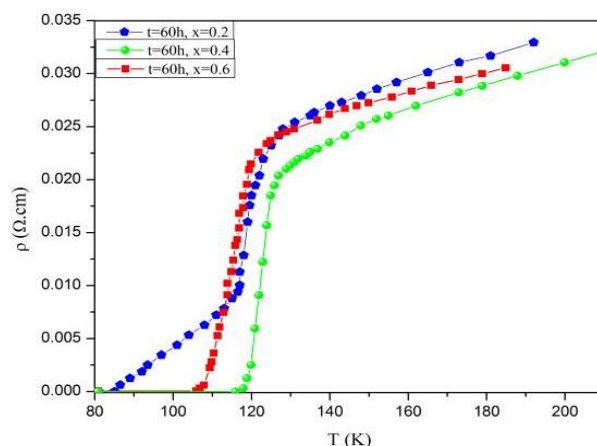
چنانکه در شکل ۷ نشان داده شد، J_{c0} چگالی جریانی است که نمونه از حالت ابررسانایی کامل به حالت مخلوط وارد می‌شود در حالی که J_c چگالی جریانی است که در آن نمونه به حالت معمولی می‌رود. همچنین شکل ۷ نمودار چگالی جریان بحرانی نمونه‌های $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_4O_y$ با $x = 0.4$ و در زمان‌های پخت مختلف را نشان می‌دهد. نتایج اندازه‌گیری چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها با زمان‌های پخت متفاوت، در جدول ۵ نشان می‌دهند که با افزایش زمان پخت تا ۶۰ ساعت چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها نسبت به زمان پخت ۳۰ ساعت افزایش می‌یابد. با افزایش زمان پخت بیش از ۶۰ ساعت، چگالی جریان بحرانی کاهش می‌یابد به‌طوری‌که نمونه‌های تهیه شده در زمان پخت ۱۵۰ ساعت افت شدیدی در چگالی جریان بحرانی آن مشاهده شد. علت کاهش چگالی جریان

بحرانی وابسته به افزایش درصد فازهای ناخواسته است. شکل ۸، نمودار ρ -T برای نمونه‌های تهیه شده با مقادیر آلاینش متفاوت با زمان پخت ۶۰ ساعت را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار نانوذرات اکسید سرب، دمای بحرانی افزایش یافته است به‌طوری‌که نمونه‌ی $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_4O_y$ با $x=0.4$ و زمان پخت ۶۰ ساعت بیشترین دمای بحرانی را نشان می‌دهد. علت این افزایش آن است که آلاینش سرب می‌تواند باعث کاهش نقص‌های بین‌رشدی شود و همچنین سبب پایداری و شکل‌گیری بیشتر فاز $Bi-2223$ با دمای بحرانی بالا و کاهش فازهای ناخالصی با دمای گذار پایین است [۹]. دمای بحرانی نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوذرات اکسید سرب کمتر می‌شود که این نشان از حضور فازهای ناخالصی است که از دمای بحرانی پایین‌تری برخوردارند.

جدول ۵ مقادیر چگالی جریان بحرانی J_{c0} و J_c نمونه‌های $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_4O_y$ با $x = 0.4$ و زمان‌های پخت ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۵۰ ساعت.

زمان پخت (ساعت)	۳۰	۶۰	۹۰	۱۵۰
$J_{c0}(A/cm^2)$	۱۹	۲۴	۱۰/۵	۰/۰۱۴۸
$J_c(A/cm^2)$	۳۲/۴	۳۷	۱۵	۰/۰۲۳۱

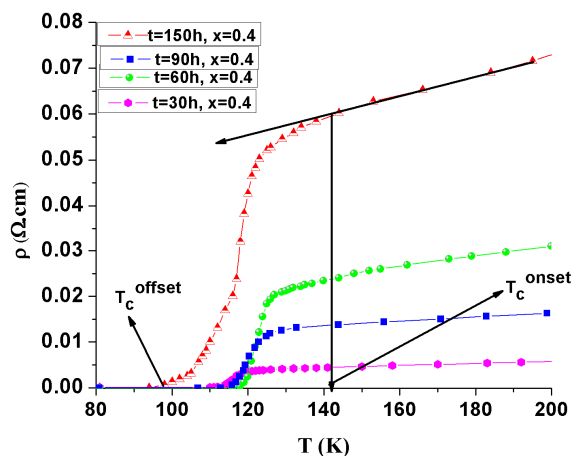
شکل ۷ نمودار V-I نمونه‌های $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_4O_y$ با $x=0.4$ و زمان‌های پخت ۳۰، ۶۰ و ۹۰ ساعت.



