

## بررسی آرایش پتاسیم در نمونه ابررسانا ( $YBa_{2-x}K_xCu_3O_{6+y}$ ) توسط آنالیز الگوهای پراش اشعه x

بهرام خوشنویسان<sup>۱</sup> و م فرید<sup>۲</sup>

۱. گروه فیزیک دانشگاه کاشان

۲. گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران اهواز

پست الکترونیکی: [b.khosh@kashanu.ac.ir](mailto:b.khosh@kashanu.ac.ir)

### چکیده

نمایه های پراش XRD از نمونه پودری ابررسانای  $YBa_{2-x}K_xCu_3O_{7-y}$  ( $0 < y, x < 1$ ) با استفاده از نرم افزار GSAS به روش ریتولد پالایش و برازش شده است. افزایش مقدار پتاسیم، x، در فرآیند جانشینی آن به جای باریم از طرفی باعث رشد قله های جدید (به خاطر افزایش ناخالصیها) در الگوی پراش شده و از طرف دیگر باعث تغییر محتوای اکسیژن در نمونه می شود و همچنین مکان نسبی صفحات Ba(K) در راستای عمود بر صفحات پایه ای (راستای c) کاهش می یابد. این تغییرات بیانگر انتقال فاز ساختاری از ارتورمبیک (فاز منظم) به تتراگونال (فاز نامنظم) بوده که این گذار به کندی صورت می گیرد. از نکات برجسته این است که حتی در نمونه هایی که فاز غالب ساختاری تتراگونال است نیز ابررسانایی دیده می شود.

واژه های کلیدی: ابررسانایی، انتقال فاز ساختاری، پالایش ریتولد

### ۱. مقدمه

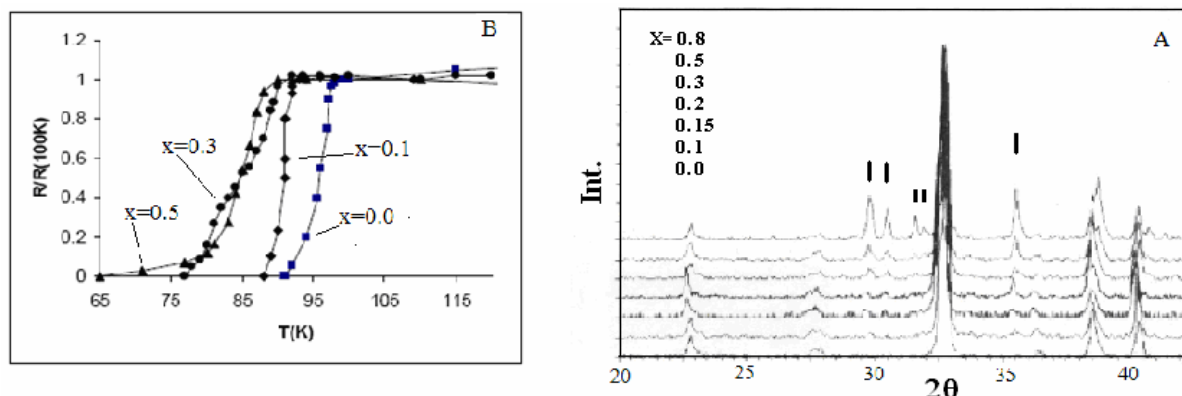
به عنوان بهترین عنصر جایگزین به جای باریم در  $YBa_2Cu_3O_7$  (فاز ساختاری ارتورمبیک) معرفی می کند. این جانشینی توسط گروه های دیگری نیز انجام شده است [۳ و ۴] و تأثیراتی ناشی از آن بر مقدار  $T_C$  در نمونه ها گزارش شده است [۵ و ۶]، اگرچه که این نتایج در توافق عمومی نمی باشد. در این کار نمایه های پراش XRD که مربوط به جانشینی پتاسیم در YBCO بوده (منبع  $K_2CO_3$ ) به روش ریتولد بررسی شده است.

