

## The effect of silver doping on the properties of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ superconductor

A. Bahrami, M. Zargar Shoushtari, M. Farbod

Departemant of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University( Ahwaz )  
E-mail: bahrami1976@gmail.com

(Received 31/10/2005, received in revised form: 26/6/2005)

**Abstract:** In this research, the effect of silver doping on 2223 phase of ceramic superconductor  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  (BSCCO) has been investigated. To synthesis the samples, we used solid-state reaction method and two different doping methods, namely, doping samples during making processes (batches No.1) and doping samples after making superconductor (batch No.2). With doping Ag to BSCCO, the critical temperature  $T_c$  (mid) increases (batch No.1) and also the resistance of the normal state for all samples decreases. For batch No.1 samples, the  $J_c$  decreases from pure sample with increasing of Ag doping up to 2% but it increases to maximum value by increasing Ag doping in 5 and 15 percent. The  $J_c$  in batch No.2 decreases from pure sample to 5% Ag of doped samples and then increases by increasing Ag doping up to 20% and finally decreases to 60%. The SEM images of samples have shown that all surfaces are porous and the grains are platelike. The EDX analysis confirms that the primary elements in our samples are Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, and Ag. The XRD patterns indicated that the silver peaks form separate phase. Also by adding Ag to BSCCO, the BSCCO peaks slightly shifted. Therefore, the lattice parameters slightly change, but the structure of samples has been left orthorhombic.

**Keywords:** Ceramic Superconductor,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ , Silver doping, Microstructure,  $J_c$ ,  $T_c$ , SEM, XRD





## اثر آرایش نقره بر خواص ابررسانای سرامیکی $\text{Bi}_{1/6}\text{Pb}_{7/6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$

امیر بهرامی، مرتضی زرگر شوشتری، منصور فرید

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران ( اهواز)

پست الکترونیکی: bahrami1976@gmail.com

(دریافت مقاله ۱۳۸۴/۴/۵، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۴/۸/۹)

**چکیده:** در این تحقیق به بررسی اثر آرایش نقره در ترکیب ابررسانای سرامیکی  $\text{Bi}_{1/6}\text{Pb}_{7/6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  (بیسکو) با فاز ۲۲۲۳ پرداخته شده است. برای ساخت نمونه‌ها، روش واکنش حالت جامدی را با دو شیوه آرایش متفاوت، یعنی، آرایش نمونه‌ها در حین ساخت (سری اول) و آرایش نمونه‌ها پس از ساخت ابررسانا (سری دوم) به کار برده‌ایم. با آرایش نقره به بیسکو، دمای بحرانی  $T_c(\text{mid})$  در نمونه‌های سری اول افزایش و مقاومت حالت عادی تمام نمونه‌ها کاهش می‌یابد.  $J_c$  در نمونه‌های سری اول، از نمونه خالص تا ۲٪ آلایده به نقره، کاهش جزئی یافته، و به بیشترین مقدار خود در نمونه‌های ۵٪ و ۱۵٪ می‌رسد. همچنین  $J_c$  در نمونه‌های سری دوم، از نمونه خالص تا ۵٪ شدیداً کاهش می‌یابد، ولی سپس تا نمونه ۲۰٪ افزایش یافته و پس از آن تا نمونه ۶۰٪ دوباره کاهش می‌یابد. تصاویر SEM نمونه‌ها، نشان می‌دهد که سطح تمام آنها دارای خلل و فرج بوده و دانه‌های ورقه‌ای در آنها دیده می‌شود. آنالیز EDX نمونه‌ها، وجود ترکیبی از عناصر اولیه Bi, Pb, Sr, Ca و Cu را تأیید می‌کند. در حالی که در نمونه‌های آرایش شده با نقره، حضور نقره نیز در ماده علاوه بر ترکیب عناصر اولیه نمایان است. الگوهای XRD نمونه‌ها، قله‌های نقره را در فازی جداگانه نشان می‌دهد. همچنین قله‌های بیسکو با ورود نقره جابه‌جایی جزئی را نشان می‌دهند، بنابراین پارامترهای شبکه به مقدار جزئی تغییر کرده، اما ساختار نمونه‌ها همچنان راستگوشه باقی می‌ماند.

**واژه‌های کلیدی:** ابررسانای سرامیکی،  $\text{Bi}_{1/6}\text{Pb}_{7/6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ، آرایش نقره، ساختار ریز،  $J_c$ ،

$T_c$ ، SEM، XRD

## مقدمه

از زمان کشف ابررساناهای دمای بالا، توسط بدنورز و مولر [۱]، تاکنون، رده‌های گوناگونی از این ابررساناها کشف شده‌اند. ابررسانای پایه Bi با فرمول عمومی  $\text{Bi}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  و با نام اختصاری BSCCO، دارای سه فاز اصلی به ازای ۳ و ۲ و  $n=1$  است. این فازها، Bi-۲۲۰۱، Bi-۲۲۱۲، Bi-۲۲۲۳ هستند که به ترتیب دارای دمای گذار ۲۰K، ۸۵K و ۱۱۰K هستند [۲]. چون فاز ۲۲۱۲ و ۲۲۲۳ دارای  $T_c$  بیشتر از دمای ازت مایع هستند، از نظر کاربردهای عملی جالب‌اند. مشخصه عمومی این ابررساناهای پایه Bi، حضور دولایه Bi-O است که به اندازه  $3.2 \text{ \AA}$  از هم فاصله دارند و نسبت به یکدیگر در امتداد محور قطری، زیر سلول پرووسکایت جابه‌جا شده‌اند. هر لایه پرووسکایت مانند، با توجه به ترکیب شیمیایی فاز اصلی، شامل صفحاتی از  $\text{CuO}_2$ ، Ca و SrO است [۳].

بررسی ترکیب‌های ابررسانای سرامیکی مانند، ابررسانا- فلز، و ابررسانا- اکسید، اهمیت اساسی و فناوری مهمی دارد، زیرا از این سرامیک‌های اکسیدی ممکن است به عنوان زیر لایه، برای لایه نازک یا ضخیم، بوته‌هایی برای فرایند ذوب ابررسانا، و رشد تک بلور، فلز پوشش یافته، سیم‌ها، و چند رشته‌ای‌ها استفاده شود.

