مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۵، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۸۴

گرما الکتریسته و شواهد جایگزیده شدن حاملها درابررساناهای $Y_{1-2x}Ca_xTh_xBa_2Cu_2O_{7-\delta}$

شعبان رضا قربانی

گروه فیزیک، دانشگاه تربیت معلم سبزوار، صندوق پستی ۳۹۷، سبزوار

(دریافت مقاله: ۸۴/۳/۱۷ ؛ دریافت نسخه‌نهایی: ۸۴/۱۰/۴)

چکیده

ترکیب بس بلورهای $Y_{1-2x}Ca_xTh_xBa_2Cu_2O_{7-\delta}$ با x=۰، ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۰۷۵ به روش استاندارد واکنش حالت جامد ساخته شدند. خواص ترابردی و ابررسانایی آن با اندازه‌گیری گرما الکتریسته $S(x,T)$ به صورت تابعی از دما و تراکم آلایش مطالعه شده است. دمای بحرانی به صورت خطی با افزایش تراکم آلایش کاهش می‌یابد. $S(x,T)$ توسط مدل پدیده شناختی نوار باریک تحلیل گردید. تغییرات T_c و گرما الکتریسته در دمای اتاق $S_{۲۹۰K}$ و نتایج مدل پدیده شناختی نوار باریک حاکی از آن هستند که علت اصلی از بین رفتن ابررسانایی در این آلیاژ خنثی از نظر الکتریکی جایگزیده شدن حاملهای بار (حفره‌ها) است.

واژه‌های کلیدی: ابررسانایی، گرما الکتریسته، جایگزیدگی

۱. مقدمه

گرما الکتریسیته S حساسیت خیلی بالایی به جزئیات مکانیزم ترابردی الکتریکی دارد. بنابراین با مطالعه S می‌توان اطلاعات مفیدی درباره سرشت ترابردی حاملها، توزیع بار و ساختار نواری در ابررساناهای با دمای بحرانی بالا به دست آورد. مطالعات وسیعی جهت آشکارکردن خصوصیات ابررساناهای مختلف مانند $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [۱و۲]، Y-۱۲۳ [۳-۱۰]، مواد پایه Bi [۱۱-۱۴]، ترکیبات پایه Tl و Hg [۱۵-۱۸] با اندازه‌گیری گرما الکتریسیته صورت گرفته است. این اندازه‌گیریها منجر به پیدا کردن نحوه وابستگی گرما الکتریسیته به دما و تراکم حاملهای بار شده است. به عنوان مثال یکی از نتایج مهم این اندازه‌گیریها پیدا کردن رابطه تجربی بین گرما الکتریسیته در دمای اتاق و تراکم حفره‌های p در داخل صفحات CuO_2 است [۱۵]. به علاوه این تحقیقات نشان داده است که گرما الکتریسیته در مواد نیمرسانا یا عایق با تراکم حفرهٔ پایین بزرگ و مثبت بوده و با افزایش p کاهش می‌یابد. از طرف دیگر در مواد فلزی، S کوچک است و رفتار ویژه‌ای برای نمونه‌های آلائیده به صورت بهینه OP (optimally doped) یا کمتر آلائیده شده از مقدار بهینه UD (underdoped) در دماهای بالاتر از دمای بحرانی T_c دارد. در این مواد S ابتدا با افزایش دما افزایش می‌یابد تا به یک مقدار ماکزیمم در دمای T_{max} می‌رسد و سپس تقریباً به صورت خطی تا حداقل دمای اتاق کاهش می‌یابد. S و T_{max} با افزایش تراکم حفره‌ها کاهش می‌یابند. برای نمونه‌های آلائیده شده بیشتر از حد بهینه OD (overdoped) با تراکم حفره زیاد، S منفی است. علاوه بر این گرما الکتریسیته روش بسیار ساده و مناسبی جهت تشخیص سهم زنجیرهای CuO_x و صفحات CuO_2 در خواص ترابردی است [۸- ۱۵].

