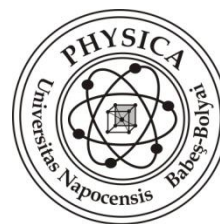




**UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI**  
**CLUJ – NAPOCA**  
**FACULTATEA DE FIZICĂ**



**SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA PROPRIETĂŢILOR  
STRUCTURALE, ELECTRICE ŞI MAGNETICE ALE  
MATERIALELOR POLICRISTALINE SUPRACONDUCTOARE  
DE TIPUL Bi:2223**

---

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific :  
**Prof. Dr. Pop Aurel**

Doctorand :  
**Coldea Roxana**

Cluj-Napoca

2011

## Cuprins

### Introducere

1. Supraconductori – consideratii generale
2. Metode de sinteză a compușilor în formă masivă (bulk)
3. Metode experimentale pentru studiul compușilor supraconductori
  - 3.1. Difracția de raze X
  - 3.2. Microscopia atomica de forta – AFM
  - 3.3. Rezistivitatea electrică
  - 3.4. Susceptibilitatea magnetică
4. Influența condițiilor de sinteză asupra morfologiei și a proprietăților structurale și magnetice ale compusului ceramic policristalin Bi 2223
  - 4.1. Sinteza compușilor supraconductori de tipul (Bi,Pb):2223
    - 4.1.1. Sinteza compușilor  $(Bi_{1.8}Pb_{0.4})Sr_{1.88}Ca_2Cu_3O_y$ ,  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$
    - 4.1.2. Sinteza compușilor  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2BaCa_2Cu_3O_y$
    - 4.1.3. Sinteza compușilor  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2BaCa_2Cu_3O_y$ ,  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$
  - 4.2. Caracterizarea purității fazei, a structurii cristaline și a unor proprietăți mecanice a probelor supraconductoare în funcție de temperatura de sinterizare și presiunea axială
    - 4.2.1. Influența temperaturii de sinterizare asupra purității fazei și proprietăților mecanice ale probelor din sistemul  $(Bi_{1.8}Pb_{0.4})Sr_{1.88}Ca_2Cu_3O_y$ ,  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$  (probele  $A_1$ ,  $T_1$  și  $T_2$ )
    - 4.2.2. Influența presiunii uniaxiale asupra purității fazei și a densității probelor din sistemul  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  - (probele  $P_n$ )
    - 4.2.3. Caracterizarea probelor din sistemul  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  - sistemul S tn/pn
    - 4.2.4. Caracterizarea probelor Ba tn/pn din sistemul  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$
    - 4.2.5. Modificarea morfologiei și compoziției fazelor în funcție de temperatura de sinterizare folosind măsurătorile AFM
  - 4.3. Studiul rezistenței electrice în funcție de temperatură
    - 4.3.1. Studiul dependenței rezistivității electrice în funcție de temperatură pentru probele  $(Bi_{1.8}Pb_{0.4})Sr_{1.88}Ca_2Cu_3O_y$  (proba  $A_1$ ) și  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$  (proba  $T_1$  și  $T_2$ )
    - 4.3.2. Influența presiunii uniaxiale asupra rezistenței electrice a stării normale pentru  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  (probele  $P_n$ )
    - 4.3.3. Studiul dependenței de temperatură a rezistivității electrice a probelor S din sistemul supraconductor  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  și a probelor Ba din sistemul supraconductor  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$
5. Influența substituițiilor atomice asupra proprietăților electrice și magnetice ale compusului Bi 2223
  - 5.1. Caracterizarea purității fazei din masuratori de difracție de raze X
  - 5.2. Influența substituiției parțiale a Cu cu elemente 3d asupra proceselor disipative intergranulare folosind masuratori de susceptibilități magnetice AC
6. Concluzii
7. Bibliografie

## Cuvinte cheie

Supraconductori cu temperatură critic înaltă de tipul Bi2223, condiții de sinterizare diferite, difracție de raze X, rezistivitate electric, microdurități Vickers, măsurători de susceptibilități magnetice

## Introducere

Supraconductibilitatea este un domeniu al fizicii care a stârnit un interes deosebit în rândul oamenilor de știință. Aceasta fost descoperită în anul 1911 de către Heike Kammerling Onnes [1], dar a luat o mare amploare după ce Bednorz și Müller în 1986 au descoperit "supraconductori de temperatură critică înaltă", decoperire recompensată în 1987 cu premiul Nobel .[2] Acesta a fost momentul declanșării unei febrile activități de cercetare a materialelor supraconductoare.

S-au făcut nenumărate încercări pentru a obține compuși HTS cu o temperatură critică de tranziție cât mai apropiată de temperatura camerei, dar din păcate până în acest moment nu au fost descoperiți astfel de compuși.

S-au studiat proprietățile structurale, electrice, magnetice și optice ale compușilor supraconductori pentru a putea explica mecanismul supraconductibilității de temperatură înaltă.

În cadrul acestei teze de doctorat am studiat proprietățile structurale, electrice și magnetice ale unor materiale policristaline supraconductoare de tipul Bi:2223.

Teza de doctorat începe prin prezentarea generală supraconductibilității, a celor mai importante caracteristici ale supraconductorilor, caracteristici care le fac diferite de orice alte materiale.

Capitolul 3 prezintă metodele de sinteză a compușilor în formă masivă, iar în capitolul 4 sunt prezentate metodele experimentale de studiu a acestor compuși.

Capitolul 5 este dedicat procedeelelor experimentale pe care le-am folosit pentru a obține și caracteriza probele supraconductoare și studierii modului în care se schimbă proprietățile acestora în funcție de condițiile de sinterizare.

Capitolul 6 este axat pe investigarea influenței substituțiilor atomice parțiale ale Cu cu elemente 3d asupra proprietăților electrice și magnetice ale compusului Bi:2223.

## 1. Supraconductori – considerații generale

Înțelegerea teoretică a fenomenului de supraconductibilitate este un proces deosebit de elaborat, extrem de complicat. Supraconductorii sunt materiale ce au proprietatea de a conduce curentul electric fără disipare de energie electrică, deoarece rezistența electrică tinde către zero. Supraconductibilitatea în compuşii metalici a fost explicată pe baza teoriei BCS, care consideră că în regiunea tranziției normal-supraconductor apare un cuplaj între electroni (prin schimb virtual de fononi mediat de rețeaua cristalină). Perechile de electroni ce se formează pe baza mecanismului fononic poartă numele de perechi Cooper. În compuşii oxidici supraconductori, nu se cunoaște deocamdată un mecanism unic ce duce la formarea perechilor Cooper.

Supraconductorii au două proprietăți unice care îi pot face din punct de vedere tehnologic foarte importanți:

- rezistivitatea electrică este zero, pentru temperaturi mai mici decât o anumită valoare specifică materialului, numită temperatură critică.[3]
- inductia magnetică devine zero, în interiorul supraconductorului răcit sub  $T_c$  într-un câmp magnetic foarte slab: fluxul magnetic este expulzat din interiorul supraconductorului (efect Meissner).[4]

Supraconductorii au 3 caracteristici fundamentale:

- *Temperatura critică* – temperatura de tranziție caracteristică de la conductor normal la supraconductor, sub această temperatură rezistivitatea materialului este exact zero.
- *Câmpul magnetic critic* - câmpul magnetic maxim la o temperatură dată peste care supraconductibilitatea este distrusă, se notează cu  $H_c$ . Pentru toți supraconductorii există o valoare a temperaturii și a câmpului magnetic pentru care materialul devine supraconductor. În afara acestei regiuni materialul este normal.
- *Curentul critic*,  $I_c$ , - caracteristică corelată cu conductivitatea electrică și cu efectul Meissner. Valoarea limită a curentului electric printr-un material pentru care materialul își păstrează încă proprietățile supraconductoare se numește *curent critic*. Corespunzător acestuia se poate defini *densitatea de curent critic*,  $J_c$ . Dacă curentul electric depășește valoarea  $I_c$ , materialul va trece în stare normală.

## 2. Metode de sinteză a compușilor în formă masivă

Orice metodă de preparare a unui compus policristalin are drept fundament o diagramă de fază care să ne furnizeze informații referitoare la modalitățile de obținere a acelui compus. În cazul compusului  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ , există mai multe metode utilizate pentru prepararea sa. Din punct de vedere tehnologic, aspectul cel mai important care trebuie avut în vedere îl reprezintă omogenitatea compusului și obținerea unor valori cât mai mari ale densității de curent critic. Pentru atingerea unor valori ridicate ale densității de curent critic  $J_c$  este necesar ca microstructura probelor policristaline să fie omogenă, ceea ce conduce la necesitatea existenței unei singure faze. Fazele nesupraconductoare, care apar în procesul de preparare, și nu pot fi complet eliminate, trebuie să aibă dimensiuni cât mai mici și să fie uniform dispersate în interiorul materialului [5].