گرچه تاکنون بررسی زیادی روی تأثیر آلاینش نقره بر ابررسانای BSCCO انجام شده است، ولی نتایج این بررسی‌ها هماهنگی کمی با یکدیگر دارند. از روی تحلیل‌های گرمایی پاره‌ای (DTA) معلوم شده است که دمای کلوخه‌سازی با افزایش نقره کاهش می‌یابد، یعنی افزودن نقره باعث می‌شود که نقطه ذوب جزئی ترکیب، در مقایسه با هنگامی که نقره اضافه نشده باشد، کاهش یابد [۴]. همچنین مشخص شده است که نقره نقشی را به عنوان عامل رقیق کننده دارد، به طوری که آهنگ اکسایش را کاهش داده و تشکیل ابررسانای اکسیدی را جلو می‌اندازد. در نتیجه کاهش اکسایش، فاز ۲۲۲۳ ابررسانای BSCCO به خوبی ایجاد می‌شود [۵]. بنابر نتایج گزارش شده آلاینش نقره به BSCCO،  $T_c$  را هم افزایش و هم کاهش [۴ و ۶]، یا هیچ اثری روی  $T_c$  ندارد [۶ و ۷]. علاوه بر این گزارش شده که با اضافه کردن نقره،  $J_c$  هم افزایش [۷] می‌یابد و هم کاهش [۸]. همچنین مشخص شده است که ناخالصی نقره، تنها عنصر فلزی است که از نظر شیمیایی اثر مخربی روی سیستم BSCCO ندارد [۹]، ولی افزودن آن اثرهای محسوسی روی فرایندهای ترمودینامیکی و سینماتیکی در طول ساخت و کلوخه‌سازی خواهد داشت [۱۰]. بنابراین به نظر می‌رسد که افزودن Ag به ترکیب  $\text{Bi(Pb)SrCaCuO}$  در فرایند ساخت، دمای تشکیل فاز ۲۲۲۳ را کاهش، چگالی جریان بحرانی را افزایش داده و خواص مکانیکی و ساختار ریز را بهبود می‌بخشد، و نیز تغییراتی در دمای گذار بحرانی رخ خواهد داد.

با توجه به بررسی‌های صورت گرفته قبلی [۱۱]، خواص بهینه ابررسانایی BPSCCO در ترکیب اولیه  $\text{Bi}_{1/6}\text{Pb}_{7/6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2+x}\text{O}_8$  به ازای  $x=1$  حاصل می‌شود. در این مقاله به بررسی اثر آلاینش نقره در ترکیب ابررسانای سرامیکی (BPSCCO+Ag(0-60 wt%) با فاز ۲۲۲۳

می‌پردازیم. به همین منظور، نمونه‌هایی با فرمول  $\text{Bi}_{1/6}\text{Pb}_{1/4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  با استفاده از فلاکس مس اضافی تهیه شدند.

### روش آزمایش

#### ساخت نمونه‌ها

برای تهیه نمونه‌های سرامیکی آرایش شده با نقره، دو شیوه متفاوت در نظر گرفته شد. در شیوه اول؛ آرایش نقره را حین ساخت انجام داده و سپس کلوخه‌سازی کردیم. در شیوه دوم؛ نخست ابرسانای سرامیکی BPSCCO ساخته شد و سپس آرایش نقره انجام گرفت. روش استاندارد واکنش حالت جامدی را به کار برده و با عنصرسنجی مناسب، مقادیر دقیقی از پودرهای بسیار خالص (۹۹/۹۹٪)،  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ،  $\text{PbO}$ ،  $\text{SrCO}_3$ ،  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{CuO}$  را با دقت  $10^{-4}$  گرم توزین کرده و سپس آنها را در هاون سلیمانیت مخلوط و آسیاب کردیم. به منظور خارج کردن کربن از ترکیب، پودرهای به دست آمده را درون بوتله آلومینا و در دمای  $820^\circ\text{C}$  به مدت ۱۵ ساعت در فشار جو کلسینه نمودیم. برای تهیه نمونه به شیوه اول، پودر  $\text{Ag}_2\text{O}$  را با نسبت‌های وزنی معین ۱، ۲، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درصد وزنی با پودر کلسینه شده BPSCCO مخلوط و آسیاب کرده و سپس در فشار هیدرولیکی در حدود  $47\text{ MPa}$  به شکل قرص و میله فشردیم (نمونه‌های شیوه اول با کد B+Ag ۱-۶۰ مشخص شده‌اند). پودرهای دیگر را نیز تحت همان فشار به صورت قرص خالص در آوردیم. در مرحله پایانی، قرص‌ها و میله‌ها را روی پایه‌ای از جنس خودشان درون کوره الکتریکی قرار داده و تا دمای  $845^\circ\text{C}$  به مدت ۷۲ ساعت در فشار جو کلوخه کردیم. سپس نمونه‌ها تا دمای اتاق در کوره سرد شدند.

برای تهیه نمونه‌ها به شیوه دوم، پس از مشاهده اثر مایسنر در قرص‌های خالص، آنها را دوباره آسیاب کرده و سپس با افزودن پودر  $\text{Ag}_2\text{O}$  با نسبت‌های وزنی معین ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درصد وزنی به آن، یکبار دیگر مخلوط و آسیاب کرده و سپس در همان فشار به صورت قرص و میله فشردیم (نمونه‌های شیوه دوم با کد BA۵-۶۰ مشخص شده‌اند). قرص‌ها و میله‌های شیوه دوم را در شار اکسیژن  $3 \frac{\text{Lit}}{\text{Min}}$  و در دمای  $845^\circ\text{C}$  به مدت ۱۰ ساعت گرما داده و سپس تا دمای اتاق در کوره سرد کردیم.

#### اندازه‌گیری‌ها

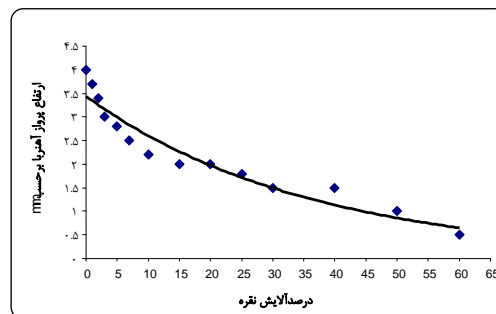
برای بررسی خواص و تشخیص خاصیت ابرسانایی نمونه‌ها، آزمایش‌ها و اندازه‌گیری‌های متفاوتی به شرح زیر بکار گرفته شد. برای بررسی خاصیت دیامغناطیسی نمونه‌ها و مشاهده اثر مایسنر، هر نمونه تا دمای  $77\text{K}$  ازت مایع سرد شد و سپس یک آهنربای کوچک بالای نمونه‌ها قرار داده و پرواز آهن‌ربا مشاهده، و ارتفاع آن از سطح نمونه با کولیس‌ورنیه اندازه‌گیری شد. برای مشاهده گذار ابرسانایی و تعیین دمای گذار نمونه‌ها، مقاومت ویژه الکتریکی DC نمونه‌ها به صورت تابعی از دما ( $\rho-T$ ) با روش استاندارد چهار میله اندازه‌گیری شد. به این منظور از