جانشین کردن آلاینده‌های خنثی از نظر الکتریکی به جای Y در ترکیبات ۱۲۳ می‌تواند جالب باشد. چون باعث می‌شود که تغییرات سهموی T_c با تغییر تمرکز بار فرو نشانده شود و T_c به طور خطی با تمرکز آلایش خنثی کاهش یابد. یک نوع جالب از این آلاینده‌های خنثی CaTh است. ترکیبات $Y_{1-2x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ از نظر الکتریکی خنثی هستند. چون اضافه کردن حفره توسط Ca به وسیله اضافه نمودن الکترون توسط Th جبران می‌شود. مطالعات ساختاری انجام شده توسط پراش به روش پودر اشعه X (XRD) و نوترون (NRD) [۱۹] برای نمونه‌های مشابه نشان داده است که تغییرات ساختاری، پارامترهای شبکه، و طول پیوندهای بین اتمی کوچک است.

در این کار به منظور درک بیشتری از اثر آلاینده‌های خنثی روی خواص ترابردی نمونه‌های $Y_{1-2x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ با $0 \le x \le 0/075$ گرما الکتریسیته به صورت تابعی از دما و مقدار آلایش اندازه‌گیری شده است. از روی تغییرات S_{290K} تراکم حفره‌ها تعیین گردید. داده‌های گرما الکتریسته توسط مدل پدیده شناختی نوار باریک [۲۰] تحلیل شدند. نتایج نشان می‌دهد که تمرکز حفره‌ها با افزایش مقدار آلایش کاهش می‌یابد. چون آلایش از نظر الکتریکی خنثی است بنابراین پیشنهاد می‌شود که حاملهای بار در محل Y(CaTh) جایگزیده می‌گردند.

۲. آزمایش

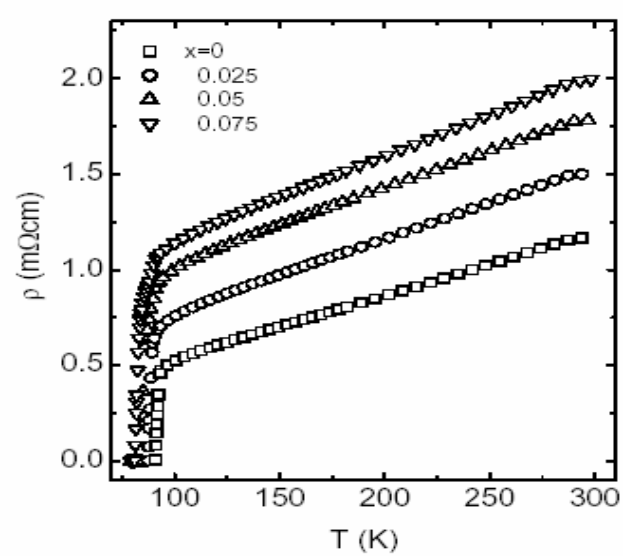
نمونه‌های $Y_{1-2x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ با x=۰، ۰/۰۲۵، ۰/۰۵ ، ۰/۰۷۵ به روش پودر حالت جامد ساخته شدند. جهت ساخت از مواد اولیه Y_2O_3، $BaCO_3$ ، $CaCO_3$، Th_2O_3، CuO با درجه خلوص بالا استفاده شد. پودر مواد اولیه ابتدا با ترازوی دیجیتالی (با دقت ۱/۱۰۰۰۰) وزن و سپس با دقت با هم مخلوط شدند. نمونه‌ها به صورت قرص سه بار به ترتیب در دماهای ۹۰۰، ۹۲۰ و ۹۲۰°C پخت شدند. در بین مراحل پخت قرصها آسیاب می‌شدند. برای بهینه کردن مقدار اکسیژن، نمونه‌ها در حضور اکسیژن به مدت ۳ روز در دمای ۴۶۰°C باز پخت شده و سپس به دمای اتاق فرو نشانده شدند.

پراش به روش پودر اشعه X برای نمونه‌ها انجام گرفت. نتایج XRD نشان داد که تمام نمونه‌ها به جز نمونه x =۰/۰۷۵ که در آن چند تا پیک ناخالصی مشاهده شد، تک فاز و دارای ساختار ۱۲۳ راست گوشه هستند که با نتایج حاصل از XRD و NRD [۱۹] برای نمونه‌های مشابه توافق خوبی دارد.