Pentru obținerea unor probe supraconductoare în formă masivă de o calitate cât mai bună se utilizează în prezent mai multe metode de preparare. Deși în general fiecare metodă de preparare are particularitățile ei, există două aspecte universale valabile pentru fiecare dintre ele:

- toate metodele de preparare amestecă cationi la o scară microscopică
- faza dorită se formează întotdeauna la temperaturi ridicate

Cele mai des utilizate metode de obținere a supraconductorilor policristalini sunt:

- *metoda reacției în stare solidă*
- *coprecipitarea*
- *tehnica de ardere*
- *metoda amestecului lichid*
- *metoda Sol Gel*

### **3. Metode experimentale pentru studiul compușilor supraconductori**

#### **3.1. Difracția de raze X**

Difracția de raze X este o tehnică analitică non – distructivă pentru identificării compușilor cristalini, cunoscuți sub numele de “faze”, prezente în materialele solide și pulberi. Identificarea este făcută prin compararea difractogramei obținute de la o probă necunoscută cu difractogramele din baza de date internațională care conține difractogramele a peste 70000 de faze.

#### **3.2. Microscopia atomică de forțe (AFM)**

Microscopia atomică de forțe este o tehnică de analiză a morfologiei suprafețelor. AFM are o putere de mărire de până la 100 000 000 de ori producând imagini 3D ale suprafeței studiate.

#### **3.3. Rezistivitatea electrică**

Rezistivitatea electrica caracterizeaza interactiunea purtatorilor de sarcina cu rețeaua cristalina si cu impuritatile din aceasta. Pe baza masuratorilor de rezistivitate electrica in functie de temperatura la compusii oxidici supraconductori, se caracterizeaza caracterul conductiei in starea normala, tranzitia normal-supraconductor si procesele disipative in rețeaua de vortexuri a starii supraconductoare.

#### **3.4. Susceptibilitatea magnetică**

Susceptibilitatea AC dă informații asupra pantei curbei de magnetizare:

$$\chi = \frac{dM}{dH}$$

unde M este magnetizarea probei. Din această cauză, tehnica AC este foarte eficientă în studiul sistemelor magnetice neliniare și a proceselor inter și intra – granulare în supraconductorii cu temperatură critică înaltă.

## 4. Influența condițiilor de sinteză asupra morfologiei și a proprietăților structurale și magnetice ale compusului ceramic policristalin Bi 2223

### 4.1. Sinteza compușilor supraconductori de tipul (Bi,Pb):2223

Probele au fost obținute prin reacția în fază solidă din cantități stoichiometrice de oxizi metalici și carbonați de puritate 99,99% - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrO, BaO, CaCO<sub>3</sub> și CuO.[6] Aceste materiale au fost mojarate pentru a obține o dimensiune a particulelor cuprinsă între 1 și 5 μm, iar apoi au fost presate sub formă de pastile cilindrice cu diametrul de 7 mm. Amestecul a urmat 3 pași de tratamente termice, trecând prin cele 3 etape principale de formare a compușilor: calcinare, presinterizare și sinterizare.

Substituția parțială a Bi cu Pb îmbunătățește rata de formare a supraconductoarelor de tipul Bi 2223 [7]. S-a folosit și substituția parțială a Sr cu Ba într-un set de probe pentru a reduce perioada de modulație.

Am sinterizat 3 sisteme de compuși supraconductori:

#### 4.1.1. Sinteza compușilor (Bi<sub>1.8</sub>Pb<sub>0.4</sub>)Sr<sub>1.88</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, (Bi<sub>1.6</sub>Pb<sub>0.4</sub>)(Sr<sub>1.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>)Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>

Probele masive având compoziția (Bi<sub>1.8</sub>Pb<sub>0.4</sub>)Sr<sub>1.88</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (proba A<sub>1</sub>) și (Bi<sub>1.6</sub>Pb<sub>0.4</sub>)(Sr<sub>1.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>)Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (proba T<sub>1</sub> și T<sub>2</sub>) au fost obținute prin reacția în fază solidă. [8] Acestea sunt prezentate în tabelul 1 de mai jos.

**Tabelul 1**

Sistemul	Proba	Temperatura de sinterizare (°C)	Presiunea uniaxială de compactare a probei MPa
(Bi <sub>1.8</sub> Pb <sub>0.4</sub> )Sr <sub>1.88</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub>	A <sub>1</sub>	850	p = 255
(Bi <sub>1.6</sub> Pb <sub>0.4</sub> )(Sr <sub>1.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> )Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub>	T <sub>1</sub>	850	p = 255
	T <sub>2</sub>	855	p = 255

Pentru aceste probe am studiat efectul temperaturii de sinterizare asupra structurii și asupra proprietăților electrice.

#### 4.1.2. Sinteza compușilor $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$

Compuși policristalini Bi:2223 având compoziția nominală  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ , au fost obținuți la aceeași temperatură de sinterizare, dar modificând presiunea de compactare a probei.

**Tabelul 2**

Sistemul	Proba	Temperatura de sinterizare (°C)	Presiunea uniaxială de compactare a probei (MPa)
$(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	P <sub>1</sub>	840	p <sub>1</sub> = 100
	P <sub>2</sub>	840	p <sub>2</sub> = 200
	P <sub>3</sub>	840	p <sub>3</sub> = 300
	P <sub>4</sub>	840	p <sub>4</sub> = 400
	P <sub>5</sub>	840	p <sub>5</sub> = 500

Pentru acest sistem s-a studiat efectul presiunii uniaxiale asupra structurii și a proprietăților electrice.

#### 4.1.3. Sinteza compușilor $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2BaCa_2Cu_3O_y$ și $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$

Probele sistemului  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  au fost notate cu inițiala **S** urmată de **t<sub>n</sub>** (care arată temperatura de sinterizare) și **p<sub>n</sub>** (care arată presiunea uniaxială) și probele sistemului  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$  cu inițiala **Ba** urmată de **t<sub>n</sub>** și **p<sub>n</sub>**.

Aceste 2 grupe de compuși sunt prezentate în **tabelul 3**:

Sistemul	Proba	Temperatura de sinterizare (°C)	Presiunea (MPa)
$(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	Proba S t1/p1	t <sub>1</sub> = 835	p <sub>1</sub> = 255
	Proba S t2/p1		p <sub>1</sub> = 255
	Proba S t2/p2		p <sub>2</sub> = 510
	Proba S t3/p1	t <sub>3</sub> = 845	p <sub>1</sub> = 255
	Proba S t4/p1	t <sub>4</sub> = 850	p <sub>1</sub> = 255
	Proba S t5/p1	t <sub>5</sub> = 852	p <sub>1</sub> = 255
$(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$	Proba Ba t1/p1	t <sub>1</sub> = 835	p <sub>1</sub> = 255
	Proba Ba t2/p1		p <sub>1</sub> = 255
	Proba Ba t2 /p2		p <sub>2</sub> = 510
	Proba Ba t3/p1	t <sub>3</sub> = 845	p <sub>1</sub> = 255
	Proba Ba t4/p1	t <sub>4</sub> = 850	p <sub>1</sub> = 255
	Proba Ba t5/p1	t <sub>5</sub> = 852	p <sub>1</sub> = 255



Pentru acest sistem am studiat influența temperaturii de sinterizare și a presiunii axiale asupra structurii și proprietăților electrice.

În probele de tipul **Ba t4/p1** cu formula chimică (Bi,Pb)(SrBa):2223 **cuprul a fost substituit parțial** cu elemente 3d, Fe și Ni, și s-au obținut probele supraconductoare cu compoziția  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ , respectiv  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_y$  unde  $x=0.00$  și  $x = 0.02$ .

## 4.2. Caracterizarea purității fazei, a structurii cristaline și a unor proprietăți mecanice a probelor supraconductoare în funcție de temperatura de sinterizare și presiunea axială

### 4.2.1. Influența temperaturii de sinterizare asupra purității fazei și proprietăților mecanice ale probelor din sistemul $(Bi_{1.8}Pb_{0.4})Sr_{1.88}Ca_2Cu_3O_y$ , $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$ (probele $A_1$ , $T_1$ și $T_2$ )

Analiza probelor prin difracție de raze X confirmă că toate probele au compoziție chimică similară.

Toate maximele de difracție indexate pentru proba  $T_2$  aparțin fazei Bi-2223, iar pentru probele  $A_1$  și  $T_1$  se pot identifica câteva maxime aparținând fazelor “2212” și “2201”.

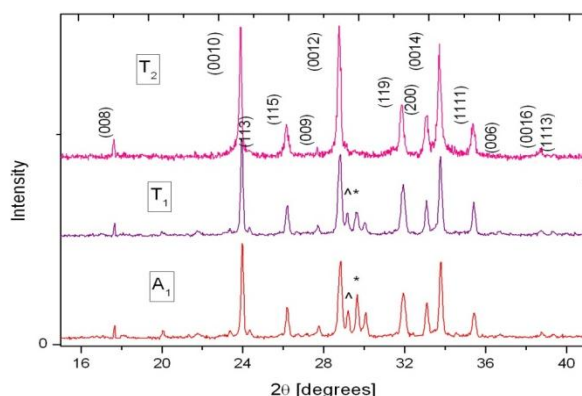


Figura 1. Diffractogramele XRD pentru probele  $A_1$ ,  $T_1$  și  $T_2$ . Maximele de difracție care aparțin fazei Bi-2223 sunt marcate cu indici Miller, maximele pentru faza Bi:2212 sunt marcate cu(\*) și maximele fazei Bi:2201 cu(^).