فلزایندیم به عنوان یک سیم برای اتصال اهمی و یک منبع تغذیه جریان ثابت  $140\text{ mA}$  استفاده کردیم. همچنین چگالی جریان بحرانی  $J_C$  در دمای  $77\text{ K}$  و میدان مغناطیسی صفر، با استفاده از روش چهار میله انجام شد. با افزایش جریان در نمونه‌ها، افت ولتاژ بین دو نقطه نمونه با دقت  $0.02\text{ mV}$  مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. مطالعات ساختار ریز ترکیب‌های نمونه‌ها، به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و نیز طیف سنجی با پراش انرژی پرتو X (EDX) صورت گرفت. علاوه بر این، برای تعیین ساختار بلور و بررسی فازهای موجود در نمونه‌های ساخته شده، الگوهای پراش پرتو X (XRD) در دمای اتاق تهیه شد. برای این منظور از پراش سنج پودری مدل Philips PW1840 با آند مس و مجهز به سیستم جمع آوری داده‌ها و محاسبه کننده APD استفاده کردیم.

### بحث و برداشت

#### بررسی خاصیت دیا مغناطیسی

در تمام نمونه‌های آرایش شده به شیوه اول؛ اثر مایسنر (طرد شار مغناطیسی) مشاهده شد. آزمایش نشان داد که هرچه درصد آرایش نقره نسبت به نمونه خالص بیشتر شود، ارتفاع پرواز آهن‌ربا از سطح نمونه کمتر می‌شود. هنگام اندازه‌گیری ارتفاع پرواز آهن‌ربا با کولیس ورنیه، برای ثابت نگه‌داشتن دما، نمونه‌ها در تماس با ازت مایع بودند. (شکل ۱) تغییرات ارتفاع پرواز آهن‌ربا را - که متناسب با خاصیت دیامغناطیسی نمونه است - بر حسب درصد آرایش نقره برای نمونه‌های ساخته شده به شیوه اول نشان می‌دهد. در نمونه‌های ساخته شده به شیوه دوم نیز، اثر مایسنر به طور خیلی جزئی و کم مشاهده شد. تضعیف اثر مایسنر در نمونه‌های BPSCCO آلائیده به نقره بیانگر این است که، اضافه کردن نقره به ترکیب BPSCCO، روی خواص دیامغناطیسی ابررسانا تأثیر منفی دارد. به عبارتی دیگر، با افزودن بیشتر نقره به نمونه‌ها، درصد ترکیب ابررسانای BPSCCO در نمونه کاهش می‌یابد. بنابراین با کاهش درصد ترکیب ابررسانا در نمونه‌ها، خاصیت دیامغناطیسی نمونه کاهش خواهد یافت و این تغییرات ارتفاع پرواز آهن‌ربا می‌تواند بیانگر همین گفته باشد.



شکل ۱ تغییرات ارتفاع آهن‌ربا از سطح نمونه بر حسب درصد آرایش در نمونه‌های سری اول در دمای در حدود  $77\text{ K}$ .

#### بررسی اندازه‌گیری‌های $J_C$ و $T_C$

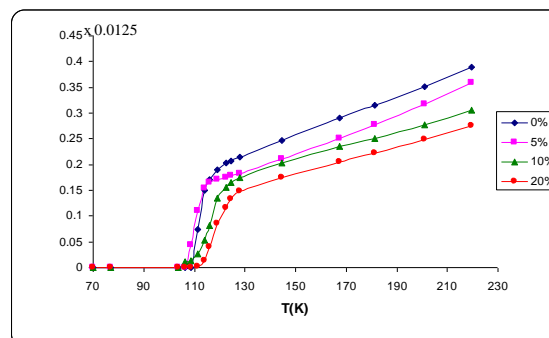
آغاز دمای گذار  $T_C(\text{on})$  و پایان آن (مقاومت صفر)،  $T_C(\text{off})$  و نیز دمای گذار میانگین،  $T_C(\text{mid})$  برای تعدادی از نمونه‌های آرایش شده شیوه اول در جدول (۱) درج شده‌اند. شکل (۲) نیز نمودار مقاومت ویژه الکتریکی را برحسب دما برای نمونه‌ها نشان می‌دهد. با بررسی منحنی‌های  $\rho-T$ ، هیچ‌گونه رفتار نیم‌رسانایی دیده نشد و مقاومت نمونه‌ها در حالت عادی رفتار فلزگونه از خود نشان می‌دادند. نتایج اندازه‌گیری دمای بحرانی نشان می‌دهد که تمام نمونه‌ها دارای  $T_C(\text{on})$  و  $T_C(\text{mid})$  بالای  $110\text{ K}$  هستند. نمونه  $20\%$  آلاینده به نقره در شکل (۲) دارای پهنای گذار بیشتر است، به طوری که  $T_C(\text{on})$  آن  $127\text{ K}$  و  $T_C(\text{off})$  آن در حدود  $108\text{ K}$  است. با بررسی نتایج، مشخص شد که  $T_C(\text{off})$  با افزایش آرایش نقره، هم افزایش و هم کاهش را می‌یابند، ولی با افزایش آرایش نقره  $T_C(\text{on})$  و  $T_C(\text{mid})$  افزایش می‌یابند. این آشفتگی در مقادیر  $T_C$  که در نتایج ما مشاهده شد در کارهای دیگران نیز مشاهده شده است [۴ و ۶]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اثر آرایش نقره در ترکیب BPSCCO روی  $T_C$  برخلاف  $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_{7.8}$ ، از روند خاصی پیروی نمی‌کند. همچنین بالاتر بودن  $T_C(\text{mid})$  در نمونه‌های ساخته‌شده، از  $T_C$  فاز  $2223$  در حدود  $110\text{ K}$ ، بیانگر این است که فاز غالب در نمونه‌های ساخته شده، همان فاز  $2223$  است.