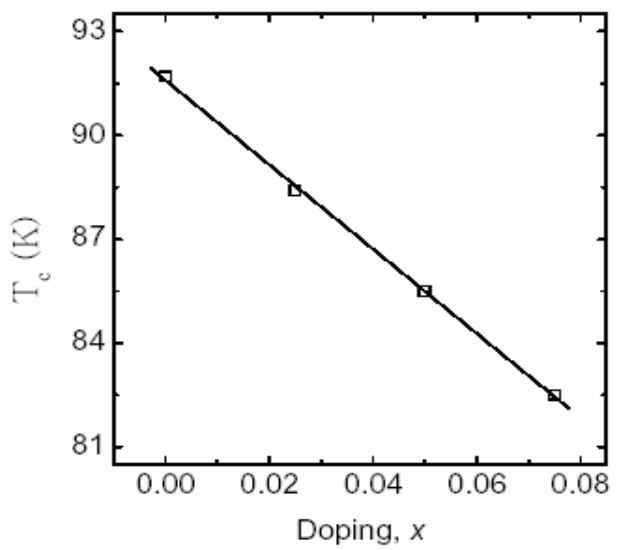
توان گرما الکتریسته با استفاده از یک نگهدارنده نمونه‌ها [۲۱] که توانایی اندازه‌گیری همزمان دو نمونه را داشت صورت گرفت. نمونه‌های میله‌ای شکل بریده شده از قرصهای پخت شده به ابعاد mm^3 ۱۱ × ۲/۴ × ۰/۵ توسط چسب نقره مستقیماً به دو بلوک مسی با دماهای متفاوت متصل شدند. توسط دو تا گرم کنندهٔ روی نگهدارنده یک گرادیان دمایی تناوبی در طول نمونه ایجاد می‌شود. برای تعیین گرما الکتریسته در طی هر پریود اختلاف ولتاژ ΔV به ازای گرادیانهای ΔT متفاوت اندازه‌گیری می‌شود. شیب خط راست برازش شده به داده‌های اختلاف ولتاژ بر حسب تغییرات دما در هر پریود برابر گرما الکتریسته ناشی از نمونه و سیمهای مسی متصل به آن است. با تصحیح سهم سیمهای مسی گرما الکتریسته نمونه‌ها به دست می‌آید (برای اطلاعات بیشتر درباره نحوه اندازه‌گیری گرما الکتریسته به مرجع [۲۱] رجوع شود). توان گرما الکتریسیته برای نمونه‌ها از دماهای کاملاً زیر دمای بحرانی تا دمای اتاق در آزمایشگاه حالت جامد انیستیتو تکنولوژی رویال استکهلم سوئد توسط نویسندهٔ مقاله اندازه‌گیری شده است. برای اندازه‌گیری از یک گرادیان دمای برگشت پذیر کوچک تا ۱/۵K استفاده گردید.

۳. نتایج و بحث

نتایج اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی به صورت تابعی از دما و تراکم آلایش برای نمونه‌های $Y_{1-2x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ در شکل ۱ نشان داده است. همان طور که در شکل دیده می‌شود افزایش تراکم آلایش منجر به افزایش شدیدی در اندازه مقاومت ویژه الکتریکی می‌شود. این تغییرات نشان دهنده ضعیف شدن خاصیت فلزی نمونه‌ها با افزایش تراکم CaTh است. تغییرات مقاومت الکتریکی برحسب دما برای نمونه‌ها به جز نمونه



شکل ۱. تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی به صورت تابعی از دما و تراکم آلایش برای نمونه‌های $Y_{1-2x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.



شکل ۲. دمای بحرانی T_c بر حسب تراکم آلایش. خط توپر نشان می‌دهد که تغییرات T_c به صورت خطی است.