Din difracția de raze X se observă că intensitatea unor maxime caracteristice fazei 2223 crește cu creșterea temperaturii de sinterizare, ceea ce sugerează că se îmbunătățește orientarea granulelor și textura probei.

Proprietățile mecanice au fost studiate prin măsurători de microduritate Vickers cu amprentare piramidală. Am studiat efectul temperaturii de tratament termic la  $850^{\circ}C$  și  $855^{\circ}C$  asupra microdurității Vickers (VHN) la probele  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$ .

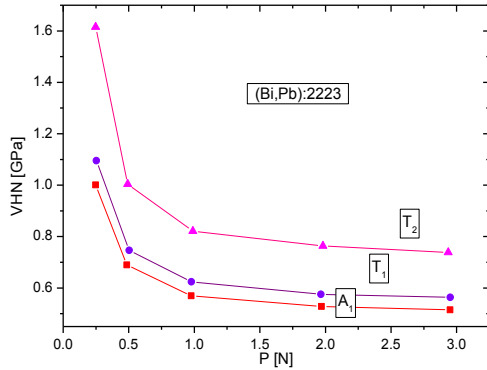


Figura 2. Variația microdureții în funcție de presiunea aplicată pentru probele  $A_1$ ,  $T_1$  și  $T_2$

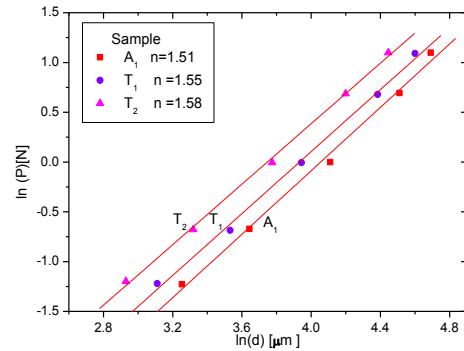


Figura 3. Variația  $\ln P$  în funcție de  $\ln d$  pentru probele  $A_1$ ,  $T_1$  și  $T_2$ .

Pentru a descrie comportamentul ISE al supraconductorilor am folosit legea lui Meyer (1908) [9,10]:  $\log P = n \log d + \log K$ , unde "n" este numărul Meyer (sau index) și "K" este constanta standard de duritate.

În figura 3 este verificată legea lui Meyer pentru  $A_1$ ,  $T_1$  și  $T_2$ . Se observă comportamentul liniar și că n se modifică de la 1.51 la 1.58 în funcție de tratamentul termic aplicat. Aceste valori sunt mai mici decât 2, indicând faptul că microdurețea crește cu scăderea presiunii aplicate, comportament denumit ca ISE normal [11].

#### 4.2.2. Influența presiunii uniaxiale asupra purității fazei și a densității probelor din sistemul $(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ - (probele $P_n$ )

Rezultatele obținute din măsurători de raze X indică faptul că toate probele au o compoziție chimică similară, iar indicii de Miller sunt ai fazei Bi:2223

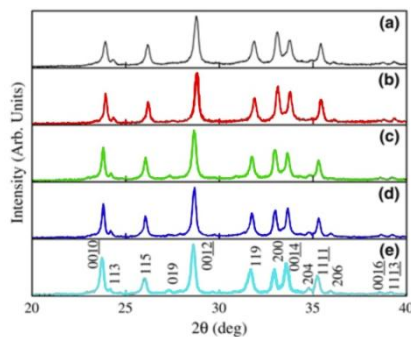


Figura 4. Difractogramele XRD, pentru compusul supraconductor  $(\text{Bi,Pb}): 2223$  presate uniaxial la: a) 100 MPa, b) 200 MPa, c) 300 MPa, d) 400 MPa, e) 500 MPa

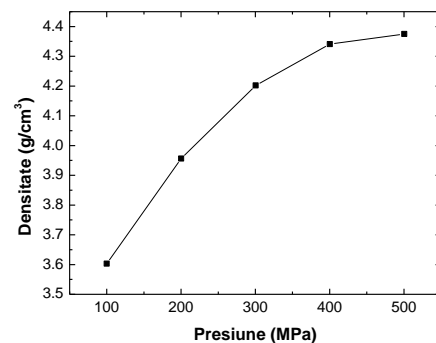


Figura 5. Dependența densității probelor în funcție de presiunea aplicată pentru  $(\text{Bi,Pb}):2223$

Odată cu creșterea presiunii aplicate probelor, intensitatea maximelor corespunzătoare indicilor Miller (0010) și (0014) crește ușor iar intensitatea maximului (200) scade progresiv. Acest rezultat sugerează că prin aplicarea unei presiuni uniaxiale (deformării mecanice) se îmbunătățește textura și orientarea granulelor.

S-au determinat densitățile probelor obținute în funcție de presiunea uniaxială aplicată în cazul probelor. Se observă că creșterea presiunii aplicate probelor determină și o creștere a densității acestora. Această creștere este monotonă de la 3.6 g/cm<sup>3</sup> la 4.36 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.2.3. Caracterizarea probelor din sistemul $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ - S tn/pn

Puritatea fazei și structura cristalină au fost analizate prin măsuratori de difracție de raze X.

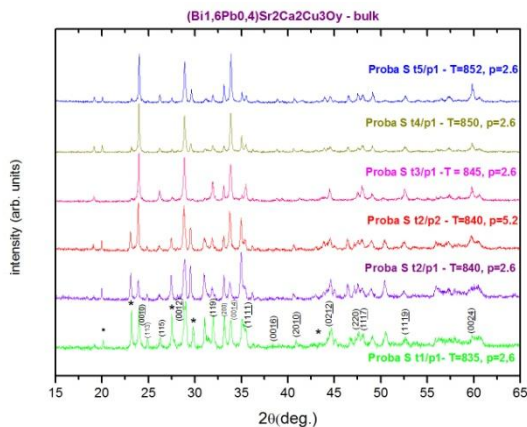


Figura 6. Difractogramele pentru probele bulk S din sistemul  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ . Maximele care aparțin fazei Bi-2223 sunt marcate cu indicii Miller, maximele pentru faza Bi:2212 sunt marcate cu(\*)

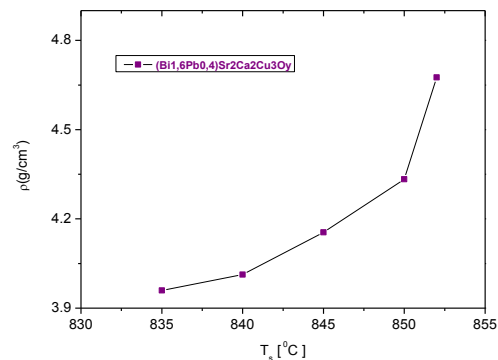


Figura 7. Dependența densității în funcție de temperatura de sinterizare (pt. presiunea axială de 255MPa) în compusul  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$

Se poate observa că probele au compoziție chimică similară. Toate maximele indexate aparțin fazei Bi-2223, iar pentru probele sinterizate la temperaturi mai mici se pot vedea câteva maxime de difracție ce pot fi atribuite fazei "2212" (notate cu \*) precum și prezența unui maxim caracteristic pentru  $Ca_2PbO_4$  (notat cu .). Pe măsură ce creștem temperatura de sinterizare maximele caracteristice fazei 2212 își micșorează intensitatea și tind să dispară. Același lucru este observat și în cazul în care am modificat presiunea uniaxială de la  $p_1=255$  MPa (sau 2,6 t/cm<sup>2</sup>) la  $p_2=510$  MPa (sau 5,2 t/cm<sup>2</sup>) iar temperatura de sinterizare a rămas aceeași (840°C). În toate probele faza 2223 este majoritară

În figura 7 este prezentată modificarea densității odată cu creșterea temperaturii de sinterizare. Se observă că densitatea probelor crește odată cu temperatura de sinterizare ceea ce sugerează că crește ordinea cristalină și împachetarea granulelor.

#### 4.2.4. Caracterizarea probelor Ba tn/pn din sistemul $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$

Măsurătorile de difracție de raze X pe probele masive  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$  arată că probele au compoziție chimică similară și că maximele de difracție intense aparțin fazei 2223. Câteva maxime cu intensitate mică pot fi atribuite fazei 2212.

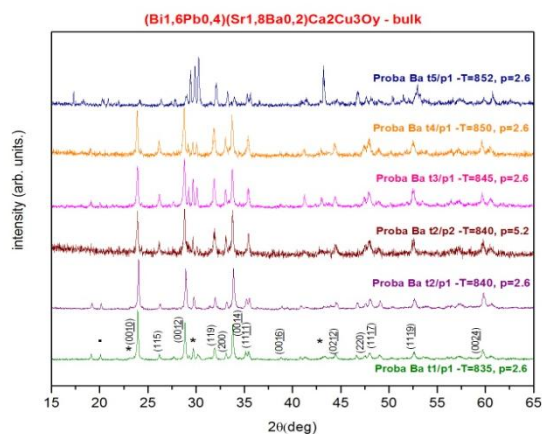


Figura 9. Difractogramele XRD pentru probele masive din sistemul **Ba tn/pn**. Maximele care aparțin fazei Bi-2223 sunt marcate cu indicii Miller, maximele pentru starea Bi:2212 sunt marcate cu (\*) iar pt.  $Ca_2PbO_4$  cu (·).