با توجه به اینکه ظرفیت حالت مخلوط یونهای مس در صفحات  $\text{CuO}_2$  مسئول پیدایش حالت ابررسانایی در این ترکیبات است، بنابراین وجود هرگونه نقص شبکه یا ناخالصی در این صفحات می‌تواند ابررسانایی ترکیب‌ها را تحت تأثیر قرار دهد. معلوم شده است که نقره با  $\text{Sr}$  و  $\text{Bi}$  در سیستم  $\text{BPSCCO} - \text{Ag}$  واکنش می‌دهد [۱۲]. به علاوه نقره در  $\text{Ag}_2\text{O}$  دارای ظرفیت  $+1$  و شعاع یونی  $\text{Ag}^+$  در حدود  $0.126\text{ nm}$  است. با مقایسه آن با شعاع یونی  $\text{Bi}^{+3}$  ( $0.1096\text{ nm}$ )،  $\text{Sr}^{+2}$  ( $0.112\text{ nm}$ )،  $\text{Ca}^{+2}$  ( $0.099\text{ nm}$ )،  $\text{Cu}^{+2}$  ( $0.072\text{ nm}$ )، و  $\text{Pb}^{+2}$  ( $0.12\text{ nm}$ )، متوجه می‌شویم که شعاع یونی  $\text{Ag}^+$  نزدیک شعاع یونی  $\text{Sr}^{+2}$  است بنابراین با این استدلال که هرگاه در ترکیبی، کاتیون‌ها هم اندازه و هم ظرفیت نباشند (مانند BPSCCO) چنانچه کاتیونی به صورت ناخالصی وارد شود که با یکی از آنها هم اندازه ولی ظرفیتش متفاوت باشد، این کاتیون ترجیح می‌دهد که جای آن بنشیند. بنابراین به نظر می‌رسد که نقره به جای اتم  $\text{Sr}$  در ترکیب BPSCCO می‌نشیند و به این ترتیب با جانشانی  $\text{Ag}^+$  به جای  $\text{Sr}^{+2}$ ، جاهای خالی اکسیژن روی لایه  $\text{Sr-O}$  به دلیل تنظیم تعادل بار، به وجود می‌آید. یعنی برهمکنش بین لایه  $\text{Sr-O}$  و  $\text{CuO}_2$  کاهش می‌یابد و چون شعاع  $\text{Ag}^+$  کمی بزرگتر از  $\text{Sr}^{+2}$  است، فاصله بین لایه‌های  $\text{SrO}$  و  $\text{CuO}_2$  بزرگتر شده و با افزایش مقدار نقره، زیاد و زیادتر نیز می‌شود. به عبارت دیگر پارامتر محور  $c$  افزایش یافته و پارامتر محور  $a$  و  $b$  به طور جزئی کاهش می‌یابد، چنان که گویی شبکه بلوری با آرایش نقره کشیده می‌شود. از طرفی دیگر، با بررسی قاعده خنثایی بار در ترکیب  $\text{Bi}_2^{3+}\text{Sr}_{2-x}\text{Ag}_x^{1+}\text{Ca}_2^{2+}\text{Cu}_3^{y+}\text{O}_{10+\delta}^{2-}$  میانگین ظرفیت مس برابر  $y = 2 + \frac{2\delta}{3} + \frac{x}{3}$  به دست می‌آید، یعنی ظرفیت مس از ۲ بیشتر شده است. به عبارتی دیگر با وارد کردن عنصر

یک ظرفیتی Ag در ترکیب BPSCCO، تعداد حفره‌ها بیشتر شده و ماده سریعتر به حالت ابررسانایی می‌رود. بنابراین چنین می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دمای آغاز ابررسانایی، می‌تواند به علت ظرفیت مخلوط یونهای مس باشد که بیشتر از ۲ شده است.

برای اندازه‌گیری  $J_c$  از نمونه‌های میله‌ای با درصد آرایش نقره متفاوت که سطح مقطع تمام آنها یکسان و برابر با  $7.1 \text{ mm}^2$  تهیه شدند، استفاده کردیم. مقادیر  $J_c$  و  $J_{CO}$  به ترتیب چگالی جریان بحرانی آغاز مقاومت و آغاز حالت عادی در نمونه‌های آرایش شده شیوه اول و دوم را نشان می‌دهند. این مقادیر در جدول‌های (۲) و (۳) درج شده‌اند. شکل (۳) نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب چگالی جریان بحرانی در دمای  $77 \text{ K}$  و میدان مغناطیسی صفر را برای نمونه‌های ساخته شده به هر دو شیوه نشان می‌دهد. نتایج اندازه‌گیری  $J_c$  و  $J_{CO}$  نمونه‌های آرایش شده شیوه اول نشان می‌دهند که،  $J_c$  در نمونه‌های آرایش شده با ۱٪ و ۲٪ نقره نسبت به نمونه خالص کاهش جزئی و در نمونه‌های آرایش شده با ۵٪ و ۱۵٪ نقره به بیشترین مقدار خود می‌رسد.  $J_c$  در نمونه ۲۰٪ آلیاژ به نقره به کمترین مقدار و سپس به طور جزئی تا نمونه ۶۰٪ افزایش می‌یابد. از نتایج و نمودار (V-J) نمونه‌های آرایش شده به شیوه دوم استنباط می‌شود که  $J_c$  از نمونه خالص تا نمونه ۵٪ آلیاژ به نقره کاهش ناگهانی دارند، ولی دوباره افزایش می‌یابد (البته نه مانند نمونه‌های شیوه اول) تا به بیشترین مقدار خود در نمونه ۲۰٪ آلیاژ به نقره برسد و سپس روند کاهش را ادامه می‌دهد. با توجه به اینکه مرز دانه‌ها در ترکیب‌های ابررسانای سرامیکی موجب محدود شدن جریان بحرانی است، آرایش برخی فلزات نرم نظیر نقره و طلا که رسانندگی عالی دارند بر ارتباط بین دانه‌ها اثر گذاشته و باعث بهبود خواص مکانیکی و ابررسانایی می‌شود. البته بهبود  $J_c$  در نمونه‌های شیوه اول بهتر است، زیرا فرصت لازم برای کامل شدن واکنش نقره بیشتر بوده است. ولی در نمونه‌های شیوه دوم، چون نخست واکنش مواد و ابررسانا کامل شده و سپس آرایش انجام گرفت، نقره فرصت لازم را برای واکنش کامل با ترکیب ابررسانا نداشته است و به همین جهت نمونه‌های شیوه دوم بیشتر رفتار فلزگونه از خود نشان می‌دهند تا ابررسانایی.

