

## مدهای فونونی در ترکیب ابررسانای $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-d}$

شیرین مظفری و محمد اخوان

آزمایشگاه تحقیقاتی مغناطیس (MRL)، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، خیابان آزادی، تهران

### چکیده

تشکیل فاز و تغییر در فرکانسهای فونونی رامان فعال ترکیب ابررسانای دمای بالای GdBCO که با Ce آلیش یافته است، توسط طیف پراکندگی اشعه X و طیف نگاری رامان بررسی می‌شود. افزایش آلیش موجب می‌شود که فازهای ثانویه‌ای چون  $CeBaO_3$  در نمونه تشکیل شوند و دمای گذار ابررسانایی را کاهش دهند. حضور این فازها هم در طیف پراش اشعه X و هم در طیف رامان قابل مشاهده است. علاوه براین، مطالعه طیفهای رامان نشان می‌دهد که جانشانی Ce در ترکیب GdBCO در مقدار کم آلیش صورت می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: مدهای فونونی،  $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-d}$ ، آلیش Ce

### ۱. مقدمه

ساختار، فازهای ناخالصی و حتی سازوکار ابررسانایی در این مواد به دست آورد. زیرا طیف‌نگاری رامان ابزار بسیار مناسبی برای بررسی برانگیختگیهای کم انرژی در این مواد است [۳]. آزمایشهای دقیق طیف نگاری در سالهای اخیر نشان می‌دهد که برهمکنش الکترون- فونون یک نقش کلیدی را در تشکیل حالت ابررسانایی در ترکیبات اکسید مسی بازی می‌کند [۴ و ۵]. به همین دلیل محاسبات و آزمایشهای فراوانی در سالهای اخیر در این زمینه انجام شده است. اگرچه هنوز مسائل مختلفی تا روشن شدن نقش دقیق فونونها و تعیین سازوکار فونونی در تشکیل حالت ابررسانایی در این مواد باقی مانده است.

بررسی بستگی دمایی و آلیشی فرکانسهای فونونی، حاوی اطلاعات مفیدی در تعیین درجه نسبی جفت شدگی الکترون- فونون در مدهای مختلف فونونی است. یکی از داده‌های اساسی در این ارتباط که برای این مطالعات مورد نیاز است، تعیین درست و دقیق ویژه مقادیر و ویژه توابع فونونی و تغییر

پس از کشف ابررسانایی دمای بالا تا به حال، تلاشهای زیادی برای بردن به سازوکار ابررسانایی و رسیدن به یک نظریه جهان شمول در این مواد صورت گرفته است. یکی از روشهایی که در این راستا بسیار مفید بوده است، جانشینی عناصر خاکی نادر در مکان R (عنصر خاکی نادر) بوده است. در بین جایگزینیهای ممکن در ساختار ابررساناهای  $123$ ، جایگزینی  $Pr$ ،  $Tb$ ،  $Ce$  به صورت استثنای در میان سایر جایگزینیها مطرح هستند. زیرا این جایگزینیها دمای گذار ابررسانایی را به شدت کاهش می‌دهند [۱ و ۲]. علی‌رغم بررسیهای تئوری و تجربی فراوانی که در این زمینه انجام گرفته است، علل اثر تخریبی این جایگزینیها بر روی حالت ابررسانا به درستی درک نشده است. از جمله این مطالعات، بررسی طیفهای فونونی آنها به کمک طیف‌نگاری رامان و مادون قرمز بوده است. به کمک این طیف‌نگاریها می‌توان اطلاعات ارزشمندی در زمینه

$Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-d}$  را نشان می‌دهد.