شکل ۸. نمودار ρ -T نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x = 0.2, 0.4$ و 0.6 و زمان پخت ۶۰ ساعت.

مختلف را نشان می‌دهد. با افزایش زمان پخت تا ۶۰ ساعت، دمای بحرانی نسبت به زمان پخت ۳۰ ساعت افزایش یافته است به‌طوری‌که نمونه‌ی با زمان پخت ۶۰ ساعت بیشترین دمای بحرانی را نسبت به زمان‌های دیگر پخت است [۱۷، ۱۸]. دماهای بحرانی T_c^{onset} و T_c^{offset} نمونه‌های تهیه شده با مقادیر مختلف نانوذرات اکسید سرب و زمان‌های پخت ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۵۰ ساعت در جدول‌های ۶ و ۷ آورده شده‌اند.

در شکل ۹، نمودار ρ برحسب T نمونه‌ها در مرحله‌ی اول، افت نسبتاً تیزی در مقاومت ρ در دمای T_c^{onset} مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی گذار درون دانه‌ای است و در مرحله‌ی دوم، افت نسبتاً آرامی در مقاومت مشاهده می‌شود که با جفت‌شدگی کامل دانه‌ها (گذار بین دانه‌ای) نهایتاً مقاومت در دمای T_c^{offset} به صفر می‌رسد و کل سیستم به حالت ابررسانایی می‌رود. همچنین شکل ۹، نمودار ρ -T نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ تهیه شده با $x=0.4$ و زمان‌های پخت



شکل ۹. نمودار ρ -T نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x=0.4$ و زمان‌های پخت ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۵۰ ساعت.

جدول ۶. مقادیر دمای بحرانی T_c^{onset} (K) و T_c^{offset} (K) نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x = 0.0, 0.2, 0.4$ و 0.6 و زمان پخت ۶۰ ساعت.

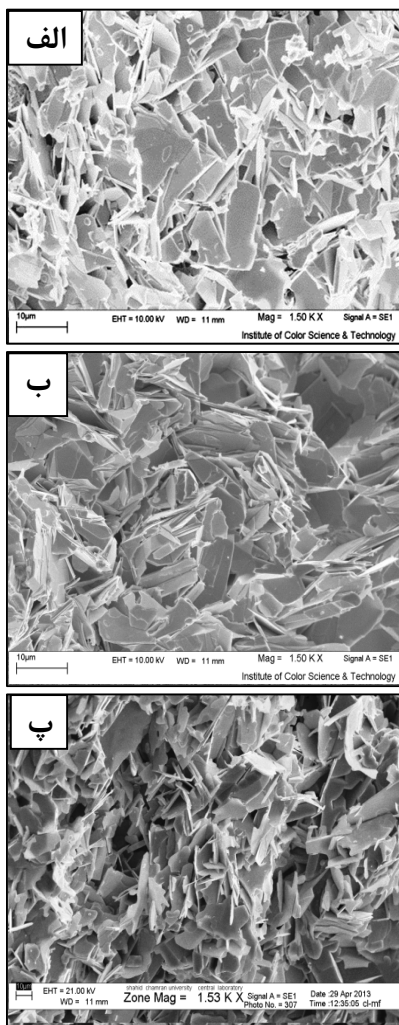
مقدار آرایش (x)	۰/۰	۰/۲	۰/۴	۰/۶
T_c^{offset} (K)	۷۷>	۸۵	۱۱۶	۱۰۶
T_c^{onset} (K)	۷۷>	۱۵۲	۱۵۲	۱۴۰

جدول ۷ مقادیر دمای بحرانی T_c^{onset} (K) و T_c^{offset} (K) نمونه‌های $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_4O_y$ با $x=0.4$ و زمان‌های پخت ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۵۰ ساعت.

