

## بررسی تاثیر آرایش بر خواص و تعیین محل جانشینی Cr بجای Cu در ساختار Gd123

بازرگان ، صمد<sup>۱</sup>؛ جوانمرد، حسین<sup>۱</sup>؛ اخوان ، محمد<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>آزمایشگاه تحقیقاتی مغناطیس ، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف

### چکیده

خواص ساختاری و الکتریکی ترکیبات  $GdBa_2Cu_{3-x}Cr_xO_{7-\delta}$  با آلیشهای ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) مطالعه گردیده است. آنالیز ریتولد بر روی طیف اشعه  $x$  مواد با آلیشهای مختلف انجام و نتایج آن بررسی گردیده است. با افزایش میزان آلیش، دمای گذار از  $92^\circ K$  برای  $x=0$  به  $22^\circ K$  برای  $x=0.3$  کاهش یافته است، که نشاندهنده تاثیر شدید این جانشینی بر حالت ابرسانایی ماده دارد. دو احتمال جانشینی در صفحه یا زنجیره، برای این تخریب شدید مطرح شده و مورد بررسی قرار گرفته اند.

## Effects of doping Cr for Cu on physical properties and locating it in Gd123

Bazargan, Samad<sup>1</sup>; Javanmard, Hossein<sup>1</sup>; Akhavan, Mohammad<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Magnetic Research Laboratory (MRL), Physics Department, Sharif University of Technology, Tehran

### Abstract

Structural and electrical properties of  $GdBa_2Cu_{3-x}Cr_xO_{7-\delta}$  for  $0 \leq x \leq 0.3$  has been studied. Rietveld refinement has been done on samples with different doping extents and its results have been investigated. Transition temperature,  $T_c$ , has been dropped from  $92^\circ K$  for  $x=0$  to  $22^\circ K$  for  $x=0.3$  which reflects the strong effect of this doping on superconductivity of this phase, also probability of two distinct substitutions in chain or plane has been argued.

PACS No. 74

می کند و بسته به ممان مغناطیسی ایجاد شده در مکان یون، علاوه بر تغییر باندهای انرژی، شکست جفت مغناطیسی نیز مطرح می شود که موجب تضعیف جفت شدگی الکترونها و افت دمای گذار می شود؛ در حالیکه در جانشینی بجای Cu1 که در زنجیره قرار دارد، به دلیل فاصله زیاد از صفحات که دارای بیشترین احتمال حضور جفت های کوپر هستند، این اثرات به صورت ضعیفتری مطرح هستند.

علاوه بر محل جانشینی، سازوکارها تاثیر این ناخالصیها بر ابرسانایی نیز از مسایل مورد توجه است که چهار توضیح مهم برای تخریب ابرسانایی با آلیش مطرح است [۲]؛ یکی میزان بی نظمی ساختاری است که این آلیدگی بوجود می آورد؛ دوم تاثیر این آلیش بر روی میزان حاملین ابرسانایی است که در کوپراتها، حفره هایی هستند که توسط اکسیژن های زنجیره در صفحات بوجود می آیند. پس آلیدگی می تواند با تغییر میزان

### مقدمه

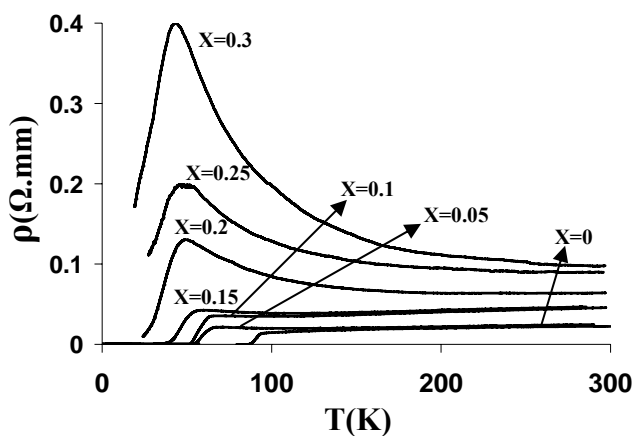
با توجه به نقش کلیدی ای که مس در بروز ابرسانایی در کوپراتها دارد، جانشین کردن مس با عناصر واسطه 3d، هم دوره با مس، شاید موثرترین روش برای کشف و بررسی بیشتر نقش مس در ابرسانایی ساختار ۱۲۳ باشد. انتخاب این عناصر بدلیل اندازه یونی و ساختار اوربیتالی مشابه آنها با مس است.