مقایسه نقشهای پراش با مراجع مختلف، نشان می‌دهد که قله‌های مشخصه فاز ۱۲۳ (که مسئول ایجاد حالت ابررسانایی است)، در تمام نمونه‌ها دیده می‌شوند. علیرغم اختلاف زاویه‌ای کم قله‌های مربوط به فاز اورتورومبیک که با اندیسهای میلر (۲۰۰) و (۰۲۰) مشخص شده‌اند، شکافتگی آنها در زاویه  $2\theta = 55^\circ$  نشان دهنده حضور فاز اورتورومبیک در نمونه‌های با آلایش  $x=0$  و  $x=0/1$  است. شدت قله‌های مربوط به فاز ابررسانای  $Gd_{123}$ ، با افزایش آلایش به تدریج کاهش می‌یابد. این امر به خوبی با نزول شدت قله (۱۰۳) که تعیین کننده فاز  $GdBCO$  است، مشخص می‌شود. با آلایش  $x=0/3$  فازهای  $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-d}$  به میزان  $0/5$  و  $x=0/3$  فازهای جدیدی که عمدتاً فاز  $CeBaO_3$  و  $BaCuO_2$  هستند، شکل می‌گیرد. قله فاز  $CeBaO_3$  در زاویه  $2\theta = 33 / 32^\circ$  دیده می‌شود. این قله در آلایش  $x=0/3$  تشکیل شده و با افزایش آلایش به مقدار  $x=0/5$ ، شدت آن رشد چشم‌گیری یافته است.  $CeBaO_3$ ، ساختار پروسکایتی عایق دارد که تشکیل شدن آن از ایجاد پدیده ابررسانایی جلوگیری می‌کند. همان‌طور که در مرجع [۶] نشان داده شده است، با افزایش آلایش  $Ce$ ، دمای گذار ابررسانایی نیز به تدریج کاهش می‌یابد. موقعیت اتمها در سلول واحد  $GdBCO$  در شکل ۲ نشان داده شده است.

بررسی اصلی ما بر روی ۵ فونون  $A_g$  رامان فعال با فرکانسهای تقریبی  $151, 331, 441, 509, 125 \text{ cm}^{-1}$  که فونونهای معروف ساختار  $GdBCO$  هستند [۷]، می‌باشد. حرکت اتمها در مد  $A$  به صورت یک بعدی و در راستای محور  $c$  بلوری انجام می‌شود. در این مد نوسانات اتمها تحت دوران  $90^\circ$  حول محور  $z$  متقارن است. اندیس  $g$  مشخص می‌کند که این نوسانات نسبت به انعکاس نیز متقارن هستند. کم فرکانس‌ترین ارتعاش مربوط به سنگین‌ترین اتم یعنی  $Ba$  است. فرکانس بعدی مربوط به اتمهای  $Cu(2)$  است ( $151 \text{ cm}^{-1}$ ). سه مد باقیمانده بعدی مربوط به ارتعاشات اکسیژنهای  $O(2)$ ،  $O(3)$  و  $O(4)$  است. در یکی از این مدها، اکسیژنهای  $O(2)$  و  $O(3)$  در یک جهت و در دیگری، اکسیژنها در جهت مخالف هم، نوسان

نوارهای انرژی الکترونی با تغییر مکان یونها است [۱].

در این پژوهش تغییرات در طیف فونونی ترکیب ابررسانای دمای بالای  $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-d}$  در آلایش‌های مختلف  $Ce$  بررسی می‌شود. این ترکیب به روش استاندارد واکنش حالت جامد ساخته شده است و مورد مشخصه یابی توسط طیف XRD قرار گرفته است. سپس تاثیر مقدار این ناخالصی در تغییر مدهای فونونی با استفاده از طیف نگاری رامان بررسی شده است.

