

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.945

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО СОДЕРЖАНИЯ ДОБАВОК НАТРИЯ НА СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ Bi(Pb)2212

© 2023 г. F. Bouaïcha^{a, *}, M.-F. Mosbah^b, L. Ozyuzer^c

^aЛаборатория активных компонентов и материалов, Университет Ларби Бен Мхиди, Оум Эль Буаги, Алжир

^bОтдел материаловедения и прикладных исследований, Университет Константин,

Роуд Айн-Эль Бей, 1, Константин, 25017 Алжир

^cОтделение физики, Научный факультет, Измирский технологический институт, Гюльбахче, URLA, Измир, 35437 Турция

*e-mail: bouaicha.faiza@yahoo.fr

Поступила в редакцию 21.08.2022 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 29.03.2023 г.

Изучено влияние высокого содержания добавок натрия на структурные и электрические свойства сверхпроводников на основе фазы Bi(Pb)2212 . Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что все исследованные образцы в основном имели кристаллографическую структуру, характерную для сверхпроводящей тетрагональной $\text{Bi-Pb}2212$ -фазы. РЭМ-микроскопия показала, что зеренная структура наших образцов во многом была аналогична и характерна для сверхпроводников на основе фазы Bi(Pb)2212 , имеющих зерна плоской формы. В образцах без добавок натрия такие зерна были хаотически распределены по объему и имеют средний размер ~ 5 мкм. Для легированных образцов морфология изменяется в зависимости от концентрации натрия. Измерения удельного электросопротивления показали, что для всех образцов характерна сверхпроводимость.

Ключевые слова: сверхпроводимость, ВТСП, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O -система, замещение, удельное электросопротивление, нормальное состояние

DOI: 10.31857/S0015323023600909, **EDN:** PGLXHG

ВВЕДЕНИЕ

Атомные замещения в купрате висмута в основном касаются кристаллической решетки Bi2223 -фазы и в позиции атомов висмута (Bi) с целью повышения стабильности фазы. Замещение атомов висмута атомами свинца (Pb) [1] или сурьмы (Sb) позволяет синтезировать соединения со стабильными сверхпроводящими свойствами и более высокими значениями T_c . Это является следствием частичного замещения атомов висмута другими атомами меньшей валентности [2]. Стехиометрическая доля атомов Pb в 15% от содержания атомов Bi вполне достаточна для получения в “чистом” виде стабильной Bi2223 -фазы, как показано Ertan Sahin и др. [3]. Что касается Bi2223 -фазы, замещение атомов Bi атомами Pb значительно улучшает сверхпроводящие свойства. Если стехиометрия по кислороду (O) поддается хорошему контролю, улучшение критической плотности тока можно достичь вплоть до температуры 77 К [4–6]. В соединении $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, частичное замещение двухвалентных химических элементов, таких как Ca^{+2} или Sr^{+2} , трехвалентными атомами РЗ приводит к изменению концентрации дырок в плос-

костях CuO_2 [7–9], и к оптимальной концентрации носителей заряда, что в свою очередь повышает критическую температуру (T_c) системы [10]. Замещение в позициях атомов меди (Cu) с фундаментально отличается от такового в позициях атомов кальция (Ca). Эффект в первом случае значительно ощутимее, поскольку влияет на сверхпроводящие свойства путем изменения в CuO_2 -плоскостях, при этом во втором случае воздействию, в первую очередь, подвергается источник носителей электрического заряда. Многие исследования были посвящены влиянию легирования позиций меди, таких как Ni или Zn.

Добавим, что снижение T_c при замещении атомами Ni и Zn наблюдали авторы [11, 12]. Уменьшение T_c при легировании кобальтом (Co) оказывается значительно существеннее того, что обусловлено легированием цинком (Zn), естественно, за исключением того, что в последнем случае сверхпроводимость исчезает.

В данной статье мы изучаем влияние легирования большими добавками натрия на структурные и электрические свойства сверхпроводников типа Bi(Pb)2212 .