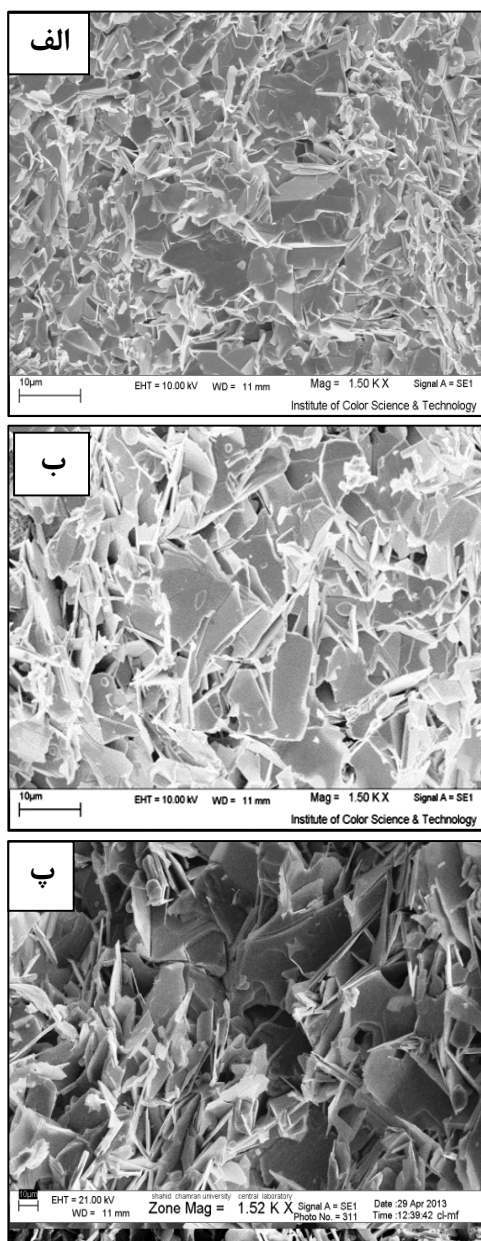
زمان پخت (ساعت)	۳۰	۶۰	۹۰	۱۵۰
T_c^{offset} (K)	۱۱۰	۱۱۶	۱۱۴	۹۴
T_c^{onset} (K)	۱۴۳	۱۵۲	۱۴۴	۱۴۶

از آن‌جاکه همگنی، دانه‌بندی، ابعاد و میزان جفت‌شدگی دانه‌ها، تخلخل و وجود ترک‌ها در نمونه‌ها خواص ابررسانایی را در ابررساناهای گرم تحت تأثیر قرار می‌دهند، به‌منظور بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها با استفاده از SEM تصاویری از سطح مقطع نمونه‌ها تهیه شدند. تصاویر SEM بعضی از نمونه‌ها در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ به ترتیب تأثیر زمان پخت و درصد آلایش را نشان می‌دهد. از شکل ۱۰ پیدا است که در نمونه‌ی $Bi_2-xPb_xSr_2Ca_2Cu_4O_y$ با $x=0.4$ و زمان پخت ۶۰ ساعت (شکل

۱۰ ب) اندازه‌ی دانه‌ها بزرگتر شده و ارتباط بین دانه‌ای بهبود یافته است. بنابراین این نمونه در مقایسه با نمونه‌های دیگر از چگالی جریان بحرانی بالاتری برخوردار است. همچنین، بنابر شکل ۱۰، مشاهده می‌شود که افزایش زمان پخت باعث افزایش تخلخل شده و در نتیجه چگالی جریان بحرانی کاهش یافته است (شکل ۱۰ پ). همچنین از تصاویر شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که با افزایش نانوذرات سرب تا $x=0.4$ اتصال بین‌دانه‌ای بهتر شده است (شکل ۱۱ ب).



شکل ۱۰ تصاویر SEM نمونه‌های $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_4O_y$ با $x=0.4$ و زمان پخت (الف) ۳۰، (ب) ۶۰ و (پ) ۹۰ ساعت.

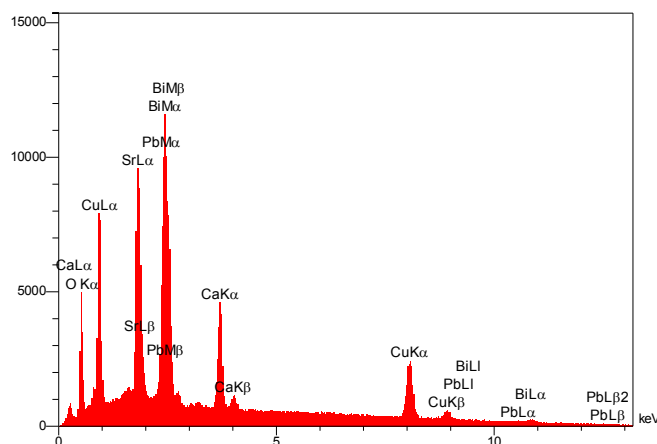


شکل ۱۱ تصاویر SEM نمونه‌های $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با (الف) $x = 0.2$ ، (ب) $x = 0.4$ و (پ) $x = 0.6$ و زمان پخت ۶۰ ساعت.