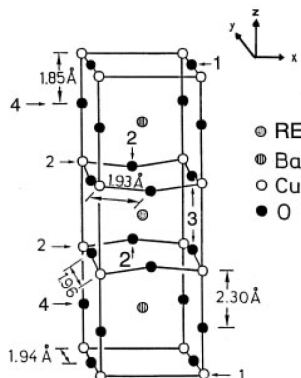
## ۲. جزئیات تجربی

تمام نمونه‌ها به روش واکنش حالت جامد ساخته شده‌اند. برای این منظور از پودرهای  $Gd_2O_3$  و  $CeO_2$  و  $BaCO_3$  و  $CuO$  با درجه خلوص بالا ۹۹/۹% استفاده شده است. مقدار استفاده شده از هر پودر در یک ترکیب مشخص از استوکیومتری نمونه مورد نظر و جرم مولکولی آنها تعیین می‌شود. مخلوط به دست آمده در دو مرحله تکلیس می‌شود. دما و زمان تکلیس در این مطالعه به ترتیب  $850^\circ C$  و ۲۴ ساعت تعیین شده است که افزایش دما به صورت یک برنامه مشخص پله‌ای انجام می‌شود. پس از طی مرحله تکلیس مخلوط به دست آمده به صورت قرص آماده می‌شود. قرص‌های ساخته شده به ابعاد تقریبی  $10 \text{ mm}$  و ضخامت  $1 \text{ mm}$  هستند. این قرصها تحت برنامه خاص دمایی تا  $930^\circ C$  در کوره کلوخه‌سازی می‌شوند.

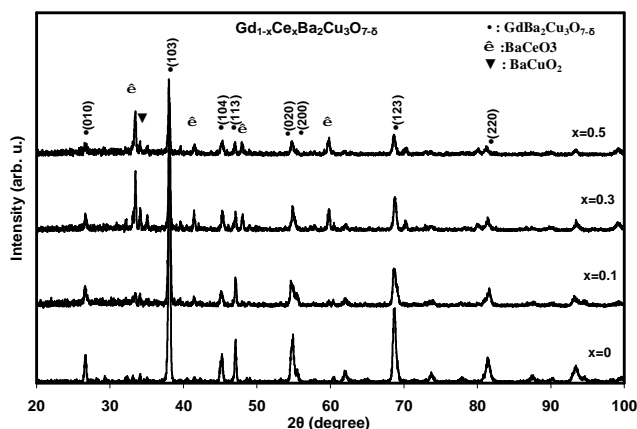
برای اطمینان از تشکیل فاز مورد نظر از طیف پراش اشعه X استفاده شد. این طیفها از تابش چشمه  $Co$  (کبالت) با طول موج  $\lambda = 1/7887 \text{ \AA}$  تهیه شده است. به منظور بررسی مدهای فونونی از نمونه‌های ساخته شده، طیف رامان گرفته شد. طیف‌سنج مورد استفاده از نوع طیف‌سنج پس‌پراکندگی است. این دستگاه مجهز به نور لیزر  $NdYAG$  است، که دارای طول موجی برابر  $532 \text{ nm}$  است. این طیفها در محدوده  $200 \text{ cm}^{-1}$  تا  $700 \text{ cm}^{-1}$  است، که اکثر فونونهای رامان فعال در ترکیبات ابررسانای دمای بالا در این بازه قابل مشاهده‌اند.

## ۳. نتایج و بحث

شکل ۱ نقش پراش XRD برای نمونه



شکل ۲. ساختار سلول واحد GdBCO [۳].

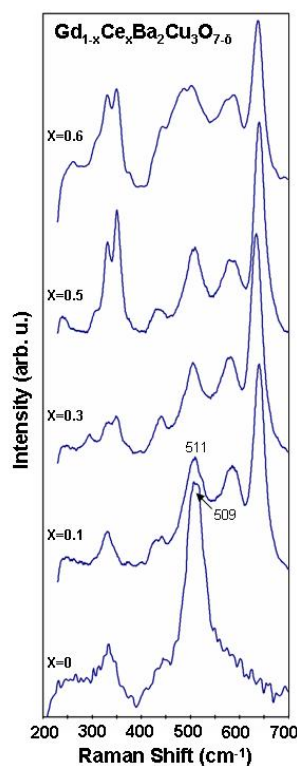
شکل ۱. نقش پراش پرتوی X برای نمونه  $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-d}$ .