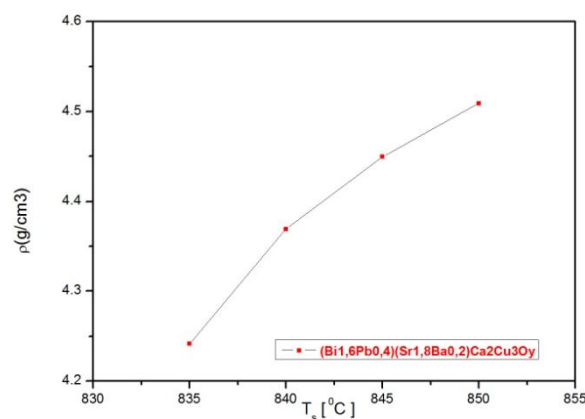


Figura 10. Dependența densității în funcție de temperatura de sinterizare (pt. presiunea axială de 255MPa) la compusul  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$

Se observă că pe măsură ce creștem temperatura de sinterizare intensitatea peakurilor aparținând fazei 2212 scade.

Proba **Ba t5/p1** prezintă o comportare diferită și am observat mai multe faze suplimentare în difractograma de raze X.

În figura 10 este prezentată modificarea densității probelor policristaline odată cu creșterea temperaturii de tratament la probele de tip **Ba tn/pn**. Se observă că densitatea crește odată cu creșterea temperaturii de tratament. Această comportare sugerează că odată cu creșterea temperaturii de sinterizare crește ordinea cristalină și împachetarea granulelor.

#### 4.2.5. Modificarea morfologiei și compoziției fazelor în funcție de temperatura de sinterizare folosind măsurătorile AFM

Din măsurătorile făcute cu ajutorul instalației AFM în modul de lucru Phase Mode, pe probele din sistemul **S** sinterizate la  $T = 840^{\circ}\text{C}$  dar compactate la presiuni diferite,  $p_1 = 255 \text{ MPa}$  și  $p_2 = 510 \text{ MPa}$ , se poate observa că faza majoritară în probele studiate este faza 2223, așa cum reiese și din măsurătorile de raze X.

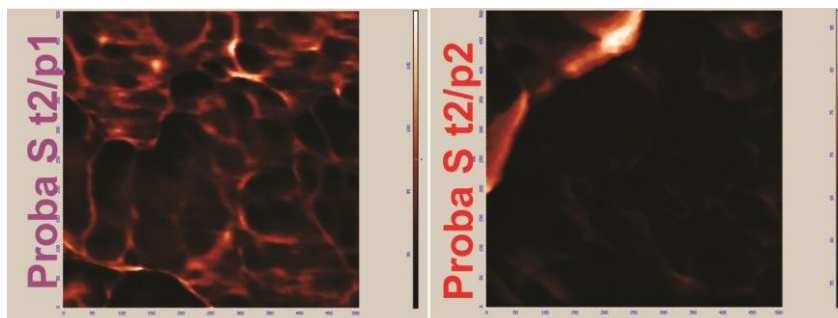


Figura 11. AFM- Phasing Mode a probelor  $(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Prin măsurătorile efectuate în modul de lucru Tapping Mode, am găsit că dimensiunea granulelor crește cu creșterea presiunii de compactare a probelor.

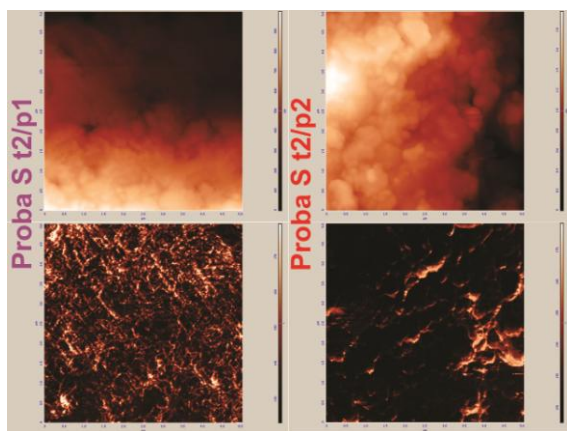


Figura 12. AFM - Tapping Mode(Sus) și  
Phasing Mode (jos) a probelor  
 $(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

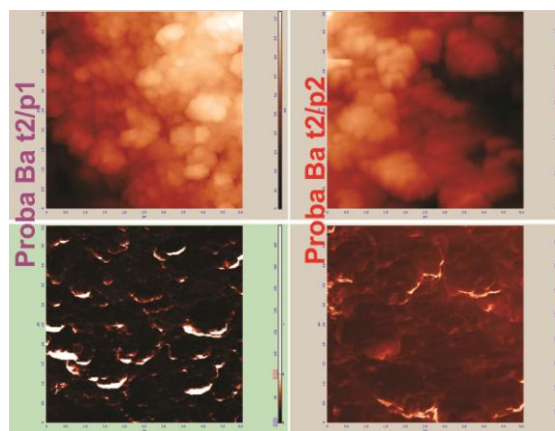


Figura 13. AFM - Tapping Mode(Sus) și  
Phasing Mode (jos) a probelor  
 $((\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})(\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

### 4.3. Studiul rezistenței electrice în funcție de temperatură

Pentru măsurarea rezistenței s-a folosit metoda celor patru contacte.

#### 4.3.1. Studiul dependenței rezistivității electrice în funcție de temperatură pentru probele $(Bi_{1.8}Pb_{0.40})Sr_{1.88}Ca_2Cu_3O_y$ (proba $A_1$ ) și $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$ (proba $T_1$ și $T_2$ )

Dependența rezistivității electrice în funcție de temperatură  $\rho(T)$  pentru probele  $A_1$ ,  $T_1$  și  $T_2$  este prezentată în figura 14.

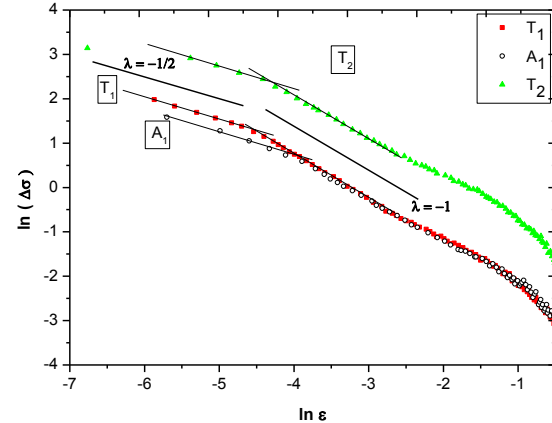
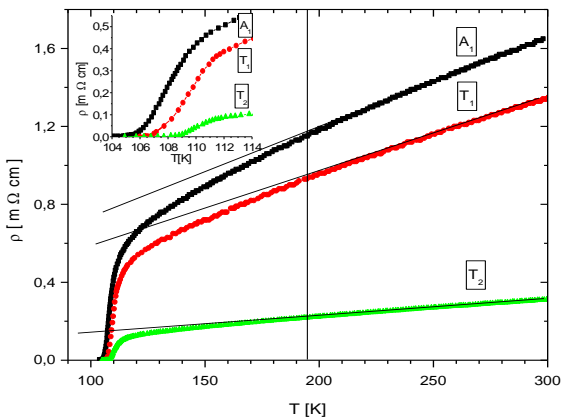


Figura 14. Dependenta de temperatura a rezistenței electrice pentru proba  $A_1, T_1$  și  $T_2$ . Figura 15. Determinarea excesului de conductivitate a probelor  $A_1, T_1$  și  $T_2$ .

Insertul arată regiunea de tranziție

Temperatura de tranziție în fază supraconductoare a fost găsită prin metoda midpoint. Se observă o ușoară creștere a temperaturii critice de tranziție odată cu creșterea temperaturii de sinterizare. Temperatura pentru care avem rezistivitatea nulă  $T_c(\rho=0)$ , crește cu creșterea temperaturii de sinterizare. Datele obținute din  $T_c(\rho=0)$  indică faptul că prin creșterea temperaturii de sinterizare se îmbunătățește cuplajul între granule.

Deasupra regiunii cu exces de conductivitate probele sunt caracterizate printr-o dependentă liniară de temperatura a rezistenței electrice:  $R=R(0) + a \cdot T$ . Prin folosirea temperaturii camerei și a parametrilor  $R(0)$  și  $a$ , găsiți prin regresia liniară a datelor, s-a obținut rezistivitatea reziduală  $r(0)$  și coeficientul temperaturii rezistivității  $dr/dT$ .

Valorile lui  $p$  și a rezistenței de contact  $\rho_{ct}$  scad odată cu creșterea temperaturii de sinterizare, sugerând o modificarea a conducției percolative datorită scăderii rezistivității slabelor legături dintre granule.