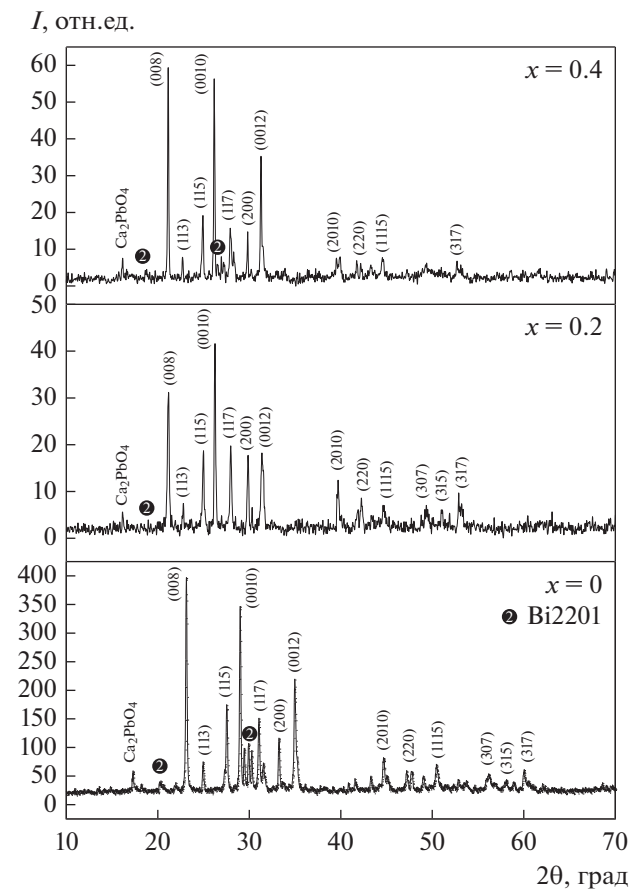


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов Bi(Pb)2212 с разной степенью легирования натрием.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез и аттестация сверхпроводящего материала $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_{2-x}Na_xO_{8+\delta}$

Серии образцов $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_{2-x}Na_xO_{8+\delta}$, где x изменяется от 0 до 0.4, были приготовлены с использованием твердотельной реакции при стехиометрическом соотношении атомов химических элементов. После этого образцы прошли кальцинирование в два приема: 1 – при температуре 800°C в течение 10 ч и 2 – при температуре 810°C в течение 30 ч, с промежуточным измельчением. Затем порошок прессовали в таблетки под давлением 225 МПа и дважды спекали при 840°C в течение 50 ч.

Таблица 1. Параметры решетки a , b , c , объем элементарной ячейки образцов

Доля Na	a (Å) = b (Å)	c , Å	V , Å
0	5.398	30.845	898.86
0.2	5.395	30.827	897.35
0.4	5.084	30.909	799.03

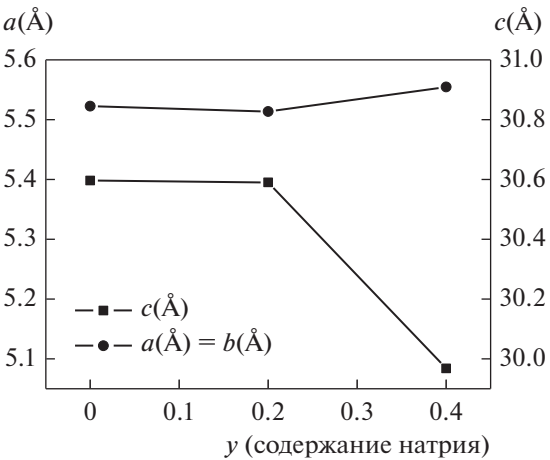


Рис. 2. Изменение параметров ячейки a , b и c в зависимости от содержания натрия (x_{Na}).

Нагрев до указанных температур производили со скоростью 5 К/мин. После этого образцы прошли аттестацию на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, в медном излучении ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418$ Å) с шагом 0.02°. Съемка произведена в области углов 2θ от 10° до 80°, для идентификации присутствующих фаз мы использовали ЖЦФИ-МЦДД (JCPD-ICDD) файлы “Международного Центра Дифракционных Данных” [13]. Параметры решетки Bi(Pb)2212 и Bi(Pb, Na)2212 фаз были определены с использованием программного обеспечения “DicVol” [14]. Микрофотографии были сделаны на растровом (сканирующем) электронном микроскопе. Измерения удельного электросопротивления проводили стандартным четырехконтактным способом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные и морфологические свойства

Рентгеновские дифракционные спектры образцов с содержанием натрия $x = 0, 0.2$ и 0.4 представлены на рис. 1. Эти спектры показывают присутствие Bi(Pb, Na)2212-фазы + Ca_2PbO_4 и следы паразитных фаз Bi2201. По (00 l) можно наблюдать текстурирование. При наличии Na мы отметили существенное уменьшение интенсивности основных пиков, отмечено смещение углового положения пиков влево. Интенсивность пиков с угловым положением 2θ от 40° до 60° снижается почти до уровня фона. Это смещение невелико, порядка $2\theta = 0.06^\circ$ для $x = 0.2$. Для другого значения $x = 0.4$, это смещение вдвое сильнее, порядка $2\theta = 0.12^\circ$. В табл. 1 представлены значения параметров решетки a , b , c и объема элементарной ячейки образцов, легированных натрием.