نوسانات باریم در  $125 \text{ cm}^{-1}$  و مد مربوط به نوسانات اتم مس صفحات،  $Cu(2)$ ، در  $151 \text{ cm}^{-1}$  دیده نمی‌شود.

برای نمونه بدون آلیش، GdBCO، قله‌های  $326, 445$  و  $509 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند. مد  $509 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوسانات اتم اکسیژن محوری  $O(4)$  است. قله‌های  $326 \text{ cm}^{-1}$  و  $445 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به نوسانات هم فاز اتمهای اکسیژن  $O(3)-O(2)$  صفحات اکسید مسی، و حرکت غیر هم فاز آنها است.

این سه مد رامان فعال در طیف رامان ترکیب  $Gd_{0.9}Ce_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-d}$  نیز مشاهده می‌شوند. با افزودن 10% سربوم، مدهای رامان فعال فاز ابررسانای  $Gd_{0.9}Ce_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-d}$  جابه جا می‌شوند. مد رامان فعال اتم اکسیژن محوری  $O(4)$  به سمت انرژیهای بالاتر جابه جا می‌شود و در فرکانس  $511 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. این جابه جایی حاکی از جابه جایی در فرکانس دو مد دیگر فاز ابررسانایی، مدهای

$330 \text{ cm}^{-1}$  و  $444 \text{ cm}^{-1}$ ، بسیار اندک است و این دو مد تغییر قابل ملاحظه‌ای نشان نمی‌دهند. تفاوت در طیف رامان این ترکیب و ترکیب  $GdBa_2Cu_3O_{7-d}$ ، کاهش بسیار شدید در شدت مدهای رامان فعال است. علاوه بر این فاز ثانویه  $BaCuO_2$  نیز در طیف رامان  $Gd_{0.9}Ce_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-d}$  تشکیل شده است. دو قله رامان فعال در انرژیهای  $632 \text{ cm}^{-1}$  و  $587 \text{ cm}^{-1}$  حضور این فاز ثانویه را تایید می‌کنند [۸]. فاز

شکل 3. طیف رامان برای نمونه  $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-d}$ .

می‌کنند. این مدها به ترتیب در فرکانسهای  $331 \text{ cm}^{-1}$  و  $441 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند. مد  $509 \text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به نوسانات اکسیژن محوری  $O(4)$  است.

طیف رامان برای نمونه  $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-d}$  در شکل ۳ نشان داده شده است. داده‌های کمتر از  $200 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل محدودیت دقت دستگاه قابل اعتماد نیستند. بنابراین مد مربوط به

مکان Gd جانشین شود. در واقع ناتوانی Ce در تشکیل فاز  $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-d}$  به تشکیل فاز ثانویه  $CeBaO_3$  مربوط است.

#### ۴. نتیجه گیری

بررسی ترکیب  $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-d}$  توسط طیف XRD نشان می‌دهد که، جانشانی Ce به طور کامل صورت نمی‌گیرد. با افزودن این آلایش، فازهای ثانویه  $BaCeO_3$  و  $BaCuO_2$  تشکیل می‌شود. این ناخالصیهای عایق دمای گذار ابرسانی را به شدت کاهش می‌دهند. نتایج طیف نگاری رامان در توافق خوبی با داده‌های حاصل از XRD هستند. تشکیل فازهای ناخالصی در طیفهای رامان نیز تایید شده است. علاوه بر تشکیل فازهای ثانویه فوق، مدهای رامان فعال نیز با افزایش آلایش جابه جا شده‌اند. با افزایش آلایش به میزان ۱۰٪، مد  $509\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به ارتعاشات اتم O(۴) در راستای محور z است، به اندازه  $2\text{ cm}^{-1}$  سخت می‌شود. مطالعه طیفهای رامان نشان می‌دهد که جانشانی Ce در ترکیب GdBCO در آلایشهای کم صورت می‌پذیرد و تضعیف ابرسانی به دلیل قطع ارتباطات دانه‌های ابرسانا به دلیل تشکیل فاز ثانویه  $CeBaO_3$  است.