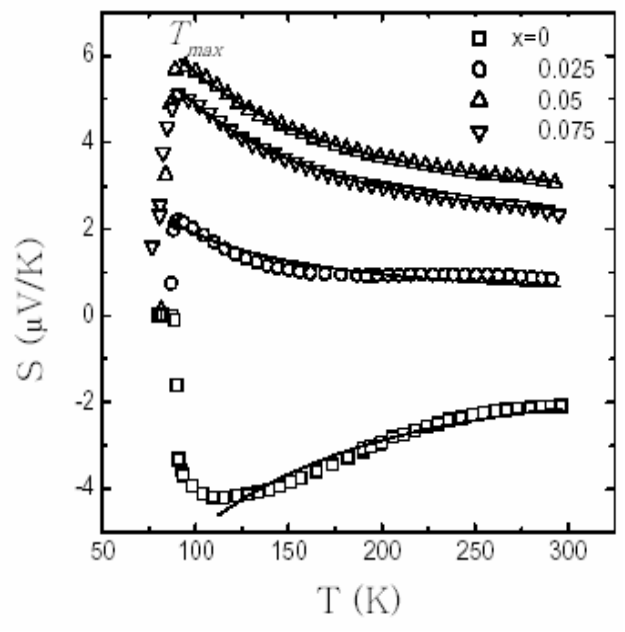
x=۰/۰۷۵ از دمای اتاق تا دمای گذار به صورت خطی بوده و دارای گذار تیزی از حالت عادی به حالت ابررسانایی است ولی در نمونه x=۰/۰۷۵ یک گذار دوپله‌ای مشاهده می‌شود. لذا حداقل یک فاز ناخالصی دیگر در نمونه فوق وجود دارد که در توافق با نتایج XRD و NRD است. این نتایج نشان می‌دهند که حد حلالیت آلایش CaTh در فاز راست گوشه Y-۱۲۳ اندکی کمتر از x=۰/۰۷۵ است.

شکل ۲ دمای بحرانی نمونه‌ها را که از روی مقاومت الکتریکی تعیین شده نشان می‌دهد. تغییرات دمای بحرانی T_c بر حسب تراکم آلایش به صورت خطی است. لذا دراین نمونه‌های آلائیده شده با آلایش خنثی از نظر الکتریکی وابستگی سهموی T_c که در ابررساناهای کوپرات مشاهده شده است [۲۲،۲۳] کاملاً فرو نشانده می‌شود. شکل ۳ وابستگی گرما الکتریسیته S به دما را نشان می‌دهد. S برای نمونه‌های آلائیده شده در تمام محدوده دمایی مثبت است و با افزایش تراکم آلایش به جز نمونه x=۰/۰۷۵ افزایش می‌یابد. با افزایش دما در دمای اندکی بالاتر از T_c، S شدیداً افزایش یافته به یک بیشینه پهنی می‌رسد و سپس در دماهای بالاتر به صورت تقریباً خطی تا دمای اتاق کاهش می‌یابد. اما در نمونه آلائیده نشده S منفی بوده و با افزایش دما به یک کمینه پهنی در دمای اندکی بالای T_c می‌رسد و سپس تا دمای اتاق تقریباً به صورت خطی افزایش می‌یابد. بنابراین نمونه آلائیده نشده در ناحیه OV و نمونه‌های آلائیده شده در ناحیه UD نمودار فاز دمای بحرانی- تراکم حفره (T_c-p) ابررساناهای اکسید قرار دارند.