اکسید سرب استفاده شده است ولی در این مقاله از نانوذرات اکسید سرب استفاده شد. مانند کارهای قبلی با افزایش آلایش سرب، خواص ابرسانایی بهبود یافته است. چون نانوذرات اکسید سرب قدرت بیشتری برای پخش شدن در نمونه را دارند و دمای ذوب نمونه را نیز نسبت به حالت توده پایین می‌آورند، لذا در زمان پخت پایین‌تری در آلایش با نانوذرات اکسید سرب خواص ابرسانایی بهبود می‌یابد.

برای بررسی عناصر موجود در نمونه‌های تهیه شده، تصویر EDX مربوط به نمونه‌ی $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x = 0.4$ و زمان پخت ۶۰ ساعت در شکل ۱۲ نشان داده شده است. نتایج حاصل از تصویر EDX نشان می‌دهد که ناخالصی دیگری در نمونه مشاهده شده است. این بدان معنی است که در فرآیند ساخت نمونه‌ها آلوده نشده‌اند.

نتایج به‌دست آمده از این مقاله با نتایج کارهای گذشته [۱۹-۲۲] سازگار است، با این تفاوت که کارهای قبلی از توده‌ی



شکل ۱۲ آنالیز EDX نمونه‌ی $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x=0.4$ و زمان پخت ۶۰ ساعت.

[2] Hamadeeh I., Agil A., Yahya A. K., H. Shaari A., "Superconducting properties of bulk $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ system prepared via conventional solid state and co precipitation methods", Physica C 463 (2007) 207.

[3] Giannini E., Gladyshevskii R., Clayton N., Musolino N., Garnier V., Piriou A., Flukiger R., "Growth structure and physical properties of single crystals of pure and Pb-doped Bi-based high T_c superconductors", Current Applied Physica 8 (2008) 115.

[4] Michel C., Herrieu M., Borel M. M., Grandin A., Deslandes F., Provost J., Baveau B., "Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system", Z. Phys. B 68 (1987) 421.

[5] Sastry P. V. P. S. S., Gopalakrishnan I. K., Sequeira A., Rajagopal H., Gangadharan K., Phatak G. M., Iyer R. M., "On the preparation and structure of the 81 K single phase superconductor in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system", Physica C 156 (1988) 230.

[6] Sunshine S. A., Siegrist T., Schneemeyer L. F., Murphy D. W., Cava R. J., Batlogg B., Van Dover R. B., Fleming R. M., "Structure and physical properties of single crystals of the 84 K superconductor $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{9.8}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ", Phys. Rev. B 38 (1988) 893.

[7] Takano M., Takada J., Oda K., Kitaguchi H., Miura Y., Ikeda Y., Tomii Y., Mazaki H., "High T_c phase promoted and stabilized in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system", Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1041.

[8] Zargar Shoushtari M., Kashian M. R., Yazdani H., "Study on the properties of

برداشت

منحنی‌های TGA-DTA نشان می‌دهند که شروع تشکیل فاز ابررسانای پایه‌ی بیسموت حدود 825°C است و در دمای بالاتر 825°C باعث افزایش فاز ابررسانایی می‌شود. درصد حجمی فاز Bi-۲۲۲۳ در نمونه‌ی $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x = 0.4$ در مقایسه با نمونه‌های دیگر بیشتر است. با افزایش درصد حجمی فاز Bi-۲۲۲۳، درصد حجمی فازهای ناخواسته دیگر مانند Bi-۲۲۰۱، Bi-۲۲۱۲، $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_{0.75}\text{Sr}_{0.5}$ ، Ca_2PbO_4 و CuO در نمونه کاهش می‌یابد. این فازهای ناخواسته در مرزدهانه‌ها مانند پیوندگاه‌های ضعیف عمل می‌کنند، لذا باعث کاهش چگالی جریان بحرانی می‌شوند. بیشترین چگالی جریان بحرانی مربوط به نمونه‌ی Bi- $\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ با $x=0.4$ و زمان پخت ۶۰ ساعت است، در صورتی‌که برای نمونه‌های با $x > 0.4$ ، چگالی جریان بحرانی کاهش می‌یابد. با جانشینی سرب به جای بیسموت، دمای بحرانی و چگالی جریان بحرانی نسبت به نمونه‌ی خالص افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. علت این افزایش به خاطر آن است که درصد حجمی و پایداری فاز Bi-۲۲۲۳ با دمای گذار بالا نسبت به فازهای Bi-۲۲۱۲ و Bi-۲۲۰۱، افزایش یافته است. این افزایش، نشان دهنده‌ی آن است که سرب نقش مهمی در خواص ابررساناهای پایه‌ی بیسموت دارد.