تحقیقات فراوانی بر روی جانشینی مس در ساختار ۱۲۳ با تعداد زیادی از عناصر انجام شده است [۱،۲] و از جمله مواردی که در این جانشینی ها مورد توجه بوده است، محل جانشینی این عناصر است؛ چون در ساختار ۱۲۳ دو مکان Cu1 و Cu2 وجود دارد، شکل ۱، و نقش مس در این دو محل بسیار متفاوت است، در نتیجه بسته به اینکه آلیش مورد نظر در کدام محل قرارگیرد، اثرات متفاوتی بر خواص ماده خواهد داشت. با جانشینی بجای Cu2 که در صفحه قرار دارد، نظم مغناطیسی موجود در صفحات تغییر

گرفته شد و تشکیل ساختار 123 در نمونه‌ها تایید شد. همچنین بر روی داده‌های XRD آنالیز ریتولد صورت گرفت. مقاومت الکتریکی نمونه‌ها با استفاده از روش چهار میله‌ای و استفاده از Lock-in Amplifier اندازه‌گیری شد و با استفاده از یخچال هلیوم، اندازه‌گیری مقاومت از دمای اتاق تا  $20^{\circ}\text{K}$  انجام شد و تغییرات رفتار مقاومت بر حسب دمای نمونه‌ها بدست آمد.

### نتایج و بحث

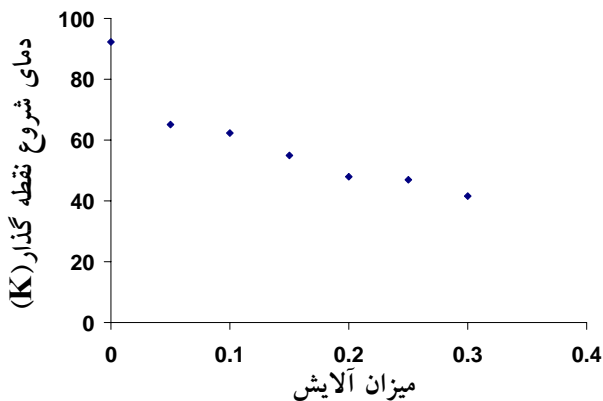
با اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی نمونه‌ها، نتایج شکل ۲ بدست آمده‌است.



شکل ۲: مقاومت ویژه نمونه‌ها بر حسب دما به ازای آلایشهای

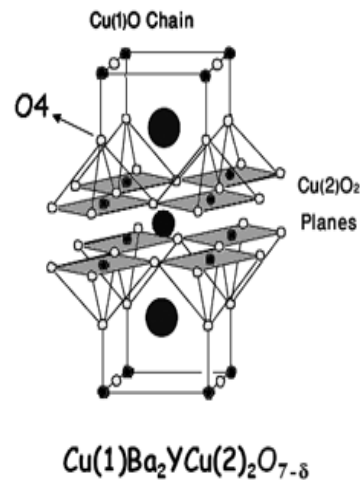
$$x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$$

همانگونه که از شکل ۲ پیداست با ورود آلایش Cr یک کاهش شدید در دمای گذار بوجود آمده‌است که با ادامه آلایش، این افت با آهنگ کمتری ادامه یافته است (شکل ۳). همچنین پهنای گذار هم افزایش یافته است، که در جدول ۱ آمده است.



شکل ۳: میزان افت دمای نقطه شروع گذار با آلایش Cr بجای Cu.

اکسیژن‌ها، بر روی تعداد حاملین در ماده تاثیر بگذارد؛ سوم شکست جفت مغناطیسی است که برای یونهایی که دارای ممان مغناطیسی هستند یا با برهم زدن نظم مغناطیسی سیستم، باعث بوجود آمدن ممان میشوند، مطرح است؛ چهار حالت اکسیداسیون آلایدگی است که به دلیل چند ظرفیتی بودن عناصر واسطه مطرح شده‌است.