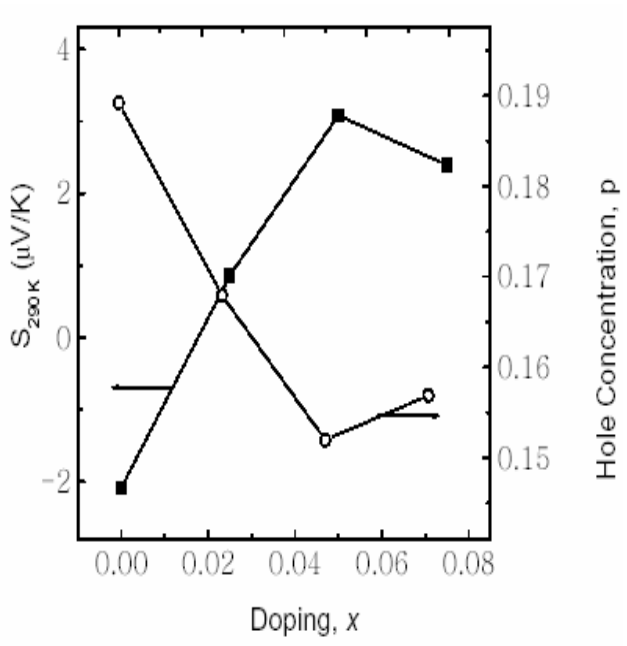
سهم زنجیره‌های CuO_x در گرما الکتریسیته دارای شیب مثبت است در حالی که سهم صفحات CuO_2 معمولاً شیب منفی دارد [۸-۱۰، ۱۵]. نتایج شکل ۳ نشان می‌دهد که حفره‌های داخل صفحات سهم غالب را در نمونه‌های آلائیده دارند در حالی که برای نمونهٔ ناآلائیده زنجیره‌ها دارای سهم عمده‌ای در خواص ترابردی هستند. خطوط توپر در شکل برازش مدل استفاده شده برای تحلیل S است که در زیر شرح داده خواهد شد.

ضریب سیبک، S، با افزایش تراکم آلایش در ابررسانای $Y_{1-2x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ به جز نمونه x=۰/۰۷۵ افزایش می‌یابد. بنابراین تراکم حفره‌ها p در صفحات کاهش می‌یابد که در توافق با افزایش مقاومت الکتریکی است. لذا با توجه به دیاگرام فاز p -T_c این کاهش منجر به کاهش T_c می‌گردد در حالی که آلایش از نظر الکتریکی خنثی بوده و هیچ حاملی به نمونه اضافه نمی‌کند.

وابستگی گرما الکتریسیته در دمای اتاق $S_{۲۹۰\,K}$ بر حسب



شکل ۳. وابستگی گرما الکتریسیته به دما و تراکم آلایش برای نمونه‌های $Y_{1-2x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{y-\delta}$. خطوط توپر برازش داده‌های تجربی به مدل پدیده شناختی نوار باریک [۲۰] هستند.



شکل ٤. گرما الکتریسیته در دمای اتاق، $S_{290,K}$، و تراکم حفره‌ها، p بر حسب تراکم آلایش برای نمونه‌های $Y_{1-2x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{y-\delta}$.

تراکم آلایش در شکل ۴ نشان داده شده است. تراکم حفره‌ها از روی $S_{290,K}$ با استفاده از رابطه تجربی بین گرما الکتریسیته در دمای اتاق و تراکم حفره‌ها p در داخل صفحات CuO_2 [۱۵]محاسبه و به شکل اضافه شده است. در فاز راست گوشه، S با افزایش تراکم آلایش افزایش می‌یابد. لذا بر اساس وابستگی S به تراکم حفره‌ها همان طوری که در مقدمه ذکر شد می‌توان نتیجه گرفت که اضافه نمودن CaTh منجر به کاهش تراکم حاملهای بار و در نتیجه کاهش خاصیت فلزی می‌شود. تغییرات دمای T_{max}، دمایی که در آن S بیشینه است (شکل ۳ را ببینید)، نیز با افزایش آلایش افزایش می‌یابد که ایدهٔ کاهش تراکم حفره‌ها را در نمونه‌های آلائیده تقویت می‌کند. نتایج به دست آمده در توافق خوبی با نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری ضریب هال دراببررساناهای ۱۲۳– Nd آلائیده شده با آلایشهای خنثی CaTh و CaPr است [۲۴].

از مدل پدیده شناختی نوار باریک [۲۰] برای تحلیل داده‌های گرما الکتریسیته و درک کاهش T_c در ابررساناهای آلائیده به طور خنثی استفاده شد که در زیر به طور مختصر شرح داده می‌شود.