На рис. 2 показано изменение параметров решетки a и c в зависимости от содержания натрия

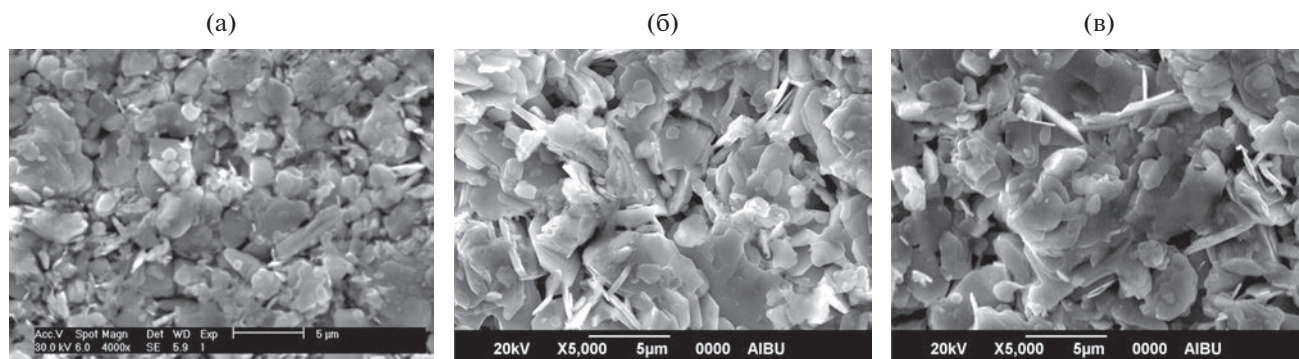


Рис. 3. РЭМ-микроструктура нелегированных (а) и легированных с $x = 0.2$ (б) и $x = 0.4$ (в) натрия образцов.

x в соединении $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Na}_x\text{O}_{8+\delta}$. Параметр c проходит через максимум, а параметр a — через минимум. Введение натрия приводит к уменьшению параметров решетки по сравнению с фазой без натрия, за исключением c при $x = 0.4$, значения которого больше. Изменения объема элементарной ячейки очень малы, за исключением $x = 0.4$, когда наблюдается значительное сокращение объема. Натрий имеет ионный радиус на $0.99 \text{ \AA}$ больше, чем медь (или на $0.57 \text{ \AA}$, с учетом четырехкратного различия в их координационных числах) [15], но более низкую валентность $+1$. С другой стороны, при конфигурации $2s^2 2p^6$ ион Na^+ не обладает спином. Поэтому введение натрия приводит к сокращению числа дырок в плоскостях CuO_2 . Имеет место сокращение числа носителей заряда (дырок), следовательно, снижается проводимость, увеличивается удельное электросопротивление. В нашем случае мы сталкиваемся с противоположным явлением. Мы можем дать и такую трактовку: ионный радиус натрия (большее значение) приводит к изменению средней длины свободного пробега носителей заряда.

Результаты РЭМ-микроскопии трех образцов представлены на рис. 3. Для микроструктуры образца без натрия (рис. 3а) характерна слоистая ростовая структура зерен Bi(Pb)2212 -фазы. Малые белые вкрапления могут являться артефактами исходного порошкового материала. Его частицы выглядят вполне сплошными и плотно упакованными. На рис. 3б, 3в показана микроструктура соединений Bi(Pb)2212 , легированных натрием. Форма зерен во многих случаях выглядит плоской. Зерна достаточно плотные и хорошо связаны, очевидно характерное выстраивание по одному направлению. Для образцов с $x = 0.2$ выстраивание зерен одинаковой уплощенной формы представляется более случайным. Также изменяется их морфология. Распределение зерен по размерам достаточно однородно, и их средний размер близок к $\sim 1 \text{ мкм}$. В сравнении с образцами с $x = 0.2$, пористость материала с $x = 0.4$ увеличива-

ется. Морфология зерен практически идентична в обоих последних случаях.