### ۲. روش کار

شدت XRD از نمونه پودری  $YBa_{2-x}K_xCu_3O_{6+y}$  تهیه شده به ازای مقادیر مختلف پتاسیم، x، در دمای اتاق اندازه گیری شده اند (شکل ۱). نمودارهای حاصل از پالایش بروش ریتولد

ابررسانای دمای بالا YBCO ( $T_c = 92K$ ) شامل زنجیره های Cu-O (که به عنوان مخازن بار عمل می کنند) و صفحات Cu-O<sub>2</sub> است که با لایه هایی از اتم های Ba و Y مجزا شده اند. حامل های بار با افزایش آرایش اکسیژن در صفحات ابررسانای Cu-O<sub>2</sub> افزایش یافته و در آرایش کاتیون معمولاً یک عنصر تک یا دو ظرفیتی جایگزین عنصر دو یا سه ظرفیتی می شود.

جایگزینی Ca و Sr به جای Ba نشان داده که جانشینی کامل امکان پذیر نیست [۱ و ۲] و در این ترکیب به دلیل جایگاه های متفاوت که برای اتم Cu وجود دارد جایگزینی عناصری مانند Co، Ga و مانند آنها اثرات متفاوت روی ابررسانایی دارد و نزدیکی شعاع یونی پتاسیم ( $1.33 \text{ \AA}$ ) به باریم ( $1.35 \text{ \AA}$ ) آن را



شکل ۱ (A). نمایه‌های XRD به ازای مقادیر متفاوت آرایش پتاسیم. (B) تغییرات دمای بحرانی ابر رسانایی به ازای آرایشهای مختلف [۷]. قله‌های مربوط به ناخالصی با نشانه‌هایی در بالا معین شده‌اند.

ارتفاع قله در داده اثر گذاشته و حتی برای مراتب تکرار بالاتر پالایش نیز مدلها با داده‌ها تطابق پیدا نمی‌کنند. این موضوع در مورد سایر الگوهای پراش نیز صادق است و با افزایش مقدار پتاسیم قله‌های ناخالصی افزایش می‌یابند. اما نکته مهم این است که خارج کردن پیکهای اضافی مربوط به ناخالصی و وارد نمودن فاز تتراگونال به عنوان یک فاز فرضی در تمام پالایشهای انجام شده باعث بهبود برازش نمایه مدل و داده می‌گردد زیرا ناخالصیها باعث تثبیت هر چه بیشتر فاز تتراگونال در انتقال فاز ساختاری در مقابل فاز ارتورمبیک می‌شود [۸].

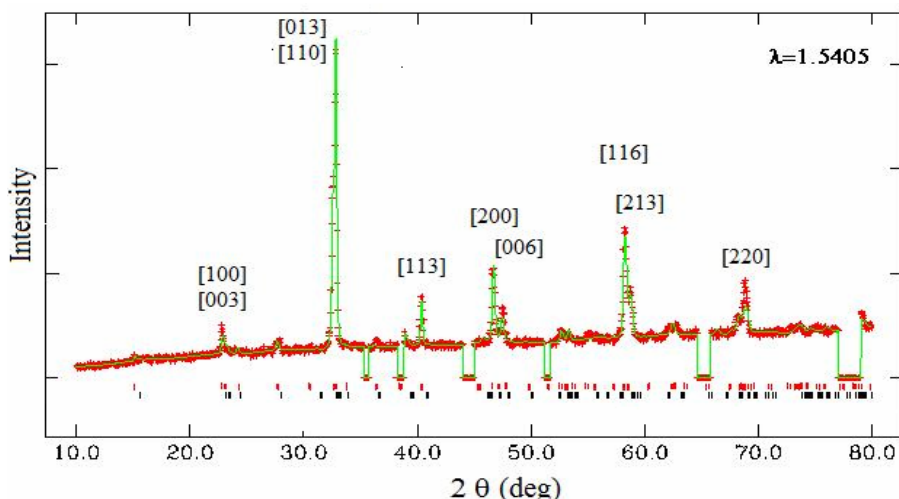
### ۳. نتیجه‌گیری

قله‌هایی در نمونه مشاهده می‌شود که متعلق به کربنات پتاسیم و فاز عایق است و با افزایش مقدار ناخالصی تعداد آنها رو به افزایش است. حضور این قله‌ها حتی در نمونه  $X \approx 0$  مشهود است یعنی این نمونه کاملاً خالص نبوده و همین موضوع روی نتایج به دست آمده اثر می‌گذارد بطوری که نمونه  $X \approx 0.08$  دیگر ابر رسانی نشان نداده و تاثیر ناخالصیهای آن در الگوی پراش، نتایج ناشی از پالایش مربوطه را غیر قابل استناد می‌سازد و به همین دلیل نتایج پالایش مربوط به  $X \approx 0.08$  در اینجا گزارش نمی‌شود.