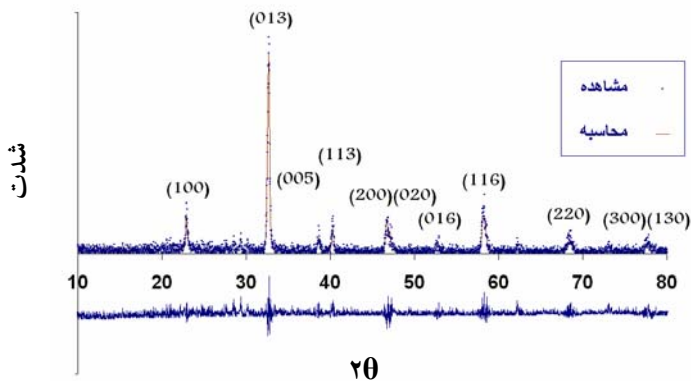


شکل ۱: ساختار بلوری YBCO

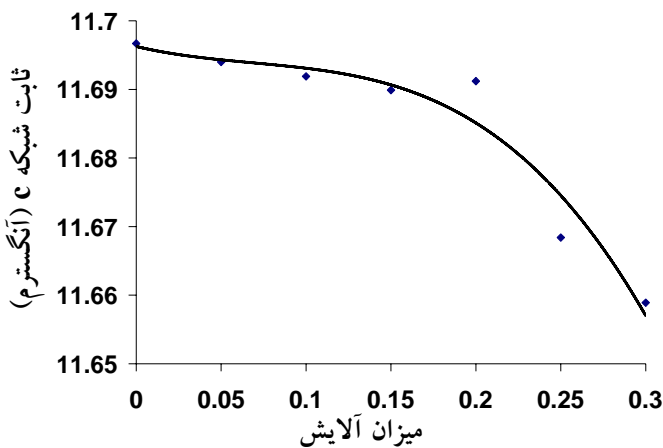
### روش آزمایش

نمونه‌های  $GdBa_2Cu_{3-x}Cr_xO_{7-\delta}$  به ازای آلایشهای  $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$  به روش استاندارد حالت جامد ساخته شدند. در ابتدا پودرهای  $Gd_2O_3, BaCO_3, CuO, Cr_2O_3$  با خلوص ۹۹٫۹ با ترکیب جرمی مناسب با یکدیگر مخلوط شده و به مدت ۱-۲ ساعت ساییده شدند تا در ریزترین اندازه ممکن با هم مخلوط شده و همگن شوند سپس در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  برای مدت ۲۴ ساعت تکلیس شدند و برای رسیدن به کیفیت مطلوب تر مراحل ساییش و تکلیس دوباره تکرار شدند. پودرهای بدست آمده تحت فشار  $10 \text{ ton/cm}^2$  بصورت قرص پرس شدند و در دمای  $930^{\circ}\text{C}$  بمدت ۳۶ ساعت تحت شارش اکسیژن کلوخه‌سازی شدند. سپس با آهنگ  $10^{\circ}\text{C/min}$  دمای کوره تا دمای اتاق پایین آمده و برای جذب اکسیژن، در دماهای  $650^{\circ}\text{C}$  و  $550$  و  $450$  هر یک بمدت ۱ ساعت، نمونه‌ها تحت شارش اکسیژن نگه داشته شدند. طیف اشعه X نمونه‌های ساخته شده

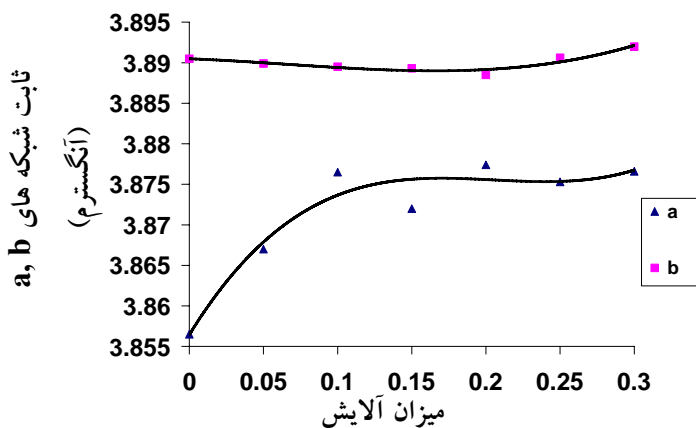
اختلاف دارند و گذار فاز اورتوگونال به تراگونال مشاهده نشده و ماده همچنان در فاز اورتوگونال قرار دارد.



شکل ۴: طیف اشعه X تجربی و محاسباتی و اختلاف آنها برای نمونه Gd123.