**Tabelul 4**

Proba	$T_c$ [K]	$T_c(\rho=0)$ [K]	$\rho(0)$ [ $\mu\Omega.cm$ ]	$a=d\rho/dT$ [ $\mu\Omega.cm/K$ ]	$\rho$	$\rho_{ct.}$ [ $\mu\Omega.cm$ ]
A1	108	105	228	4.65	6.2	37
T1	109	106.5	196	3.88	5.17	38
T2	109.5	108	50	1.27	1.7	29

Regiunea excesului de conductivitate începe la temperaturi situate sub  $T^*=2T_c$ , temperatura la care apare abaterea de la dependența liniară de tip metalic și se termină la  $T_c$ . Pentru a caracteriza această zonă, se compară rezistivitatea măsurată experimental  $\rho_m$ , cu cea extrapolată din dependența liniară,  $\rho$ . La temperatura  $T < T^*$  observăm că  $\rho_m < \rho$ , deci conductivitatea măsurată  $\sigma_m = \frac{1}{\rho_m}$  este mai mare decât  $\sigma = \frac{1}{\rho}$ . Diferența  $\Delta\sigma = \sigma_m - \sigma > 0$  se numește exces de conductivitate.[3]

În figura 15 sunt prezentate datele experimentale pentru excesul de forma  $\ln \Delta\sigma_0 = f(\ln \varepsilon)$ . Se observă că datele experimentale se așează pe niște drepte care au pantele  $\lambda = -1/2$  în cazul 3D respectiv  $\lambda = -1$  în cazul 2D. La proba T2 (obținută prin sinterizare la cea mai înaltă temperatură) avem cea mai mare valoare a excesului de conductivitate.

#### 4.3.2. Influența presiunii uniaxiale asupra rezistenței electrice a stării normale pentru $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (probele $P_n$ )

În figura 16 este prezentată modificarea produsă de valoarea presiunii axiale în dependența rezistivității de temperatură pentru cele cinci probe  $P_n$  ale sistemului  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ . Remarcăm cum valorile temperaturii critice cresc ușor odată cu creșterea presiunii aplicate probelor, fapt datorat cel mai probabil dopajului cu purtători mobili. De asemenea, este de așteptat o îmbunătățire a contactelor dintre granule și a orientării acestora de-a lungul axei c odată cu creșterea valorii presiunii aplicate.

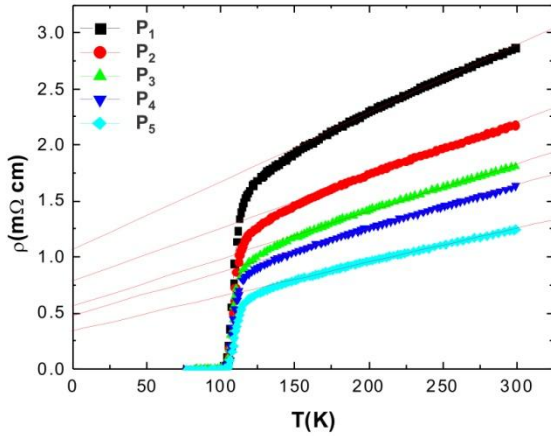


Figura 16. Dependența de temperatură  $\rho(T)$  a probelor  $P_n$  obținute la  $t=840^\circ\text{C}$  și la presiunile axiale cuprinse între 100 MPa și 500 MPa (probele P1-P5).

Odată cu creșterea presiunii axiale scade rezistivitatea reziduală și panta dependenței liniare. Acest rezultat se reflectă în scăderea rezistivității de contact și a parametrului  $p$  ce caracterizează percolația purtătorilor de sarcină, sugerând o îmbunătățire a contactului între granule.

**Tabelul 5**

Proba	Presiunea aplicată (MPa)	Temperatura critică (K)	$a$ ( $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}$ )	$\rho(0)$ (m $\Omega\text{cm}$ )	$p$	$\rho_{ct}$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )
P1	100	103	6.12	1.05	8.2	128
P2	200	104.5	4.73	0.72	6.3	114
P3	300	105	4.30	0.61	5.7	107
P4	400	107	3.51	0.48	4.7	102
P5	500	109	2.12	0.28	2.8	100



### 4.3.3. Studiul dependenței de temperatură a rezistivității electrice a probelor **S** din sistemul supraconductor $(\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4})\text{Sr}_{2}\text{Ca}_{2}\text{Cu}_{3}\text{O}_y$ și a probelor **Ba** din sistemul supraconductor $(\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4})(\text{Sr}_{1,8}\text{Ba}_{0,2})\text{Ca}_{2}\text{Cu}_{3}\text{O}_y$

În figurile 17, 18 și 19 sunt prezentate dependențele rezistivității de temperatură pentru probele din sistemul  $(\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4})\text{Sr}_{2}\text{Ca}_{2}\text{Cu}_{3}\text{O}_y$ , notat cu **S** și pentru probele din sistemul  $(\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4})(\text{Sr}_{1,8}\text{Ba}_{0,2})\text{Ca}_{2}\text{Cu}_{3}\text{O}_y$ , notat cu **Ba**. Comportamentul rezistivității este caracteristic sistemului optim dopat, ce are tranziția din starea normală în cea supraconductoare sub temperatura de 110K.

Curbele  $\rho(T)$  arată în starea normală un comportament de tip “metalic” indicând astfel o conducție în planul ab.

Se observă că rezistivitatea probelor se îmbunătățește pe măsură ce creștem temperatura de sinterizare.

Se poate observa că pentru probele în care Sr este substituit cu Ba se îmbunătățesc proprietățile electrice ale probelor odată cu creșterea temperaturii de sinterizare.

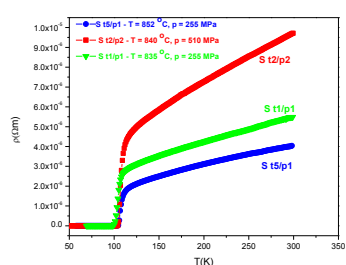


Figura 17. Dependenta rezistivității de temperatură pentru probele **S** obținute la diferite temperaturi de sinterizare și presiuni axiale.

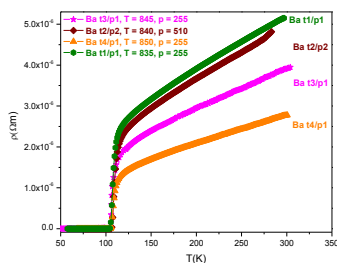


Figura 18. Dependenta rezistivității de temperatură pentru probele **Ba** obținute la diferite temperaturi de sinterizare și presiuni axiale.

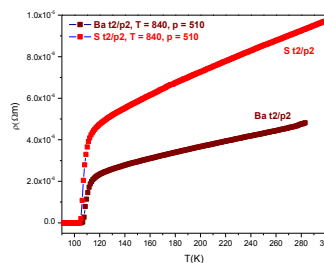


Figura 19. Dependenta rezistivității de temperatură pentru probele **S** și **Ba** obținute la aceeași temperatură de sinterizare și presiune axiale.

Am determinat temperatura critică de tranziție,  $T_c$ , în poziția maximului observat în prima derivată  $d\rho/dT$  a curbei  $\rho(T)$ , precum și din alegerea punctului unde rezistivitatea materialului este zero. În figurile 20 și 21 se observă că pentru toate probele tranziția este destul de îngustă pentru compușii de tip policristalin.

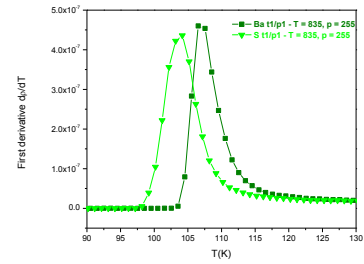
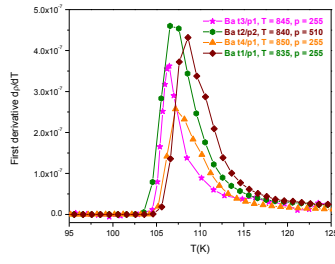
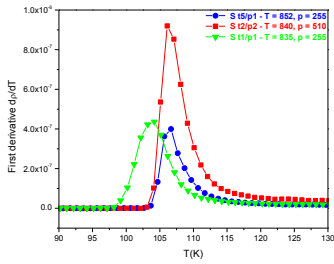


Figura 20. Prima derivată a rezistivității în funcție de temperatură pentru probele **S**      Figura 21. Prima derivată a rezistivității în funcție de temperatură pentru probele **Ba**      Figura 22. Prima derivată a rezistivității în funcție de temperatură pentru probele de tip t1/p1

Se observă că pentru probele în care am făcut substituții parțiale ale Sr cu Ba (sistemul **Ba**) s-a obținut o temperatură de tranziție mai mare decât pentru compușii din sistemul **S** preparați în aceleași condiții (figura22).

Din graficele dependenței primei derivate a rezistivității în funcție de temperatură, se observă că pe măsura ce creștem temperatura de sinterizare a eșantioanelor crește și  $T_C$ . Acest fapt sugerează că prin creșterea temperaturii de sinterizare se îmbunătățește cuplajul între granule.

Principalii parametri care caracterizează o probă s-au obținut prin fitarea liniară a rezistivității deasupra lui  $2T_C$ . – datele sunt prezentate în tabelele 7,8 și 9.

