

## اثر آلایش Ni و Fe در ترکیب ابررسانای YBCO ساخته شده به روش سل - ژل

فاطمه صائب، سمیه فلاحتی و وحید دادمهر

آزمایشگاه پژوهشی مغناطیس و ابررسانایی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران  
پست الکترونیکی: [daadmehr@alzahra.ac.ir](mailto:daadmehr@alzahra.ac.ir)

### چکیده

نمونه‌های بس‌بلوری  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-d}$  ( $M=Ni, Fe$ ) با مقادیر آلایش  $0 \leq x \leq 0.045$  به روش سل-ژل ساخته شد. آنالیز فازی و ریز ساختار نمونه‌ها با طیف اشعه X و SEM مورد بررسی قرار گرفت. مقاومت الکتریکی با استفاده از تکنیک چهارمیله‌ای استاندارد برای  $300-77K$  اندازه‌گیری شده‌اند. نتایج بررسی طیف XRD، با استفاده از نرم افزار MAUD جانشینی Ni در محل Cu(۲) و Fe در محل Cu(۱) را نشان می‌دهد. تغییرات دمای گذار برای نمونه‌های آلاییده با Ni در گستره  $87-93K$  و برای آلایش Fe در محدوده  $92-93K$  بوده است. به نظر می‌رسد کاهش دمای گذار در این ترکیبات ارتباط مستقیمی با مغناطیس آلاییده‌ها ندارد.

واژه‌های کلیدی: ابررسانای YBCO، آلایش نیکل و آهن، سل - ژل، دمای گذار

### ۱. مقدمه

جانشینی کامل یا جزئی سایر عناصر نادر خاکی که دارای ممان مغناطیسی بالایی هستند، به جای Y در ترکیب YBCO تفاوت زیادی در دمای گذار ایجاد نمی‌کند. این مسئله به تعامل ضعیف و فاصله بین این یونها و الکترونهاى ابررسانش نسبت داده شده است [۵]. حضور یونهای مغناطیسی در جایگاه Cu باعث تقویت این برهمکنش می‌شود. در این تحقیق اثر جانشینی Ni و Fe به عنوان دو یون مغناطیسی در ترکیب YBCO مورد بررسی قرار گرفته است. هر کدام از این دو عنصر یکی از جایگاههای Cu (زنجیره یا صفحه) را اشغال می‌کنند، بنابراین می‌توانند مورد مناسبی برای بررسی اثر ناخالصی مغناطیسی در این ساختار باشند. در این تحقیق بر اساس نتایج تحقیقات قبلی [۶] و با توجه به اینکه در مقالات جستجو شده، نمونه‌های حجمی آلاییده به روشی غیر سل ژل ساخته شده بودند؛ نمونه‌های بس‌بلوری  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-d}$  ( $M = Ni, Fe$ ) به روش سل

شواهد تجربی بسیاری برای ارائه اهمیت صفحات اکسید مس و نقش مس به عنوان اجزای ساختاری ابررساناهای دمای بالای اکسید مسی انجام گرفته است. در همه خانواده‌ها به جز یک ترکیب، عامل ابررسانش حفره‌های داخل صفحات  $CuO_2$  معرفی شده‌اند. مطالعات وسیعی بر روی جانشینی این عنصر با سایر یونهای فلزی در ساختارهای مختلف انجام شده است [۴-۱]. وجود دو جایگاه برای مس در ترکیب YBCO و امکان جانشینی عنصر آلاییده در هر یک از آنها، این ساختار را از دیگر خانواده‌های ابررسانای دمای بالا متمایز ساخته است. مطالعه اثر جایگزینی Cu در این ترکیب با دیگر فلزات واسطه، اطلاعات مفیدی پیرامون چگونگی ابررسانش بدست می‌دهد. حضور آلاییده‌های مغناطیسی در ابررساناهای متعارف، به عنوان عامل شکست جفت، دمای گذار را شدیداً کاهش می‌دهد، اما

و افزایش اشغال Ni در جایگاه Cu(۲) هماهنگ با مقدار آلاینده، جانیشینی Ni در جایگاه Cu(۲) را تأیید می‌کند. به همین ترتیب افزایش اشغال محل Fe در جایگاه Cu(۱) و کاهش اشغال محل Cu(۱) متناسب با مقدار آلاینده، نشان‌دهنده جانیشینی یون Fe در محل Cu زنجیره است. این نتایج هماهنگ با نتایج بدست آمده از آزمایش‌های پراش نوترن و نابودی پوزیترون (PAT) است که جایگاه ارجح برای یونهای Ni را جایگاه Cu(۲) صفحه و برای یون Fe در مقادیر کم آلایش جایگاه Cu(۱) زنجیره تعیین کرده‌اند [۸-۱۰].