شکل ۵: تغییر اندازه ثابت شبکه c با آلیش Cr بجای Cu (منحنی تنها برای راهنمایی چشم ترسیم شده است).



شکل ۶: تغییرات ثابت‌های شبکه a, b با آلیش Cr (منحنی تنها برای راهنمایی چشم ترسیم شده است).

میزان آلیش	دمای شروع گذار	دمای گذار	پهنای گذار
۰	۹۲.۳۱	۹۰.۰۹	۳.۹۹
۰.۰۵	۶۲.۳۲	۵۶.۸۱	۷.۷۷
۰.۱	۶۵.۱۱	۵۸.۹۵	۷.۸۱
۰.۱۵	۵۴.۹۸	۴۶.۳۶	۱۱.۴۴
۰.۲	۴۷.۹۹	۳۵.۳۴	۳۷.۰۱
۰.۲۵	۴۶.۹۸	نامعلوم	نامعلوم
۰.۳	۴۱.۵۸	نامعلوم	نامعلوم

جدول ۱: دمای شروع گذار که دمای نقطه شروع افت شدید مقاومت است و دمای گذار که در آن دما، مقاومت به نصف مقدار آن در نقطه شروع گذار می‌رسد و پهنای گذار که اختلاف دما در ۱۰٪ و ۹۰٪ مقدار مقاومت در نقطه شروع است بر حسب میزان Cr آلییده.

برای بررسی تشکیل فاز ۱۲۳ طیف اشعه X گرفته شده و با استفاده از نرم‌افزار ظریف سازی ریتولد، طیف محاسباتی نیز بدست آمده است. این نرم‌افزار برای یافتن ثابت‌های شبکه، طیف محاسباتی را با طیف تجربی مقایسه کرده و با تغییر ثابت‌های شبکه اولیه، اختلاف این دو طیف را کم می‌کند تا اینکه با رسانیدن این اختلاف به میزان تعیین شده، ثابت‌های شبکه محاسبه شده با دقت اختلاف دو طیف تجربی و محاسباتی، همان ثابت شبکه‌های مواد ما خواهند بود. نمونه‌ای از طیف محاسباتی و تجربی و اختلاف آنها در شکل ۴ آمده است. همانطور که از شکل ۴ پیداست، قله‌های مشخصه فاز ۱۲۳ همانند قله‌های ۳۳، ۳۹-۴۰ و ۴۷ و ۵۸ درجه به‌وضوح وجود دارند که موید ساختار ۱۲۳ هستند، همچنین شکافتگی قله‌های ۴۷ درجه، نشان‌دهنده اختلاف ثابت‌های شبکه a, b است که نشان از تشکیل فاز اورتوگونال دارد. پس از ظریف سازی داده‌ها به روش ریتولد برای نمونه‌های مختلف، مقادیر ثابت شبکه آنها همانطور که در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده، بدست آمده است. این داده‌ها برای ثابت شبکه c (شکل ۵)، یک روند نزولی را نشان می‌دهند یا به عبارت دیگر افزایش میزان Cr، موجب انقباض ساختار در راستای c شده است.

ثابت شبکه b همانطور که شکل ۶ نشان می‌دهد تغییر نکرده است ولی a یک روند صعودی از خود نشان می‌دهد؛ ولی تا آلیش ۰.۳ که ما جانشینی را ادامه داده‌ایم هنوز ثابت‌های شبکه a, b با هم

که دارند توزیع الکترونی صفحه را به خود متمایل کرده و از این طریق در آن حفره بوجود می‌آورند. به همین دلیل مکان این اکسیژنهای O4، یا به عبارتی طول پیوند Cu-I-O4 در میزان حاملین بوجود آمده بشدت تاثیر می‌گذارد. [۳، ۴] ولی چون سطح مقطع اتمهای اکسیژن در پراکنده کردن اشعه X بسیار کوچک است، نمی‌توان از داده‌های اشعه X برای تعیین مکان اکسیژن‌ها استفاده کرد و پراش نوترون یا آنالیزهای دیگری برای این منظور نیاز است.

عامل دیگری که برای بررسی میزان حاملین باید مورد توجه قرارگیرد، میزان اکسیژن زنجیره است. که به احتمال زیاد توجیه کننده این تاثیر شدید است. Cr برای افزایش عدد هم‌آرایی خود نسبت به Cu، برای رسیدن به پایداری بیشتر، اکسیژنهای بیشتری را به خود جذب کرده و باعث کاهش تولید حفره‌های سیستم می‌شود، که می‌توان گفت اثری شبیه به کمبود اکسیژن دارد که اثر شدیدی در افت دمای گذار ابررسانایی دارد [۱].