Электрические свойства

Изменение удельного электросопротивления в зависимости от температуры показано на рис. 4. Такое изменение характерно для псевдо-металлических материалов в области предпереходных состояний (область нормального, не сверхпроводящего, состояния). Удельное электросопротивление в нормальном состоянии в нелегированном образце ($x = 0$) значительно выше, чем в легированных. Образец с $x = 0.4$ имеет наименьшее электросопротивление при комнатной температуре. Часть кривой $\rho(T)$, которая соответствует нормальному состоянию, характеризует плотность носителей заряда как функцию концентрации x . Эта плотность обратно пропорциональна

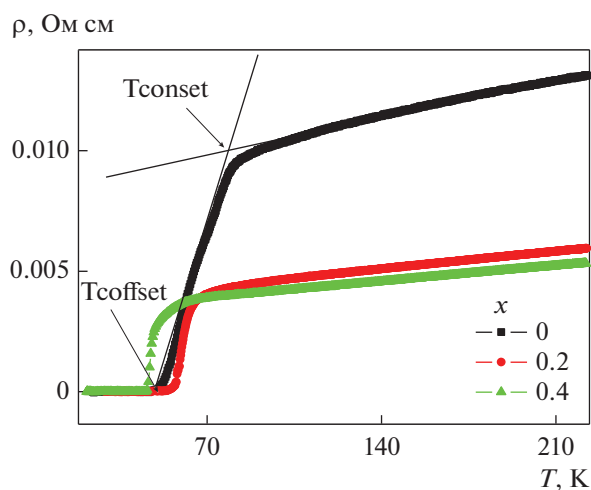


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления $\rho(T)$ образцов: ■ $x_{\text{Na}} = 0$; ● $x_{\text{Na}} = 0.2$; ▲ $x_{\text{Na}} = 0.4$.

Таблица 2. Остаточное удельное электросопротивление ρ_0 , T_c^{onset} , T_c^{offset} и ΔT образцов

Содержание Na, x	ρ_0 , Ом см	T_c^{onset} , К	T_c^{offset} , К	ΔT , К
0	0.0072	81.57	50.65	30.92
0.2	0.0035	68.58	55.59	12.99
0.4	0.0031	50.04	45.59	4.45

остаточному сопротивлению ρ_0 , являющемуся результатом экстраполяции участка кривой $\rho(T)$ от 0 до 235 К для нормального состояния, и представленному в табл. 2. Значение ρ_0 оказалось наименьшим для соединения с $x = 0.4$. Соответствующие образцы также демонстрировали наименьшую ширину ΔT перехода (в сверхпроводящее состояние), отраженную в табл. 2, и представляющую собой разницу между значениями T_c^{onset} и T_c^{offset} . Введение натрия привело к падению T_c^{onset} от 81.58 К при $x = 0.2$ до 50.04 К при $x = 0.4$. Напротив, для нелегированного натрием образца с $T_c^{\text{offset}} = 50.65$ К, увеличивается до 55.59 К при $x = 0.2$ и затем уменьшается до 45.59 К при $x = 0.4$. В свою очередь, наблюдаемый спад T_c^{onset} (см. табл. 2) вполне ожидаем, потому что Na вводится в Bi(Pb)2212-фазу и приводит к вмешательству в плоскости CuO_2 . Вместе с тем меньшие значения ρ_0 и ΔT для $x = 0.2$ предполагают, что улучшение сверхпроводящих характеристик материала можно получить при меньших степенях легирования натрием. Эти результаты оказываются лучше тех, что получены в работе Ritonga и др. [16]. Авторы установили, что наихудшее критическое значение температуры T_c имеет образец C2 с добавлением 15% Na в позиции Ca. Аналогичный результат был установлен в работе Belala и др. [17], при частичном замещении атомов Sr атомами калия, когда значения T_c^{onset} для всех исследуемых образцов оказались меньше, чем у образцов, не легированных калием.

ВЫВОДЫ

Выполнено легирование в сверхпроводнике $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Na}_x\text{O}_{8+\delta}$ (Bi(Pb)2212) путем замещения атомов меди атомами натрия Na с концентрациями $x = 0, 0.2$ и 0.4 . Доля полученной фазы Bi(Pb)2212 была доминирующей, при наличии незначительного количества паразитных фаз Bi2201 и Ca_2PbO_4 .