بررسی‌ها نشان داد که نفوذ ناخالصی نقره در ابررسانای سرامیکی BPSCCO سریع بوده و عمق نفوذ قابل ملاحظه‌ای نیز مشاهده شده است. آهنگ بالای نفوذ نقره ممکن است موجب ته‌نشینی محلول جامد نقره شده و برخی تغییرات ریزساختار دیگر در BPSCCO ایجاد کند. باید توجه داشت که نفوذ نقره در نمونه‌های چند بلوری سرامیک BPSCCO به طور همزمان، روی سطح منافذ، مرزدانه‌ها، مرزهای دوقلوبی (جفتی)، و درون دانه‌ها قرار می‌گیرد. یعنی نقره به عنوان ارتباط دهنده بین دانه‌ها عمل می‌کند. به طوری که ساختار ریز و خواص مکانیکی بهبود یافته و در نتیجه، تغییرات دمای گذار و چگالی جریان بحرانی که به بلورکها در مرز دانه‌ها بستگی دارند نیز بهبود خواهند یافت.





شکل ۲ مقایسه تغییرات  $p-T$  برای تعدادی از نمونه‌های آلیش شده سری اول.

جدول ۱ مقادیر اندازه‌گیری شده دمای بحرانی نمونه‌های آلیش شده به شیوه اول بر حسب کلومین.

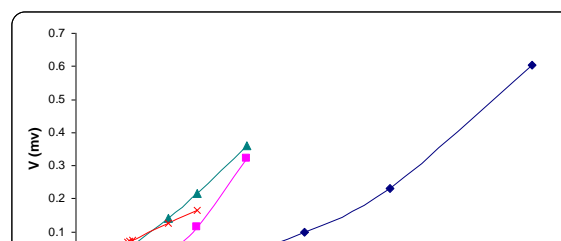
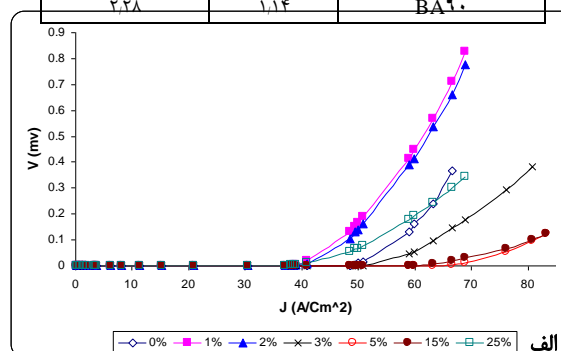
کد نمونه	$T_c(\text{on})$	$T_c(\text{mid})$	$T_c(\text{off})$
B+Ag ۰	۱۱۶٫۱	۱۱۱٫۳	۱۰۶٫۵
B+Ag ۰	۱۱۸٫۹	۱۱۲٫۷	۱۰۸٫۵
B+Ag ۱۰	۱۲۲٫۵	۱۱۳	۱۰۳٫۵
B+Ag ۲۰	۱۲۷٫۸	۱۱۸٫۲	۱۰۸٫۵

جدول ۲ مقادیر اندازه‌گیری شده  $J_c$  و  $J_{CO}$  نمونه‌های آلیش شده به شیوه اول.

کد نمونه	$J_{CO}(\text{A}/\text{cm}^2)$	$J_c(\text{A}/\text{cm}^2)$
B+Ag ۰	۴۸٫۵۰	۵۶٫۱۱
B+Ag ۱	۳۸٫۰۵	۵۱٫۳۶
B+Ag ۲	۳۸٫۵۲	۵۲٫۰۷
B+Ag ۳	۵۰٫۸۸	۶۰٫۸۷
B+Ag ۰	۶۳٫۲۴	۷۳٫۲۲
B+Ag ۷	۶٫۱۸	۱۸٫۶۹
B+Ag ۱۰	۳٫۴۲	۸٫۱۳
B+Ag ۱۰	۵۸٫۹۶	۷۰٫۴۷
B+Ag ۲۰	۰٫۷۶	۴٫۴۷
B+Ag ۲۰	۳۷٫۰۹	۴۹٫۵۰
B+Ag ۳۰	۰٫۱۴	۰٫۳۳
B+Ag ۴۰	۰٫۳۹	۰٫۷۱
B+Ag ۵۰	۰٫۹۶	۲٫۱۰
B+Ag ۱۰	۱٫۳۳	۲٫۲۸

جدول ۳ مقادیر اندازه‌گیری شده  $J_c$  و  $J_{CO}$  نمونه‌های آلیش شده به شیوه دوم.

کد نمونه	$J_{CO}(\text{A}/\text{cm}^2)$	$J_c(\text{A}/\text{cm}^2)$
BA ۰	۴۸٫۵۰	۵۶٫۱۱
BA ۰	۰٫۳۳	۱٫۵۷
BA ۱۰	۱٫۲۴	۳٫۰۴
BA ۱۰	۱٫۷۱	۳٫۷۱
BA ۲۰	۲٫۶۷	۶٫۲۸
BA ۳۰	۲٫۳۸	۴٫۱۸
BA ۴۰	۱٫۹۰	۳٫۰۴
BA ۵۰	۱٫۵۳	۲٫۸۵
BA ۱۰	۱٫۱۴	۲٫۲۸



شکل ۳ نمودار V-J برای نمونه‌های آرایش شده سری اول (الف و ب)، سری دوم (ج).

#### بررسی‌های SEM و تحلیل‌های EDX

برای بررسی ساختار ریز ترکیب‌ها از جمله، شکل ظاهری، توزیع، اندازه و پیوند دانه‌ها و نیز وجود ناخالصی و نسبت عنصرسنجی شده ترکیب ماده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز EDX استفاده کردیم. ریزساختار بعضی از نمونه‌های مشاهده شده شیوه اول و دوم که از سطح شکسته نمونه‌هاست در شکل (۴) نشان داده شده است. مشاهدات اولیه تصاویر SEM از سطح شکسته نمونه‌های آرایش شده به شیوه اول، سطحی با خلل و فرج فراوان، دانه‌های ورقه‌ای مانند و کروی را نشان می‌دهد که جهتگیری آنها کاتوره‌ای است. به نظر می‌رسد که با افزایش درصد آرایش نقره، اندازه دانه‌ها بزرگتر شده و پیوندها در مرز دانه‌ها بهبود می‌یابد، ولی جهتگیری آنها همچنان کاتوره‌ای است.