۳. ۱. مدل نوار باریک پدیده شناختی

در چارچوب مدل نوار باریک پدیده شناختی [۲۰] فرض می‌شود که انرژی فرمی در محدوده باریکی داخل چگالی حالتها بر حسب انرژی قرار دارد. در این محدوده چگالی حالتها بزرگتر از آنها در خارج از محدوده فوق است. نشان داده شده است که در چارچوب این مدل می‌توان ویژگیهای مهم ترابردی حاملهای بار، مانند تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی $\rho(T)$، گرما الکتریسیته $S(T)$، و ضریب هال $R_H(T)$، بر حسب دما را برای سیستم Y–۱۲۳ توسط پارامترهای یکسانی به صورت کیفی توصیف کرد. این مدل شامل سه پارامتر اصلی است که عبارتند از:

الف: درجه پر کردن نوار به وسیله الکترونها، F، که به صورت نسبت تعداد الکترونها n به تعداد کل حالتهای داخل نوار N تعریف می‌شود.

ب: پهنای موثر نوار W_D در منحنی چگالی حالتها بر حسب انرژی، $D(E)$.

ج: پهنای موثر نوار W_σ در منحنی هدایت الکتریکی بر حسب انرژی، $\sigma(E)$.

جدول ۱. تغییرات پارامترهای مدل پدیده شناختی نوار باریک بر حسب تراکم آلایش در ابررسانای $Y_{1-2x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. پارامتر جایگزیدگی c نیز به جدول اضافه شده است.

$c=W_D/W_\sigma$	W_σ(meV)	W_D(meV)	F	x
۶/۱۵۳	۱۵/۵۴	۹۵/۶۱	۰/۴۹۴	۰
۶/۲۹۲	۱۷/۶۹	۱۱۱/۰۳	۰/۵۰۲	۰/۰۲۵
۶/۳۷۶	۱۹/۸۵	۱۲۶/۵۷	۰/۵۰۷	۰/۰۵
۶/۳۲۱	۲۰/۲۱	۱۲۷/۷۵	۰/۵۰۶	۰/۰۷۵

به دلیل نازک بودن پهنای نوار می‌توان از تقریب مستطیلی برای $D(E)$ و $\sigma(E)$ استفاده نمود. با استفاده از این تقریب وابستگی گرما الکتریسته به دما، $S(T)$، را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$S=-\frac{k_B}{e}\left(\frac{W_\sigma^*}{\sinh W_\sigma^*}\left[z^{-1}+\cosh W_\sigma^*-\frac{1}{W_\sigma^*}(\cosh\mu^*+\cosh W_\sigma^*)\ln\left(\frac{z+u}{z+u^{-1}}\right)\right]-\mu^*\right) \quad (1)$$

که در آن μ^* به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\mu^*=\frac{\mu}{k_BT}=\ln\frac{\sinh(FW_D^*)}{\sinh[(1-F)W_D^*]} \quad (2)$$

که در آن $W_D^*=W_D/2\,k_BT$، $W_\sigma^*=W_\sigma/2\,k_BT$، $z=\exp(\mu^*)$، $u=\exp(W_\sigma^*)$ هستند.

μ پتانسیل شیمیایی الکترون و k_B ثابت بولتزمن است.

داده‌های تجربی $S(T)$ به معادله (۱) برازش شده‌اند. منحنیهای برازشی در شکل ۳ به صورت خطوط توپر نشان داده شده است. پارامترهای به دست آمده از برازش در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. پارامترF و پهنای نوارهای چگالی حالتها و هدایت الکتریکی با افزایش تراکم آلایش افزایش می‌یابند.

در این مدل، تمایل به جایگزیده شدن حاملها در لبه‌های نوار به طور مناسبی توسط پارامتر $c=W_D/W_\sigma$ توصیف می‌شود [۲۰]. وابستگی پارامتر جایگزیدگی c به تراکم آلایش نیز در جدول ۱ آمده است. افزایش کسر $c=W_D/W_\sigma$ همراه با افزایش پهنای نوارهای چگالی حالتها W_D و درجه پر کردن نوار به وسیله الکترونها $F=n/N$ منجر به کاهش چگالی حالتها می‌شود [۲۰]. نتایج حاصل از مدل فوق (جدول ۱) نشان می‌دهد که آهنگ افزایش W_D و W_σ با افزایش تراکم آلایش متفاوت است. چون آهنگ افزایش W_D سریعتر از W_σ است بنابراین پارامتر $c=W_D/W_\sigma$ افزایش می‌یابد. تمایل به افزایش برای نمونه x=۰/۰۷۵ برقرار نیست چون به حد حلالیت CaTh رسیده است.