Все образцы в основном относятся к сверхпроводящей тетрагональной фазе, и наблюдается уменьшение параметров ячейки a и c за исключением $x = 0.4$, когда параметр c увеличивается. СЭМ-микрофотографии показывают, что зерна примерно одного размера хорошо подогнаны друг к другу и имеют плоскую форму. Уменьшение удельного сопротивления можно связать с увеличением параметра c . Снижение критической температуры мы объясняем как результат изменений химического состава материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Takano M., Takada J., Oda K., Kitaguchi H., Muira Y., Ikeda Y., Toii Y., Mazaki H. High- T_c Phase Promoted and Stabilized in the Bi, Pb–Sr–Ca–Cu–O System // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. L1041–L1043.
2. Meretliv Sh., Sadykov K.B., Beerkeliev A. Doping of High-Temperature Superconductors // Turkish J. Phys. 2000. V. 24. P. 39–48.
3. Sahin E., Basturk N. Preparation of Pb Doped 110 K Phase BiSrCaCuO Thick Films by Screen Printing // Turkish J. Phys. 2001. V. 25. P. 257–263.
4. Chong I., Hiroi Z., Izumi M., Shimoyama J., Nakayama Y., Kishio K., Terashima T., Bando Y., Takano M. High critical current density in the heavily Pb-Doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ superconductor : generation of efficient pinning centers // Science. 1997. V. 276. P. 770–773.
5. Shimoyama J., Nakayama Y., Kitazawa K., Kishio K., Hiroi Z., Chong I., Takano M. Doped and oxygen controlled Bi2212 single crystals // Physica C. 1997. V. 281. P. 69–75.
6. Shimoyama J., Murakami K., Shimizu K., Nakayama Y., Kishio K. Microstructure and critical current properties of Bi(Pb)2212/metal tapes and single crystals // Phys. C: Supercond. 2001. V. 357–360. P. 1091–1097.
7. Sarun P.M., Shabna R., Vinu S., Biju A., Syamaprasad U. Highly enhanced superconducting properties of Bi2212 by Y and Pb co-doping // Phys. B: Condensed Matter. 2009. V. 404. P. 1602–1606.
8. Biju A., Sarun P.M., Vinu S., Guruswamy P., Syamaprasad U. Critical current density and flux pinning in a $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ system // Supercond. Sci. Technol. 2007. V. 20. P. 781–784.
9. Liu H.L., Quijad M.A.A., Zibold A.M., Yoon Y.D., Tanner D.B., Cao G., Crow J.E., Berger H., Margaritondo G., Forro L., Hoan B. Doping-induced change of optical properties in underdoped cuprate superconductors // J. Phys. Cond. Matter. 1999. V. 11. P. 239–264.
10. Shabna R., Sarun P.M., Vinu S., Biju A., Guruswamy P., Syamaprasad U. Metal-insulator transition and conduction mechanism in dysprosium doped $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_{8+\delta}$ system // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 013919.
11. Kuo Y.K., Schneider C.W., Skove M.J., Nevitt M.V. Tessema G.X., McGee J.J. Effect of magnetic and nonmagnetic impurities (Ni, Zn) substitution for Cu in

- $\text{Bi}_2(\text{SrCa})_{2+n}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_{1+n}\text{O}_y$ whiskers // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 6201–6205.
12. Yu M.K., Franck J.P. Specific heat of Zn and Co substituted $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_y$ // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 939–944.
13. ICDD Database Search – ICDD (1997).
14. Boultif A., Louër D. Powder pattern indexing with the dichotomy method // J. Appl. Crystal. 2004. V. 37. P. 724–734.
15. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. // Acta Crystallographica. 1976. V. A32. P. 751–767.
16. Ritonga W.A., Sembiring T., Afdlan M.Z., Sebayang K., Susilawati, Lubis H., Imaduddin A., Marlina H.A., Alkindi C. Effect of Dopant on Superconductor $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{M}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ (M = Ce, Na, Mg) Phase 2223 by Solid Method // AIP Conference Proceedings 2020. V. 2221. P. 110011.
17. Belala K., Galluzzi A., Mosbah M.F., Polichetti M. Transport and magnetic properties of Bi(Pb)2212 superconducting ceramics doped by low rate of potassium // Mater. Sci. Poland. 2021. V. 39. P. 15–23.