### نتیجه‌گیری

جانشینی Cr به جای Cu موجب افت شدیدی در دمای گذار ماده شده است و چون ثابت شبکه‌های a, b تغییر چندانی نکرده‌اند، با توجه به آرایش +۳ پایدار یون کروم و تاثیر شدیدی که اکسیژن می‌تواند بر دمای گذار داشته باشد، به احتمال زیاد این تاثیرات ناشی از تغییر میزان اکسیژن موثر در تزریق حاملین نمونه هستند.

### سپاسگزاری

از خانم محبوبه میرزاده و آقای خسروآبادی برای کمک‌ها و راهنمایی‌هایشان در طول انجام پروژه سپاسگزاریم.

### مرجع‌ها

- [۱] D. M. Ginsberg; "Physical properties of high temperature superconductors"; Vol II.
- [۲] J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, W. R. McKinnon, and G. W. Hull, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 8393.
- [۳] J.K. Burdett, *Physica C* **191** (1992) 282.
- [۴] P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, F. J. Rotella and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 5932.
- [۵] Hajime Shimizu, Tadasu Kiyama and Juichiro Arai, *Physica C* **196** (1992) 329.

نتایج اندازه‌گیریهای مقاومت بر حسب دما نشان دهنده افت شدید خواص ابررسانایی با آرایش Cr بجای Cu هستند. تعیین محل جانشینی Cr با استفاده از ظرفیت سازی ریتولد امکان‌پذیر نبود، چون در طیف محاسباتی حتی با جانشین کردن کامل Cr بجای Cu تنها در شدت قله‌ها تغییراتی مشاهده شد که این اختلاف شدت بدست آمده بسیار کوچک و به سختی قابل بررسی بود، که استفاده از این روش را برای تعیین محل جانشینی Cr نادرست می‌نمایاند.

عنصر Cr دارای ظرفیت‌های مختلفی است اما معمولا در شرایط عادی با ظرفیت پایدار +۳ در ترکیبات خود شرکت می‌کند و برای ساخت نمونه‌ها هم از پودر Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> که Cr آن ۳ ظرفیتی است، استفاده شده است.

حال با این توصیف اگر Cr با ظرفیت ۳ در ترکیب شرکت کند، بدلیل تفاوت ظرفیت با مس صفحه، با احتمال خیلی کمی می‌تواند وارد جایگاه‌های Cu در صفحه شود. چون در زنجیره می‌تواند با جذب اکسیژن و برقراری پیوندهای بیشتر، به ظرفیت +۳ برسد در حالیکه در صفحه امکان برقراری پیوندهای اضافی وجود ندارد، پس با این تصویر، احتمال جانشینی در زنجیره بیشتر است.

کروم Cr، اگر در صفحه قرارنگیرد، دیگر شاهد مختل شدن نوارهای انرژی و تاثیر شدید بر حالت سیستم نخواهیم بود و از طرفی ممان مغناطیسی کوچک Cr در مقایسه با عناصری مانند Fe Co, [۵] نمی‌تواند همانند آنها با سازوکار شکست جفت مغناطیسی چنین تخریبی در ابررسانایی ماده ایجاد کند؛ مخصوصا اینکه اگر در زنجیره باشد، همین فاصله از صفحه نیز در افت شدت برهمکنش مغناطیسی آن با جفت‌ها تاثیر خواهد گذاشت.

پس با فرض جانشینی در زنجیره، Cr نمی‌تواند با اختلال مستقیم در تابع حالت ابررسانایی، در تخریب آن نقش داشته باشد.

سازوکار دیگری که Cr می‌تواند از آن طریق به صورت غیر مستقیم بر ابررسانایی ماده تاثیر گذارد، ایجاد تغییر در میزان حاملین در این سیستم است.

حفره‌ها در صفحات CuO<sub>2</sub>، توسط اکسیژنهای زنجیره و از طریق اکسیژنهایی O4، که بین صفحات و زنجیره قراردارند، شکل ۱، در سیستم بوجود می‌آیند، که اکسیژن‌ها به‌خاطر الکترونگاتیوی زیادی