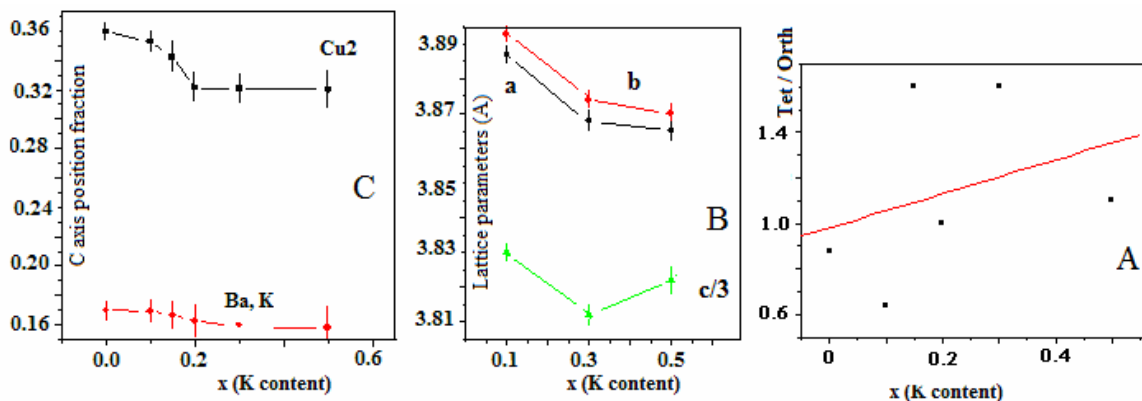
با افزایش مقدار آرایش K تا میزان  $X \approx 0.05$  (که دمای گذار  $T_c$  برای آنها گزارش شده است (شکل ۱) نسبت درصد فازی

برهر الگوی پراش از قسمتهای مختلفی تشکیل شده است که عبارتند از (شکل ۲): نمودار خام حاصل از داده‌های پراش که به صورت علائم "+" ناپیوسته می‌باشد و نمودار حاصل از مدلی که از روی داده‌های ساختارشناسی ساخته می‌شود به صورت خط پیوسته بوده که ایندو بر هم انطباق داده می‌شوند. در زیر این دو نمودار دو سری نشانه‌های منقطع به صورت "□" دیده می‌شود که نشانه بالایی نشانگر مکان قله‌های مربوط به مدل فاز ارتورمبیک و نشانه پایین مربوط به قله‌های مدل فاز تتراگونال است.

شکل (۲) الگوی پراش برای نمونه  $X \approx 0$  را نشان می‌دهد. میزان فراوانی پتاسیم در نمونه اگرچه در اندازه‌گیریهای مستقیم بسیار ناچیز است اما به دلیل باقی ماندن مقدار قابل توجهی از ترکیبات اولیه مانند کربنات پتاسیم و یا تشکیل ترکیبات اضافی ناخواسته (مانند فاز عایق  $Y_2BaCuO_3$ ) در مرحله تهیه نمونه‌ها، متوجه می‌شویم که در الگوی پراش فوق میان بعضی از قله‌ها در داده با مدل تطابق وجود ندارد. این قله‌ها، مربوط به کربنات پتاسیم و ناخالصیهای دیگر مربوط به فاز عایق در نمونه است که با افزایش آرایش رشد می‌کنند [۷]. به منظور انجام پالایش ریتولد مناسب حتی المقدور باید این قله‌ها از الگوهای پراش حذف گردند اما برخی از آنها چنان با قله‌های اصلی ترکیب شده‌اند که حذف آنها امکان‌پذیر نیست و وجود نشانه در زیر آنها ناشی از این امر می‌شود لذا وجودشان بر روی



شکل ۲. الگوی پراش برای نمونه بدون جانشینی پتاسیم ( $X \approx 0$ ). قله‌های ناخالصی حذف شده‌اند (برای توضیح بیشتر به متن مراجعه شود) قله‌های اصلی نمونه نمایه‌گذاری شده‌اند.