از طرف دیگر F با افزایش مقدار آلایش اندکی افزایش می‌یابد. این افزایش نشان می‌دهد که افزایش تراکم آلایش CaTh منجر به افزودن الکترون و کاهش تراکم حفره‌ها می‌شود. از طرفی چون آلایش خنثی می‌باشد یعنی تعداد الکترونها n ثابت است لذا بایستی تعداد کل حالتهای داخل نوار N کاهش یابند. بنابراین کاهش پارامتر جایگزیدگی c پیشنهاد می‌کند که جایگزیده شدن حاملهای بار علت اصلی کاهش حفره‌ها در صفحات CuO_2 و در نتیجه کاهش خاصیت فلزی و دمای بحرانی در این ابررساناهای آلائیده شده به طورخنثی است.

سپاسگزاری و قدردانی

از حمایتهای مالی دانشگاه تربیت معلم سبزوار و پروفسور استن رپ در انیستیتو تکنولوژی رویال استکهلم سوئد جهت همکاری در اندازه‌گیری داده‌های تجربی تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. J R Cooper, B Alavi, L W Zhou, W P Beyeremann and G Grüner, *Phys. Rev*. B **35** (1987) 9794.
2. M Sera and M Sato, *Physica* C **185–189** (1991) 1339.
3. K R Krylov, et al., *Phys. Lett*. A **131** (1988) 203.
4. H T Trodahl and A Mawdsley, *Phys. Rev*. B **36** (1987) 8881.
5. K Matsuura, et al., *Physica* C **185–189** (1991) 1285.
6. S Zhou, J P Zhou, J B Goodenough and J T MacDevitt, *Phys. Rev*. B **51** (1995) 3250.
7. C Bernhard and J L Tallon, *Phys. Rev*. B **54** (1996) 12201.
8. J L Tallon, et al., *Phys. Rev*. Lett. **75** (1995) 4114.
9. J W Cochrane, G J Russel and D N Matthews, *Physica* C **232** (1994) 89.
10. G V M. Williams, M Staines, J L Tallon and R Meinhold, *Physica* C **258** (1996) 273.
11. D Mandrus, L Forro, C Kendziora and L Mihaly, *Phys. Rev.* B **44** (1991) 2418.
12. X H Chen, T F Li, M Yu, K Q Ruan, C Y Wang, and L Z Cao, *Physica* C **290** (1997) 317.
13. R Wang, H Sekine and H Jin, *Supercond. Sci. Technol*. **9** (1996) 529.
14. M Y Choi and J S Kim, *Phys. Rev.* B **59** (1999) 192.
15. S D Obertelli, J R Cooper and J L Tallon, *Phys. Rev*. B **46** (1992) 14928.
16. C N R Rao, T V Ramakrishnan and N Kumar, *Physica* C **165** (1990) 183.
17. K Isawa, A T Okiwa-Yamamoto, M Itoh, S Adachi and H Yamauchi, *Physica* C **217** (1993) 11.
18. C K Subramaniam, M Paranthaman and A B Kaiser, *Phys. Rev*. B **51** (1995) 1330.
19. M Andersson, Ö Rapp and R Tellgren, *Solid State Commun*. **81** (1992) 425.
20. V E Gasumyants, V I Kadanov and E V Vladimirskaya, *Physica* C **248** (1995) 255.
21. S R. Ghorbani, "*Structural and Electrical Transport Properties of Doped Nd-123 Superconductors*", PhD thesis, TRITA-FYS 5284, Royal Institute of Technology, Sweden (2002).
22. J L Tallon and N E Flower, *Physica* C **204** (1993) 237.
23. J J Neumeier, T Bjørnholm, M B maple and I K Schuller, *Phys. Rev. Lett*. **63** (1989) 2516.
24. S R Ghorbani, M Andersson and Ö. Rapp, *Physica* C **424** (2005) 159.