#### سپاسگزاری

از همکاریهای سحر میر شمسی و سیما مفخم تشکر می‌شود. این پژوهش توسط قطب علمی سیستمهای پیچیده و ماده چگال دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شریف (<http://www.cscm.ir>) حمایت شده است.

ناخالصی  $BaCuO_2$  از جمله فازهای ثانویه‌ای است که همراه با فاز ابرسانا شروع به شکل‌گیری می‌کند. اینگونه فازهای ناخالصی، ترکیبات عایق پروسکایتی می‌باشند و برای آنها سطح مقطع پراکندگی رامان بسیار بزرگتر از فاز ابرسانا است. بنابراین حتی زمانی که مقدار این ناخالصیها در نمونه بسیار جزئی باشد، می‌تواند به علت پر شدت بودن قله هایشان، طیف رامان نمونه‌ها را تحت تاثیر قرار دهند [۷].

مدهای فاز ابرسانی در آلایشهای  $x=0/3$ ،  $x=0/5$  و  $x=0/6$ ، در فرکانسهای مشابه با ترکیب  $Gd_{0/9}Ce_{0/1}Ba_2Cu_3O_{7-d}$  دیده می‌شوند. برای  $x=0/3$  مد رامان فعال ترکیب  $Gd_{0/9}Ce_{0/1}Ba_2Cu_3O_{7-d}$  در بازه  $330\text{ cm}^{-1}$  با دو مد رامان فعال در بازه  $350\text{ cm}^{-1}$  همپوشانی می‌کند. با افزایش آلایش Ce به میزان ۵۰٪، مدهای رامان فعال فاز ابرسانی شروع به پهن شدن می‌کنند. علاوه بر این دو قله جدید رامان فعال در بازه  $330\text{ cm}^{-1}$  و  $361\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند. حضور این مدهای رامان فعال نشان می‌دهند که در این میزان آلایش، فاز ثانویه  $CeBaO_3$  تشکیل شده است [۹]. حضور این فاز حاکی از عدم ورود اتمهای Ce به درون ترکیب ابرسانی GdBCO است.

یافته‌های مربوط به طیف پراش اشعه x نیز، حضور  $CeBaO_3$  و فاز  $BaCuO_2$  را نیز تایید کرده است (شکل ۱). این بدان معنی است که داده‌های حاصل از طیف سنجی رامان و پراش اشعه X در توافق خوبی با یکدیگر هستند.

این نتایج مشخص می‌کند که Ce نمی‌تواند بیشتر از ۱۰٪ ( $x=0/1$ ) وارد ترکیب  $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-d}$  شود و در

#### مراجع

1. M Kall, A P Litvinchuk, P Berastegui, L-G Johansson, L-G Johansson, L Brojesson and M Osada, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 3590.
2. C R Fincher, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 2902.
3. M Cardona, *Physica C* **30** (1999) 317-318.
4. A Lanzara, P V Bogdanov, X J Zhou, S A Keller, D L Feng, E D Lu, T Yoshida and Z X Shen, *Nature* **412** (2001) 510.
5. G H Gweon, T Sasagawa, S Y Zhou, J Graft, H Takagai,
6. S Mofakham, M Mazahari, and M Akhvan, *J Phys.: Cond. Matt.* **20** (2008) 345221.
7. H J Rosen, R M Macfarlane, E M Engler, V Y Lee, and R D Jacowitz, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 2460.
8. H Chang, Y T Ren, Y Y Sun, Y Q Wang, Y Y Xue, C W Chu, *Physica C* **228** (1994) 383.
9. H C Gupta, P Simon, T Pagnier, and G Lucazeau, *J. Raman Spectrosc.* **32** (2001) 331.

D H Lee and A Lanzara, *Nature* **430** (2004) 187.