شکل ۳ (A). نمودار درصد فازی (Tet/Orth) برحسب آلایندگی پتاسیم، خط پیوسته بیانگر روند متوسط افزایشی است. (B) تغییرات ثابتهای شبکه  $a$ ,  $b$ ,  $c/3$  بر حسب آلایندگی پتاسیم. (C) مکان نسبی اتمهای سنگین با آلایشهای متفارت پتاسیم.

(شکل ۳- B). همچنین مکان نسبی صفحات  $\text{Ba (K)}$  در راستای عمود بر صفحات پایه ایی ( $c$ ) کاهش یافته است و این نشان می‌دهد که صفحات  $\text{Cu-O}_2$  به صفحات شامل زنجیره‌های  $\text{Cu-O}$  نزدیک می‌شوند (شکل ۳- C).

در بررسیهای قبلی به روش تیتراسیون، غلظت اکسیژن با افزایش مقدار ناخالصی کاهش می‌یابد [۷] که این با نتایج حاصل از داده‌های پالایش ریتولد برای همان نمونه‌ها، متفاوت است و پالایشها روند مشخصی را برای اندازه‌گیری غلظت اکسیژن نشان نمی‌دهند که البته به دلیل حساسیت نسبتاً کم XRD به عنصر سبک اکسیژن، نتایج روش تیتراسیون قابل

تتراگونال به ارتورومبیک (Tet/Orth) یک روند متوسط افزایشی را نشان می‌دهد (شکل ۳- A).

دلیل آن این است که با زیاد شدن مقدار پتاسیم که در ساختار YBCO همانند ناخالصی در جایگاه باریم می‌نشینند باعث افزایش یک میدان کرنشی در نمونه می‌گردد که آن هم بنوبه خود روند نظم‌یابی اتمهای اکسیژن را مختل می‌نماید و در نتیجه‌گذار به فاز تتراگونال تسهیل می‌گردد [۸] و حتی در مواردی کاهش میزان اکسیژن در نمونه گزارش شده است [۱].

با افزایش مقدار پتاسیم پارامترهای شبکه  $a$  و  $b$  کاهش یافته اما پارامتر شبکه  $c/3$  در مجموع دارای تغییرات ناچیزی است

اعتمادتر است.

### سپاسگزاری

با تشکر از آقای دکتر فرید و همکاران از گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران که نمایه‌های پراش XRD مربوط به جانیشینی پتاسیم در YBCO، را اندازه‌گیری کردند.

در نهایت می‌توان گفت که دلیل گذار آهسته تترگونال به ارتورومبیک و کاهش دمای ابرسانایی (شکل ۱)، وجود پتاسیم (به عنوان ناخالصی جایگزین باریم) می‌باشد.

### مراجع

1. P S Mukherjee, A Simon, M S Sarma, A D Damodaran; *Solid State Communic.* **81**(1992) 253.
2. I Felner, M Kowitt, Y Lehavi; *Physica C* **898** (1988) 135.
3. I Felner & B Barbara; *Solid State Communic.* **66** (1988) 205.
4. م. اخوان، ز. یمنی، پیشرفتهای ابرسانایی دمای بالا، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، جلد ۱ (۱۳۸۱).
5. T Beals, J S Thorp, A S Al-Hawery; *J. Mater; Sci. Lett.* **11**(1992) 192.
6. Y Khan, *J Mater; Sci. Lett.* **7** (1988) 53.
7. M Farbod, M Zargar shoushtari; *Iranian J. Physics Research* **6**(2006) 32.
8. K R Locherer, S A Hayward, P J Hirst, J Ghrosch, M Yeadon, J S Abell, E K H Salje; *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (1996) 354.