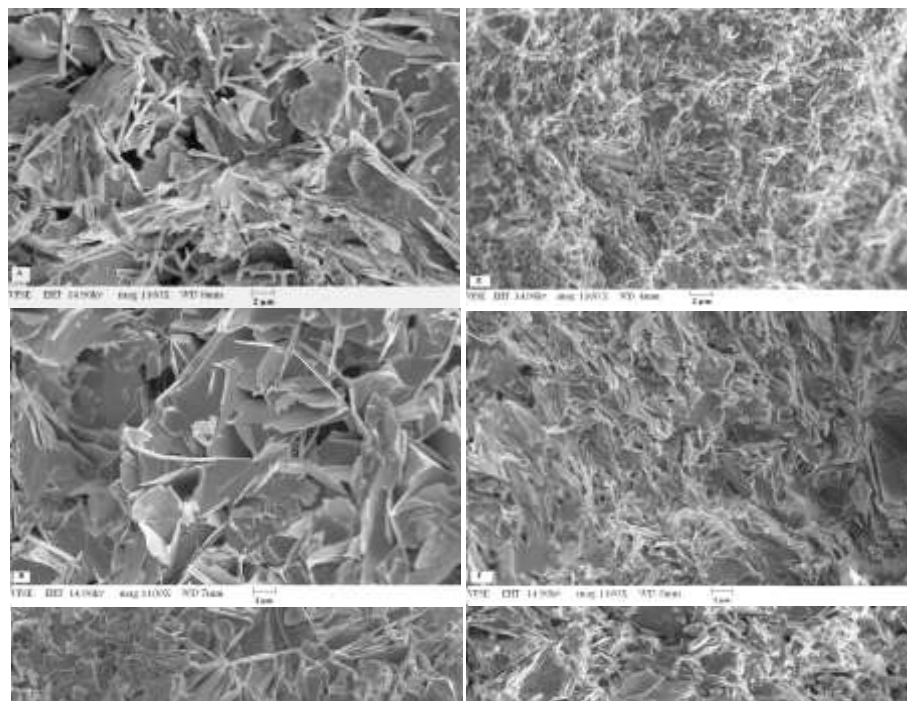
آنالیز ترکیب شیمیایی EDX از سطح توده تمام نمونه‌های ساخته شده شیوه اول، وجود ترکیبی از عناصر Bi, Pb, Sr, Ca و Cu را نشان می‌دهد. در حالی که در نمونه‌های آرایش شده با نقره، حضور نقره نیز در توده ماده نمایان است. نتایج آنالیز EDX نشان داد که هرچه درصد آرایش نقره در نمونه‌های ساخته شده بیشتر باشد، میزان نقره نیز در توده نمونه بیشتر خواهد بود. به دلیل ته‌نشین محلول جامد نقره در بخش پایینی نمونه‌های قرصی و میله‌ای شکل، بدیهی است که درصد نقره در کل توده نمونه یکنواخت نباشد. آنالیز دانه‌های ورقه‌ای و کروی سفید و خاکستری و نیز زمینه سیاه در تصاویر SEM، نشان دهنده ترکیبی از عناصر BPSCCO با درصد بالاست. بنابراین به نظر می‌رسد که نقره به صورت روکش و پوشش، دانه‌های BPSCCO را در بر گرفته باشد.

مشاهدات اولیه تصاویر SEM از سطح شکسته نمونه‌های ساخته شده به شیوه دوم، سطحی با خلل و فرج و دانه‌های کروی و ورقه‌ای را نشان می‌دهد، که با افزایش درصد آرایش نقره، پیوند دانه‌ها و توزیع آنها یکنواخت‌تر شده است. آنالیز ترکیب شیمیایی سطح توده نمونه‌های ساخته شده به شیوه دوم، نشان دهنده وجود ترکیبی از BPSCCO و نقره است، و نیز همچنین آنالیز نقطه‌ای چند دانه، به طور صد در صد دانه نقره را نشان می‌دهد. به این ترتیب به نظر می‌رسد که در نمونه‌های شیوه دوم، نقره علاوه بر اینکه در زمینه ماده بیسکو قرار گرفته است، قسمتهای مجزایی را نیز تشکیل داده باشد.

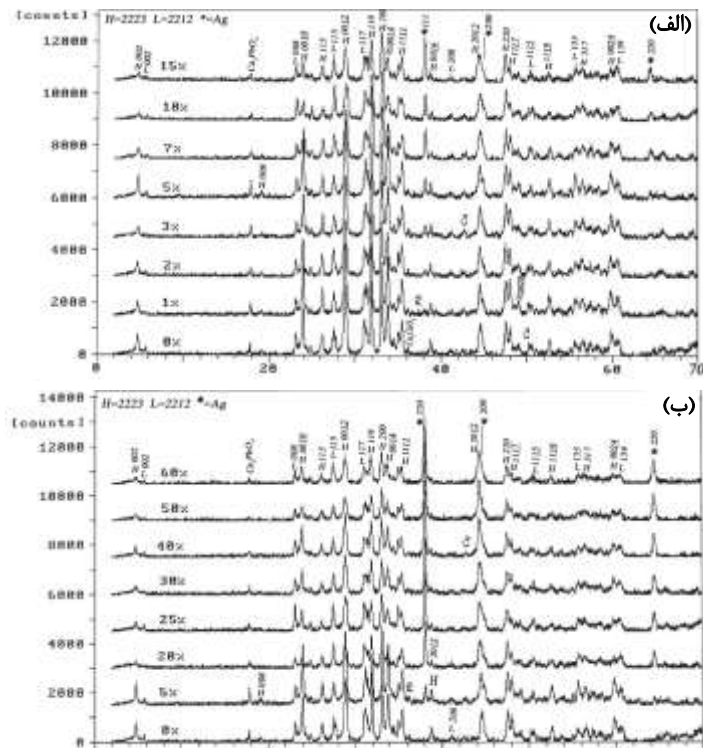
#### الگوی پراش پرتو X (XRD)

معمولاً برای تعیین ساختار یک بلور، از الگوهای پراش امواجی که با اتمهای آن برهم کنش می‌کنند و دارای طول موجهای قابل مقایسه با فاصله بین اتمی هستند، استفاده می‌شود. الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های این کار را بین زاویه ۲ تا ۷۰ درجه در دمای اتاق تهیه کردیم. نمودار الگوهای پراش پرتو X در شکل (۵) نشان داده شده است.

الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های ساخته شده به شیوه اول نشان می‌دهد که در ترکیب ماده، فازهای ۲۲۲۳ و ۲۲۱۲ همزمان حضور دارند و نمونه‌ها تک فاز نیستند. اما با توجه به شدت قله‌های مربوط به هر فاز (یا سطح زیر منحنی آنها)، فاز غالب در نمونه‌ها، فاز ۲۲۲۳ است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری  $\rho$ -T که دمای گذار بالای ۱۱۰K را نشان می‌دهد، این موضوع را تأیید می‌کند.