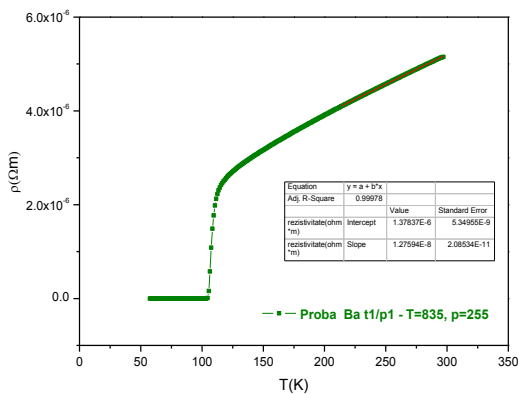


Figura 23. Dependența rezistivității de temperatură pentru proba **Ba t1/p1**

**Tabelul 7**

Proba	$T_c$ (K)	$T_c(\rho=0)$ (K)	$\Delta T_c$ [K]	$\rho(0)$ [ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$a=d\rho/dT$ [ $\mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}$ ]	$p$	$\rho_{ct}$ [ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ]
<b>Proba S</b> <b>t1/p1</b>	104,17	99,28	4,89	170	1,27	1,69	101
<b>Proba S</b> <b>t5/p1</b>	106,65	104,01	2,64	129	0,97	1,29	100

**Tabelul 8**

Proba	$T_c$ (K)	$T_c(\rho=0)$ (K)	$\Delta T_c$ [K]	$\rho(0)$ [ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$a=d\rho/dT$ [ $\mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}$ ]	$p$	$\rho_{ct}$ [ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ]
<b>Proba Ba</b> <b>t1/p1</b>	106,65	104,89	1,76	138	1,27	1,69	82
<b>Proba Ba</b> <b>t3/p1</b>	106,89	105,20	1,69	98	0,98	1,31	75
<b>Proba Ba</b> <b>t4/p1</b>	107,08	106,05	1,03	69	0,80	1,06	65

Pentru ambele sisteme, notate cu S tn/pn și Ba tn/pn, valorile rezistivității reziduale ( $\rho(0)$ ) și a pantei dependenței liniare ( $a$ ) scad odată cu creșterea temperaturii de sinterizare a probelor. Acest rezultat se reflectă și în valorile parametrului  $p$  ce caracterizează percolația purtătorilor de sarcină, sugerând o îmbunătățire a contactului dintre granule.

**Tabelul 9**

Proba	$T_c$ (K)	$T_c(\rho=0)$ (K)	$\Delta T_c$ [K]	$\rho(0)$ [ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$a=d\rho/dT$ [ $\mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}$ ]	$p$	$\rho_{ct}$ [ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ]
<b>Proba S</b> <b>t2/p2</b>	106,14	104,45	1,69	243	2,43	3,24	75
<b>Proba Ba</b> <b>t2/p2</b>	108,62	106,11	2,51	99	1,33	1,77	56

Pentru probele S t2/p2, Ba t2/p2, sinterizate în aceleași condiții (T = 840 °C, p = 510 MPa), substituția parțială a Sr cu Ba duce la o îmbunătățire a proprietăților electrice ale probelor, astfel observându-se că valorile lui  $\rho$  și  $\rho_{ct}$  scad pentru proba cu Ba, ceea ce sugerează o modificare a conducției percolative datorită scăderii rezistenței slabelor legături dintre granule.

În figurile de mai jos sunt prezentate datele experimentale pentru excesul de forma  $\ln \Delta \sigma_0 = f(\ln \varepsilon)$  pentru probele din sistemul **S** și sistemul **Ba** obținute la aceiași presiune axială dar la temperaturi diferite. Se observă că datele experimentale se așează pe niște drepte care au pantele  $\lambda = -1/2$  în cazul 3D respectiv  $\lambda = -1$  în cazul 2D.

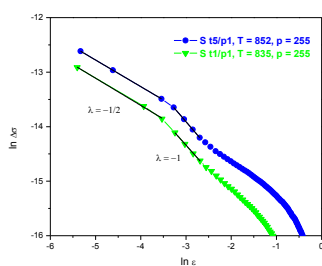


Figura 24. Determinarea excesului de conductivitate a probelor din sistemul S

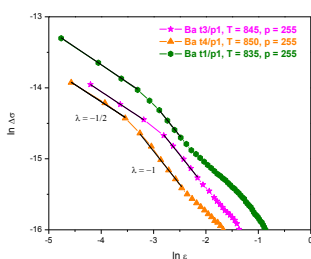


Figura 25. Determinarea excesului de conductivitate a probelor din sistemul Ba

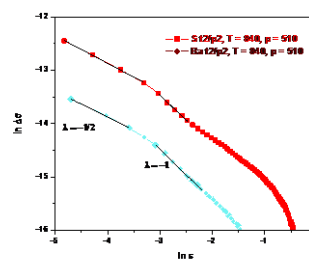


Figura 26. Determinarea excesului de conductivitate a probelor St2/p2 și Ba t2/p2

Putem observa că excesul de conductivitate scade odată cu creșterea temperaturii de sinterizare a probelor.

## 5. Influența substituiilor atomice asupra proprietăților electrice și magnetice ale compusului Bi 2223

Am sintetizat probele  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$  și  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_y$  unde  $x=0.00$  și  $x = 0.02$ .

### 5.1. Caracterizarea purității fazei din măsuratori de difracție de raze X

În figura 27 sunt prezentate spectrele de difracție pentru probele în care Cu este substituit cu Fe,  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$  unde  $x=0.00$  și  $x = 0.02$

Am văzut că analiza prin raze X confirmă prezența monofazei 2223 în proba cu  $x = 0.00$ . În compusul cu  $x = 0.02$  Fe majoritatea maximelor de difracție aparțin fazei 2223, doar câteva de intensitate mică aparțin fazei 2212. Folosind intensitatea peakului (0010) a fazei 2223 și intensitatea peakului (008) în 2212, am estimat ca fracția volumică a fazei 2223 aceasta fiind de 96% vol în proba cu  $x = 0.02$  Fe.

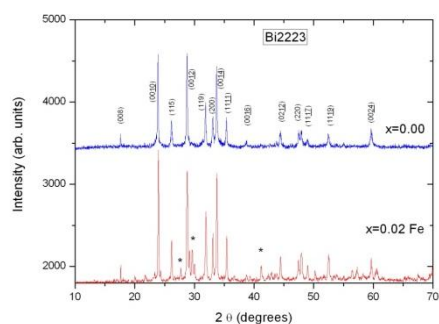


Figura 27. Spectrele de difracție pentru compuşii,  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$  unde  $x=0.00$  și  $x = 0.02$

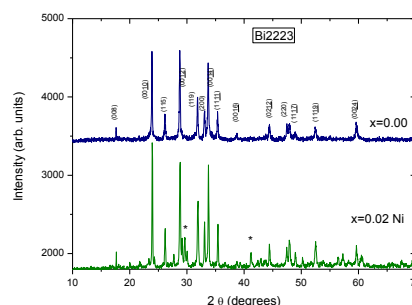


Figura 28. Spectrele de difracție pentru compuşii  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_y$  unde  $x = 0.00$  și  $x = 0.02$

În figura 28 sunt prezentate comparativ spectrele de difracție pentru proba martor cu  $x=0.00$  și proba în care Cu este substituit cu  $x=0.02$  Ni,  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_y$ .

Examinarea probelor prin XRD în cazul probei dopate cu  $x = 0,02$  Ni pune în evidență faptul că în această probă faza 2223 este majoritară (în jur de 95% vol.), faza 2212 apărând într-o proporție de aproximativ 5%.

## 5.2. Influența substituției parțiale a Cu cu elemente 3d asupra proceselor disipative intergranulare folosind măsurători de susceptibilități magnetice AC

Măsurătorile de susceptibilități magnetice în câmp magnetic alternativ (AC) pentru probele  $(Bi_{1,6}Pb_{0,4})(Sr_{1,8}Ba_{0,2})Ca_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_d$  ( $x=0.00; 0.02Fe$ ) au fost făcute la o frecvență  $f = 1000$  Hz în funcție de temperatură la amplitudini ale câmpului magnetic  $H_{ac}$  situate în intervalul 0,4 – 800 A/m.

Figura 29 prezintă comportarea lui  $\chi'(T)$  pentru probele cu  $x=0.00$  și  $x=0.02$  Fe.

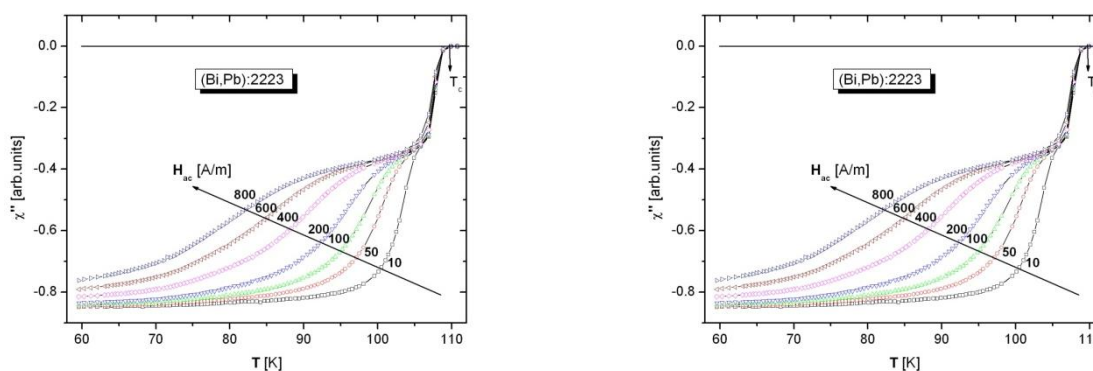


Figura 29. Comportarea lui  $\chi'(T)$  pentru probele cu  $x=0.00$  și  $x=0.02$  Fe [8]

Pentru probele cu  $x=0.00$  și  $x=0.02$  Fe partea reală  $\chi'(T)$  prezintă o comportare în două trepte, caracterizând penetrarea fluxului în matricea intergranulară și respectiv în granule. Punctul de inflexiune în partea inferioară din curba  $\chi'(T)$  poate fi atribuit temperaturii critice intergranulare în timp ce sfârșitul treptei superioare (sfârșitul diamagnetismului supraconductorului) corespunde temperaturii critice intragranulare  $T_{CG}$ .