مراجع

[1] Chavira E., Escudero R., Rios-Jara D., Leno L. M., "Influence of lead on the formation of the 110 K superconducting phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O compounds", Phys. Rev. B 38 (1988) 9272.

- [16] Guo Y. C., Jin J. X., Liu H. K., Tanaka Y., S. X. Dou, "Long lengths of silver-clad Bi2223 superconducting tapes with high current-carrying capacity", *Applied Superconductivity* 2 (1997) 163.
- [17] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Zargar Shoushtari M., "The effect of Sb and Pb doping on the critical temperature of the $Bi_{1.6}Pb_xSb_ySr_2Ca_2Cu_3O_z$ superconductor", *J. Supercond. Nov. Magn.* 27 (2014) 1153-1157.
- [۱۸] زرگر شوشتری م.، رضایی ب.، "بررسی تأثیر سرب و زمان پخت بر روی خواص ابررسانایی $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ ،" *مجله پژوهش فیزیک ایران*، جلد دوم، شماره ۲، اسفندماه ۱۳۷۸، ص ۱۳۱ تا ۱۳۷.
- [19] Halim S. A., Khawalheh S. A., Mohamed S. B., Azhan H., "Superconducting properties of $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ system derived via sol-gel and solid state routes", *Materials Chemistry and Physics* 61 (1999) 251.
- [20] Dou S. X., Liu H. K., Bourdillon A. J., Kviz M., Tan N. X., Sorrell C. C., "Stability of superconducting phases in $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ and the role of Pb doping", *Physical Rev. B* 49 (1989) 5266.
- [21] Sarkar A. K., Maartense I., Kumar B., Peterson T. L., "Effect of sintering temperature of the superconductive properties of $Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O$ ceramic", *Supercond. Sci. Technol.* 3 (1990) 199.
- [22] Konstantinov K., Karbanov S., Souleva A., Kovacheva D., "Effect of the annealing time on the Pb concentration and phase composition of samples from the $Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O$ system", *Supercond. Sci. Technol.* 3 (1990) 391.
- $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2C_{2+x}O_y$ superconductors", *Physica B* 321 (2002) 305.
- [۹] اخوان م.، یمنی ز. س.، "پیشترفت‌های ابررسانایی دمای بالا"، چاپ اول، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۱.
- [۱۰] موسوی قهفرخی س. ا.، زرگرشوشتری م.، "ساخت و بررسی تأثیر نانوذرات Sb_2O_3 بر ابررسانایی $Bi-2223$ ،" *مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران*، سال هیجدهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۸۹، ص ۲۷۸ تا ۳۰۰.
- [11] Chen C. H., Werder D. J., Espinosa G. P., Cooper A. S., "Incommensurate super lattices in the Pb substituted $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ superconductors", *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4686.
- [12] Azzouz F. B., Mchirgui A., Slimen N. N., Salem M. B., "Effect of substantial addition of PbO on liquid phase conversion during the final processing of $(Bi,Pb)-2223$ superconductors", *Physica C* 416 (2004) 115.
- [13] Zhu W., Kuo C. K., Nicholson P. S., "Kinetics and formation of the 110 K phase in the Bismuth -Lead-Strontium-Calcium-Copper-Oxygen system", *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997) 1975.
- [14] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Zargar Shoushtari M., "Structural and physical properties of Cd-doped $Bi_{1.64}Pb_{0.36}Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$ superconductor", *Physica B* 405 (2010) 4643.
- [۱۵] زرگر شوشتری م.، موسوی قهفرخی س. ا.، کلانتر هرمزی ر.، "ساخت و بررسی نانوذرات Au بر چگالی جریان بحرانی و ریزساختار ابررسانای $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ،" *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، سال بیستم، شماره ۱، بهار ۱۳۹۱، ص ۱۸۷ تا ۱۹۶.