شکل ۴ تصاویر SEM : نمونه‌های ساخته شده به صورت سری اول (A) خالص، (B) ۵٪، (C) ۱۰٪، (D) ۲۰٪، نمونه‌های ساخته شده به صورت سری دوم (E) خالص، (F) ۵٪، (G) ۱۰٪، (H) ۲۰٪.



شکل ۵ مقایسه قله‌های ترکیب BPSCCO و رشد قله‌های نقره در ترکیب نمونه‌های آلیش با نقره به صورت سری اول (الف) و (ب)، و به صورت سری دوم (ج).

شدت قله‌های فاز ۲۲۲۳ از نمونه خالص تا نمونه ۵٪ آلییده به نقره زیاد شده و سپس از نمونه ۷٪ تا ۳۰٪ به طور نسبی کاهش می‌یابد، ولی در نمونه‌های ۴۰٪ تا ۶۰٪ آلییده به نقره کاهش قابل ملاحظه‌ای دیده می‌شود. همچنین از الگوهای پراش پیداست که نقره یک فاز جداگانه را در ترکیب تشکیل می‌دهد، چون قله‌های اصلی نقره در نمونه‌های آلیش شده به طور مجزا دیده می‌شوند و با افزایش درصد آلیش نقره، قله‌ها نیز رشد می‌کنند. با افزایش درصد نقره قله (Ag ۲۰۰) افزایش و قله (H ۲۰۱۲) BPSCCO کاهش می‌یابد. علاوه بر این، چه در نمونه خالص و چه آلیش شده، قله‌های اصلی Cu و Pb به صورت پله‌هایی در کنار قله‌های اصلی فاز ۲۲۲۳ و ۲۲۱۲ مشاهده شده و نیز قله‌های ترکیب‌هایی از عناصر Ca و Pb یا Ca و Cu نظیر ترکیب‌های  $Ca_2PbO_4$  و  $Ca_2CuO_3$  مشاهده می‌شود. این نتیجه با

مشاهدات SEM و آنالیز نقطه‌ای EDX که بیان می‌کند، دانه‌های خالص Cu و ترکیب‌هایی از Cu و Pb وجود دارند را تأیید می‌کند. مشاهده قله‌های Cu بیانگر این است، که مقدار مس اضافی در مواد اولیه که به صورت فلاکس برای تسریع تشکیل فاز ۲۲۲۳ بکار رفته است به صورت مجزا باقی مانده‌اند. علاوه بر این مشاهده قله‌های Pb بیانگر این است که سرب علاوه بر اینکه در ترکیب ابررسانا به جای Bi نشسته، بین دانه‌ها نیز قرار گرفته است و باعث بهبود پیوند بین دانه‌ای در برخی از نمونه‌ها شده است.

با محاسبه اندازه بردارهای شبکه و حجم یاخته یک‌ه و با استفاده از قله‌های مشابه نمونه‌های شیوه اول (جدول ۴)، به این نتیجه رسیدیم که تغییر پارامترهای شبکه به طور جزئی است، به طوری که ساختار راستگوشی یاخته یک‌ه ترکیب حفظ می‌شود. حجم یاخته یک‌ه با آلاینش نقره، تغییراتی جزئی را نشان می‌دهد که ظاهراً Ag به طور خیلی جزئی به جای اتم Sr در ترکیب BPSCCO نشسته است.

از الگوهای پراش نمونه‌های ساخته شده به شیوه دوم معلوم شد که از نمونه خالص تا ۴۰٪ آلاینده به نقره، شدت قله‌های فاز ۲۲۲۳ به طور چشمگیری کاهش می‌یابد، به طوری که در دو نمونه ۱۰٪ و ۲۰٪ آلاینش شده، تنها قله (۱ ۱ ۹) H، قله غالب در الگوی پراش است. ولی دوباره در نمونه‌های ۵۰٪ و ۶۰٪ قله‌های فاز ۲۲۲۳ خود را به طور جزئی نشان می‌دهند، به طوری که شدت آنها از شدت قله‌های نمونه خالص خیلی کمتر است. به علاوه از الگوهای پراش نمونه‌های شیوه دوم پیداست که نقره مانند نمونه‌های شیوه اول یک فاز جداگانه را تشکیل می‌دهد. همچنین در محدوده خطای دستگاه، قله‌های اصلی BPSCCO تغییر مکان قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهد. با محاسبه اندازه بردارهای شبکه و حجم یاخته یک‌ه با استفاده از قله‌های مشابه نمونه‌های شیوه دوم، متوجه می‌شویم که ساختار یاخته یک‌ه ترکیب همچنان راستگوشه است (جدول ۵). ولی حجم یاخته با آلاینش نقره، تغییرات محسوسی را نشان می‌دهد.

در نمونه‌های ۱۰٪ و ۲۰٪، تغییرات پارامترهای شبکه زیاد ولی ساختار یاخته یک‌ه حفظ شده است، به طوری که به نظر می‌رسد که دانه‌ها در صفحات a-b رشد کرده ولی در جهت c رشد چندانی نداشته‌اند (قله‌های (00L) شدت خیلی کمی دارند).

جدول ۴ پارامترهای شبکه و حجم یاخته یک نمونه‌های BSCCO خالص و آرایش شده با نقره در نمونه‌های سری اول .

کد نمونه	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å) <sup>۳</sup>
B+A <sup>۰</sup>	۵,۴۰	۵,۴۱	۳۷,۰۶	۱۰۸۳,۳۳
B+A <sup>۱</sup>	۵,۴۱	۵,۴۰	۳۷,۰۹	۱۰۸۳,۵۵
B+A <sup>۲</sup>	۵,۴۱	۵,۴۱	۳۷,۰۹	۱۰۸۵,۹۶
B+A <sup>۳</sup>	۵,۴۰	۵,۴۲	۳۷,۰۰	۱۰۸۳,۴۳
B+A <sup>۵</sup>	۵,۴۱	۵,۴۰	۳۷,۰۶	۱۰۸۲,۹۹
B+A <sup>۷</sup>	۵,۴۱	۵,۳۸	۳۷,۰۸	۱۰۸۰,۱۸
B+A <sup>۱۰</sup>	۵,۴۱	۵,۴۰	۳۷,۰۵	۱۰۸۱,۹۴
B+A <sup>۱۵</sup>	۵,۴۱	۵,۴۲	۳۷,۱۰	۱۰۸۷,۵۳
B+A <sup>۲۰</sup>	۵,۴۱	۵,۴۱	۳۷,۱۰	۱۰۸۶,۲۷
B+A <sup>۲۵</sup>	۵,۴۱	۵,۴۱	۳۷,۱۲	۱۰۸۵,۶۸
B+A <sup>۳۰</sup>	۵,۴۱	۵,۴۱	۳۷,۱۱	۱۰۸۶,۹۹
B+A <sup>۴۰</sup>	۵,۴۱	۵,۴۱	۳۷,۰۸	۱۰۸۷,۱۳
B+A <sup>۵۰</sup>	۵,۴۱	۵,۴۰	۳۷,۰۱	۱۰۸۵,۴۴
B+A <sup>۶۰</sup>	۵,۴۱	۵,۴۱	۳۷,۱۱	۱۰۸۷,۱۸