Valorile temperaturii critice  $T_c = T_{CG}$  sunt 109,5 K în proba cu  $x=0.00$  și 99K în proba cu  $x=0.02$  Fe. Scăderea temperaturii critice  $T_{CG}$  în proba masivă cu  $x=0.02$  Fe este în concordanță cu ceea ce s-a găsit în cristalul de Bi: 2212 dopat cu Fe și Ni (o scădere de aproximativ 5K/at.% Fe).

O trăsătură importantă a HTS este existența „liniei de ireversibilitate” (IL) unde se stabilește ireversibilitatea magnetică. Linia (IL) este obținută din măsurători de susceptibilități magnetice a.c. ca o relație între temperatura  $T_p$  din maximul în  $\chi''(T)$  și amplitudinea câmpului magnetic  $H_{ac}$ . [15]

Pentru probele cu  $x=0.00$  Fe și  $x=0.02$  Fe partea imaginară a susceptibilității a.c.  $\chi''(T)$  prezintă două maxime la  $T_p$  și  $T_g$ , care indică disiparea inter- și intragranulară.

Partea imaginară  $\chi''(T)$  se apropie de valoarea de 0 în absența oricăror pierderi. Pentru proba nedopată apare un pic intergranular mic lângă  $T_g$  din cauza mișcării vortexurilor Abrikosov intragranulare și un pic  $T_p$  mare atribuit mișcării vortexurilor Josephson intergranulare care se mișcă de-a lungul graniței dintre granule.

Efectul substituției parțiale a Cuprului cu  $x=0.02$  Fe conduce la creșterea intensității maximelor ce descriu disiparea intra și intergranulară (figura 30) și la deplasarea acestora spre temperaturi mai scăzute decât în proba nedopată.

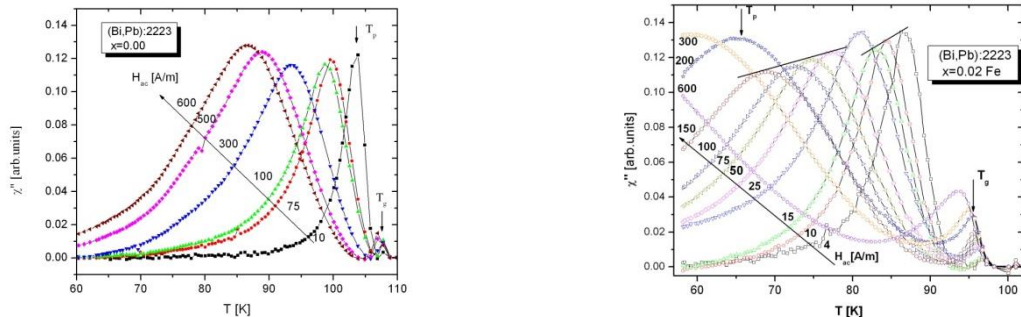


Figura 30. Dependența părții imaginare a susceptibilității în funcție de temperatură [8]

Figura 31 prezintă dependența  $T_p$  în funcție de  $H_{ac}$  pentru proba cu  $x=0.02$ Fe. Peste  $H_{ac}=200$ A/m, pentru toate probele, relația  $T_p(H_{ac})$  este liniară, iar abaterea de la această comportare liniară a liniei IL este observată la câmpul de trecere  $H^*=200$  A/m pentru  $x=0.00$  și în jur de  $H^*=100$  A/m pentru  $x=0.02$  Fe.

În general linia de ireversibilitate poate fi descrisă de următoarea lege [12,13,14]:

$$1 - T_p/T_c = a H^q,$$

unde  $T_c$  este temperatura critică de tranziție și  $H$  este amplitudinea câmpului magnetic aplicat.

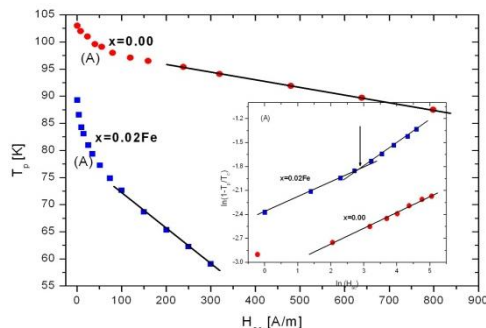


Figura 31. Dependența  $T_p$  în funcție de  $H_{ac}$  [8]

Linia IL, adică  $T_p(H_{ac})$ , poate fi împărțită în două regiuni caracterizate de două comportări diferite: o comportare liniară ( $q=1$ ) și una neliniară sub câmpul de trecere  $H^*$ . Creșterea pantei ( $a$ ) pentru  $q=1$  în  $x=0.02$  Fe (figura 31) este în concordanță cu scăderea densității forței de

pinning intergranular  $f_j(0)$  prin substituția parțială a Cu cu Fe. Insertul din figura 31 arată plotul log-log al temperaturii reduse  $t=T_p/T_c$  în funcție de  $\ln H_{ac}$  în intervalul de câmp scăzut.

Există două regiuni distincte pentru panta neliniară a (IL) cu pantele  $q=0.19$ ;  $0.28$  pentru  $x=0.02\text{Fe}$  și o singură regiune cu  $q=0.19$  pentru proba cu  $x=0.00\text{Fe}$ .

În concluzie substituția parțială a Cu cu  $x=0.02\text{Fe}$  conduce la scăderea lui  $T_c$ ; linia de ireversibilitate  $T_p(H)$  pentru picul intergranular este descrisă de legea  $1-T_p/T_c = a H^q$ , cu o trecere de la comportarea neliniară (la câmpuri mici) la o comportare liniară (la câmpuri mari); această substituție induce scăderea densității de pinning inter și intragranular [16,17].

Măsurătorile de susceptibilități magnetice pentru  $(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})(\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2})\text{Ca}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_y$  unde  $x=0.00$  și  $x = 0.02$  Ni au fost făcute în aceleași condiții ca și pentru probele în care Cu a fost substituit cu Fe, la o frecvență  $f = 1000$  Hz în funcție de temperatură la amplitudini ale câmpului magnetic  $H_{ac}$  situate în intervalul  $0,4 - 800$  A/m.

În figura 32 este prezentată dependența de temperatură și de amplitudinea câmpului magnetic alternativ pentru componenta reală la proba în care s-a făcut substituția parțială a cuprului cu  $x=0.02$  Ni. Din dependența  $\chi'(T)$  găsim că temperatura critică în urma substituției parțiale a Cu cu  $x=0.02$  Ni scade la valoarea  $T_c=100$  K.

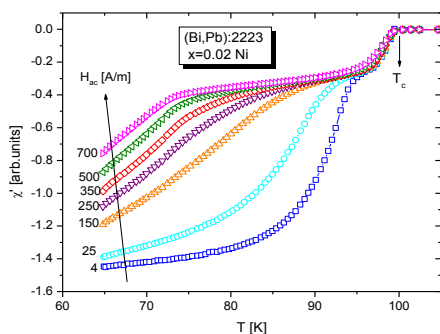


Figura 32. Dependența părții reale a susceptibilității în funcție de temperatură

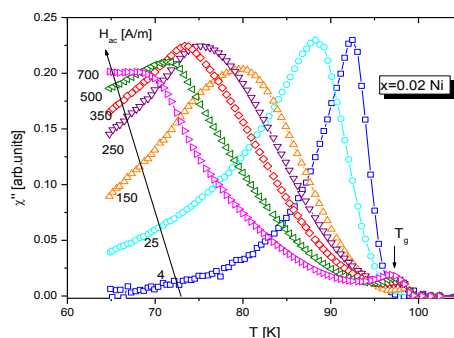


Figura 33. Dependența părții imaginare a susceptibilității în funcție de temperatură

În figura 33 este prezentată dependența de temperatură și de amplitudinea câmpului magnetic alternativ pentru componenta imaginară la proba în care s-a făcut substituția parțială a cuprului cu  $x=0.02$  Ni. Componenta imaginară prezintă două maxime, unul intragranular și unul intergranular.



Variația temperaturii  $T_p$  a maximului  $\chi''(T)$  în funcție de valoarea amplitudinii câmpului magnetic alternativ este prezentată în figura 34. Se observă că pentru probele cu  $x=0.00$  și  $x=0.02$  Ni, când amplitudinea câmpului magnetic alternativ este cuprinsă în intervalul  $200\text{A/m} < H_{ac} < 800\text{A/m}$ , temperatura cuplajului intergranular  $T_p$  scade cu creșterea amplitudinii  $H_{ac}$  după o legea liniară. Modificarea pantelor acestor dependențe în funcție de  $x$ , ne sugerează o ușoară scădere a densității forței de pinning intergranular la proba cu  $x=0.02$  Ni.