جدول ۵ پارامترهای شبکه و حجم یاخته یک نمونه‌های BSCCO خالص و آرایش شده با نقره در نمونه‌های سری دوم.\*

کد نمونه	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å) <sup>۳</sup>
B+Ag <sup>۰</sup>	۵,۴۲	۵,۴۲	۳۷,۱۷	۱۰۹۱,۹۵
B+Ag <sup>۱۰</sup>	۵,۳۹	۵,۳۷	۳۷,۱۹	۱۰۷۷,۲۱
B+Ag <sup>۲۰</sup>	۵,۴۲	۵,۲۲	۳۷,۳۱	۱۰۵۵,۷۲
B+Ag <sup>۵۰</sup>	۵,۴۱۸	۵,۴۲	۳۷,۱۴	۱۰۹۰,۶۶
B+Ag <sup>۶۰</sup>	۵,۴۲	۵,۴۱	۳۷,۱۵	۱۰۸۹,۴۳

\* به علت نداشتن قله‌های مشابه در نمونه‌های ۳۰ و ۴۰ درصد برای این دو نمونه پارامترها محاسبه نشده است.

#### جمع بندی

آرایش نقره با ابرسانای سرامیکی BPSCCO، باعث کاهش دمای ذوب جزئی ترکیب می‌شود، و نیز با افزودن نقره به ترکیب BPSCCO، فاز ۲۲۲۳ را به تنهایی نمی‌توان ساخت. از الگوهای پراش XRD مشخص شد که قله‌های هر دو فاز ۲۲۱۲ و ۲۲۲۳ با هم حضور دارند، به عبارت دیگر به کمک آرایش نقره با شیوه ارائه شده در این مقاله امکان ساخت فاز ۲۲۲۳ ترکیب BPSCCO به صورت تک فاز وجود ندارد. با آرایش نقره به ترکیب ابرسانای BPSCCO، مقاومت حالت عادی نمونه‌ها کاهش می‌یابد و با افزایش درصد نقره نسبت به نمونه خالص، اثر

مایسنر در نمونه‌ها تضعیف می‌شود. چون با افزودن بیشتر نقره به نمونه‌ها، درصد ترکیب ابررسانای BPSCCO کاهش می‌یابد.

آرایش نقره به ترکیب ابررسانای BPSCCO با درصدی کوچک، چگالی جریان بحرانی ( $J_c$ ) را افزایش می‌دهد. یعنی با آرایش نقره با درصد کم، رشد دانه‌ها و پیوندهای ضعیف در آنها بهبود می‌یابد، ولی هرچه درصد آرایش بیشتر شود نقره بین دانه‌ها قرار نمی‌گیرد و به صورت روکش و پوشش تمام ماده را در بر گرفته و به صورت محلول جامدی در ترکیب ته‌نشین می‌شود. بنابراین پیوند بین دانه‌ای کاهش می‌یابد. بیشترین چگالی جریان بحرانی در نمونه‌های ساخته شده، در نمونه ۵ درصد آرایش شده با نقره در حین ساخت به دست آمده است.

با آرایش نقره به ترکیب ابررسانای BPSCCO، دمای آغاز ابررسانایی  $T_c(\text{on})$  و دمای بحرانی میانگین  $T_c(\text{mid})$  افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد که Ag به جای Sr قرار گرفته و علت افزایش دمای بحرانی فقط به بیشتر شدن تعداد حفره‌ها و ظرفیت مخلوط یونهای مس بر می‌گردد.

علاوه بر این، با آرایش نقره به ترکیب ابررسانای BPSCCO، نقره یک فاز جداگانه را تشکیل می‌دهد و با افزایش درصد آرایش، نقره توده ماده را فرا می‌گیرد. در ضمن نقره علاوه بر اینکه بین دانه‌ها قرار می‌گیرد، به صورت روکش و پوششی، دانه‌های ابررسانای BPSCCO را می‌پوشاند.

#### مراجع

- [۱] K. A. Muller, J. G. Bednorz, "Z. Phys", 64 (1986) P. 189
- [۲] A. Meada, M. Hase, I. Tsukada, K. Noda, S. Takebayashi, K. Uchinokura, "Phys. Rev B", 41 (1991) P. 6418
- [۳] V. A. Goncharov and E. V. Suvorov, "Science, 23", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1993) P. 5-21.
- [۴] T. Matsushita, A. Suzuki, T. Kishida, M. Okuda and H. Naito, "Supercond. Sci. Technol", 7(1994) P. 222
- [۵] W. Gao, S. C. Li, D. A. Rudman and S. J. B. Vander, "Physica C", 167(1990) P. 395
- [۶] Y. Ishida, J. Matsuzuki, T. Kizuka and H. Ichinose, "Physica C", 190 (1991) P. 67
- [۷] R. Rajput, Y. S. Reddy, R. G. Sharma, G. V. Subbarao and D. Kumar, "Physica C", 213 (1993) P. 211
- [۸] A. Oota, T. Horio, K. Ohba and K. Iwasaki, "J. Appl. Phys", 71, No.12 (1992) P. 5997



- [۹] S. Jin, R. C. Sherwood, T. H. Tiefel, G. W. Kammaloot, R. A. Fastnacht, M. E. Davis and S. M. Zahurak, "*Appl. Phys. Lett*", 52 (1988) P. 1628
- [۱۰] T. E. Jones, J. W. Schindler, R. D. Boss, P. M. Thibado and W. C. MaGinnis, "*Phys. Rev. B*", 41(1990) P. 7197
- [۱۱] M. Zargar Shoushtari, M. R. Kashian, H. Yazdani, "*Physica B*", 321(2002) P. 305
- [۱۲] H. Comert, M. Altunbas, T. D. Dzhafarov, T. Kucukomeroglu, Y. G. Asadov and H. Karal, "*Supercond.Sci.Technol*", 7 (1994) P. 842