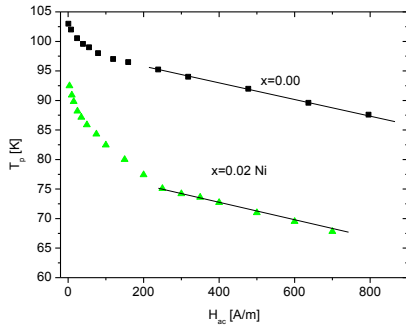


Figura 34. Modificarea temperaturii cuplajului intergranular  $T_p$  în funcție de amplitudinea câmpului magnetic alternativ la probele din sistemul  $(Bi_{1,6} Pb_{0,4})(Sr_{1,8} Ba_{0,2})Ca_2(Cu_{1-x} Ni_x)_3 O_z$ .

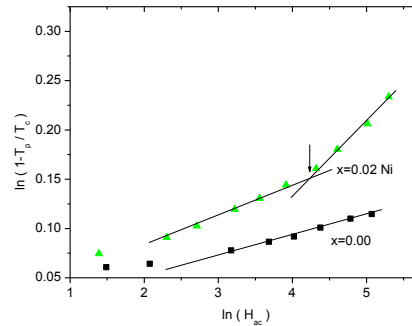


Figura 35.

În figura 55 este prezentat plotul log-log al temperaturii reduse  $t=T_p/T_c$  în funcție de  $\ln H_{ac}$  în intervalul de câmp scăzut. Există două regiuni distincte pentru panta neliniară a (IL) cu pentru  $x=0.02\text{Ni}$  și o singură regiune cu pentru proba cu  $x=0.00\text{Ni}$ .

În concluzie substituția parțială a Cu cu  $x=0.02$  Ni:

- conduce la scăderea lui  $T_c$
- linia de ireversibilitate  $T_p(H)$  pentru picul intergranular este descrisă de legea  $1-T_p/T_c = a H^q$ , cu o trecere de la comportarea neliniară (la câmpuri mici) la o comportare liniară (la câmpuri mari)
- induce scăderea densității de pinning inter și intragranular. [18]

## Concluzii

În urma investigațiilor experimentale în vederea sintetizării și caracterizării proprietăților structurale, electrice și magnetice pentru compușii  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ,  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$  și  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_y$  unde  $M = Fe, Ni$ , am ajuns la următoarele concluzii:

- 1) Metoda reacției în fază solidă permite obținerea probelor policristaline supraconductoare în care faza majoritară este de tipul Bi:2223;
- 2) Temperatura de sinterizare și valoarea presiunii aplicate pentru compactarea probelor înaintea sinterizării, alături de ceilalți parametri ai tratamentelor termice, sunt parametri importanți în controlul purității fazei, a proprietăților electrice, magnetice și mecanice ale probelor.
- 3) Prin creșterea temperaturii de sinterizare și a presiunii de compactare, se obțin probe la care procentul volumic al fazei Bi:2223 crește, dar această creștere este influențată de stoechiometria compusului  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ , respectiv  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$ .
- 4) Măsurătorile de difracție de raze X arată că prin creșterea temperaturii de sinterizare peste  $850^{\circ}C$  și a presiunii de compactare, apare tendința de texturare a probelor și a creșterii dimensiunii medii a granulelor;
- 5) Densitatea probelor crește cu creșterea temperaturii de sinterizare în mod diferit la cele două sisteme  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  și  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$ .
- 6) Microduritatea Vickers (VHN) la probele  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$  crește cu creșterea temperaturii de sinterizare, iar relația dintre presiunea aplicată  $p$  și lungimea indentării pe diagonala  $d$  este dată de legea lui Meyer.
- 7) Condițiile de sinteză au favorizat obținerea de probe situate în regiunea optim dopată, sau foarte apropiată de aceasta. Acest lucru este confirmat de valorile temperaturilor critice apropiate de 110K și de lărgimea mică a tranziției supraconductoare.
- 8) Măsurătorile de rezistență electrică în funcție de temperatură în starea normală evidențiază la toate probele o comportare de tip metalic, caracteristică sistemului optim dopat cu purtători mobili de sarcină electrică (goluri).

- 9) Parametrii fitării liniare (rezistivitatea reziduală și panta dreptei) depind de valoarea presiunii de compactare. Prin creșterea presiunii aplicate scade panta dreptei și rezistivitatea reziduală, sugerând o îmbunătățire a conductivității intergranulare.
- 10) Parametrii fitării liniare a rezistivității - rezistivitatea reziduală și panta dreptei, depind de valoarea temperaturii de sinterizare. Pe măsură ce creștem temperatura de sinterizare scade panta dreptei și rezistivitatea reziduală, sugerând un contact mai bun între granule.
- 11) Lărgimea tranziției supraconductoare din măsurători de rezistivitate electrică și din analiza componentei reale a susceptibilității complexe, arată o îngustare a acesteia prin creșterea presiunii și a temperaturii de sinterizare.
- 12) Substituția parțială a Cu cu  $x=0.02$  Fe și Ni în sistemul  $(Bi_{1.6}Pb_{0.4})(Sr_{1.8}Ba_{0.2})Ca_2Cu_3O_y$  (care are cele mai bune proprietăți supraconductoare), are ca efect apariția fazei minoritare Bi:2212 și o rată de scădere a temperaturii critice de aproximativ 4K/at%, în concordanță cu valoarea găsită în cristalul de Bi: 2212 dopat cu Fe și Ni .
- 13) Procesele disipative intergranulare în câmp magnetic alternativ sunt descrise la proba martor și la probele cu substituții parțiale cu Fe sau Ni de o dependență a temperaturii maximului intergranular  $T_p$  în funcție de amplitudinea  $H_{ac}$ , caracterizată de o regiune liniară și o regiune neliniară.
- 14) Regiunea liniară (la campuri  $H_{ac}$  mai mari de 100A/m) este descrisă de modelul lui Muller a componentei imaginare a susceptibilității complexe, conform modelului lui Muller. Creșterea pantei dependenței este diferită la substituția cu Fe și Ni, arătând că aceste substituții influențează diferit scăderea densității forței de pinning intergranular  $f_j(0)$ .
- 15) În regiunea neliniară, există două regiuni distincte (cu două pante distincte în reprezentarea log-log a temperaturii reduse  $t=T_p/T_c$  în funcție de  $\ln H_{ac}$  ) pentru probele cu  $x=0.02Ni$ , Fe și o singură regiune cu pentru proba cu  $x=0.00$ .

## Bibliografie selectată

- [1] H. P. Myers, Introductory Solid State Physics 2<sup>nd</sup> Edition, Taylor & Francis, (1997)
- [2] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B. 64, 189 (1986)
- [3] G. Ilonca, A. V. Pop, Supraconductibilitatea și Supraconductorii cu Temperaturi Critice Înalte, Editura BIT, Iași, 1998
- [4] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Natur-Wissenschaften 21, 787 (1933)
- [5] A.V. Pop, D. Marconi, V. Pop, M. Pop, JOAM, Vol.8, No.2, (2006), p. 476-479
- [6] Pop, A.V, Ilonca,G., Pop.M., Marconi, D., Int. J. of Mod. Phys. B, vol.18, No.15, (2004) 2169
- [7] A. Pop, Introducere în fizica sistemelor vortex, Ed. Efes, Cluj-Napoca, 2004, ISBN 973-8254-62-0
- [8] A. Pop, Roxana Coldea, C. Lung, Gabriela Stiuftuc, Mariana Pop, Studia Univeritatis Babes-Bolyai, Physica, LIV, 1, 2009
- [9] K. Sangwal, B. Surowska, Mater. Res. Innov. 7, 91(2003)
- [10] R. Tickoo, R.P. Tandon, K.K. Bamzai, P. N. Kotru, Mater. Chem. Phys. 80, 446 (2003)
- [11] S.M. Khalil, A.M. Ahmed, Physica C 452, 21-28
- [12] K.H.Muller and A.J.Pauza, Physica C 161, 319(1989)
- [13] A.A.El-Abar, P.J.King, K.J.Maxwell, J.R.Owers-Bradley and W.B.Roys, Physica C 198,81(1992)
- [14] Y.Yeshurun, A.P. Molzemoﬀ, T.K. Worthington, R.M. Yandorfski, L. Krusin-Elbaum, F. Holtzberg, T.R. Dinger and G. Chandrasekhar, Cryogenics 29,258(1989)
- [15] R. B. Flippen, T. R. Askew, J.A. Fendrich, B.M. Vleck, Physica C228, 85 (1994)
- [16] A.V.Pop, D.Marconi, R. Coldea, V. Pop, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 10, No. 4, p. 916-918
- [17] A.V.Pop, D.Marconi, O.Anica, V.Pop, Conferința Internațională „New Research Trends in Material Science” ARM-5, Sibiu, 2007, JOAM,
- [18] K.H.Muller, Physica C159,717 (1989)