شکل ۳ و ۴ مقاومت الکتریکی نمونه‌ها برحسب دما را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار آلایش در هر دو سری نمونه آلاییده با Ni و Fe، دمای گذار ابررسانایی کاهش و پهنای گذار افزایش می‌یابد. مقاومت حالت هنجار نمونه‌ها رفتاری فلزی دارد. تنها در آلایش Fe با  $x=0/045$  با کاهش دما مقاومت ویژه افزایش می‌یابد که مربوط به حضور فاز عایق  $Y_{211}$  (که در این نمونه درصد بالایی دارد) است. عدم دستیابی به مقاومت صفر در این نمونه نیز با توجه به حضور این مقاومت زمینه قابل توجه است. از آنجا که مقدار اکسیژن نمونه‌ها تأثیر زیادی در دمای گذار ابررسانایی دارد، این مقادیر با روش یدومتری تعیین شده و در جدول ۱ ذکر شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که مقدار اکسیژن در نمونه‌ها تقریباً ثابت است، لذا تغییرات دمای گذار مربوط به اثرات آلایش در سیستم می‌باشد. برای بررسی دقیق اثر آلایش در سیستمهای ابررسانا لازم است آلایش تا مشاهده گذار O-T ادامه یابد؛ که با توجه به محدودیت اندازه‌گیری دما، این امکان برای ما فراهم نبود. شکل ۵ تغییرات  $T_c^{onset}$  برحسب غلظت آلاینده نشان می‌دهد. گستره دمای گذار مشاهده شده و همچنین شیب نمودار تغییرات در آلایش Ni با نتایج به دست آمده توسط تراسکون<sup>۱</sup> و همکاران [۵] و اینگ<sup>۲</sup> و همکاران [۱۱] توافق خوبی دارد. در نمونه‌های آلاییده با Fe نیز گستره دمای گذار و شیب نمودار تغییرات  $T_c^{onset}$  با نتایج به دست آمده توسط دیگران [۹، ۱۲ و ۱۳] هماهنگ است. کاهش بسیار

ژل ساخته شد. خواص الکتریکی و ساختاری نمونه‌ها اندازه‌گیری شده و ریز ساختار آنها مورد مطالعه قرار گرفته است.

## ۲. جزئیات تجربی

برای دستیابی به اثرات جانیشینی یونهای مغناطیسی M/Cu، نمونه‌های بس‌بلوری  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-d}$  ( $M = Ni, Fe$ ) با استوکیومتری  $0 \leq x \leq 0/045$  به روش سل ژل ساخته شدند. روش سل ژل با توجه به چگونگی انتخاب پیش مواد اولیه، به فرآیندهای مختلفی اطلاق می‌گردد؛ در این تحقیق، روش موسوم به سیتراژ ژل بکار رفته که جزئیات مراحل ساخت را در جای دیگر آورده‌ایم [۷].

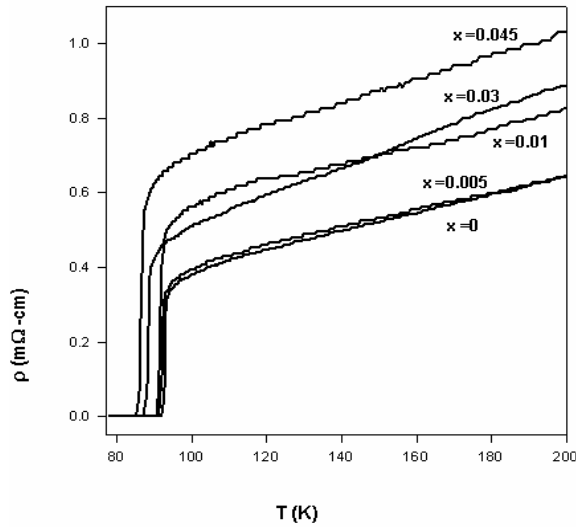
آنالیز فازی نمونه‌ها به وسیله الگوی پراش اشعه X پودری (XRD, Philips Cu  $\alpha$  radiation) مشخص شده است. ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL ۳۰) مشاهده و مقاومت الکتریکی با استفاده از تکنیک چهارمیله‌ای استاندارد برای ۷۷K-۳۰۰ اندازه‌گیری شده‌اند.

## ۳. نتایج و تحلیل داده‌های تجربی

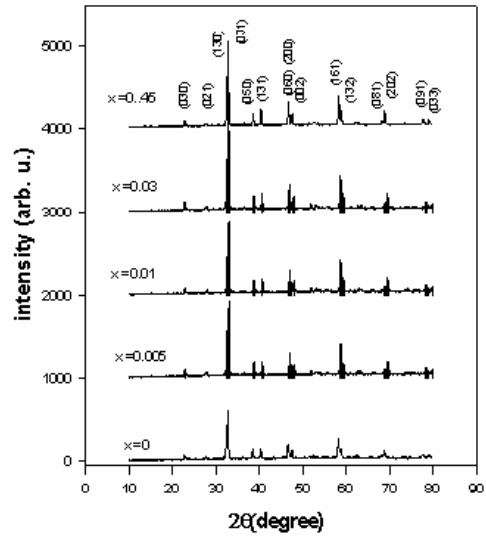
به منظور بررسی ساختار نمونه‌ها و اطمینان از تشکیل فاز مورد نظر طیف پراش اشعه X مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۱ و ۲ نتایج حاصل را نشان می‌دهد. از مقایسه طیف نمونه‌ها با کارتهای استاندارد JCPDS، مشخص می‌شود که در مورد آلایش Ni تمام نمونه‌ها تک‌فاز و ساختار ۱۲۳ تشکیل شده است. در نمونه‌های با آلایش Fe در  $x=0/03$  و  $x=0/045$  قله‌های مربوط به فاز ناخواسته  $Y_{211}$  مشاهده می‌شود، گرچه هنوز فاز غالب  $Y_{123}$  است. عدم حضور فازهای ناخالصی مربوط به ترکیبات Ni و Fe در نمونه‌ها مویده جانیشینی این دو عنصر در ساختار YBCO است. داده‌های طیف XRD بوسیله نرم‌افزار MAUD ظریف سازی شدند. نتایج از جمله پارامترهای شبکه در جدول ۱ آمده است. در نمونه‌ها آلاییده با Ni عدم تغییر در اشغال محل Cu(۱)، کاهش اشغال محل Cu(۲)

۱. Trascion

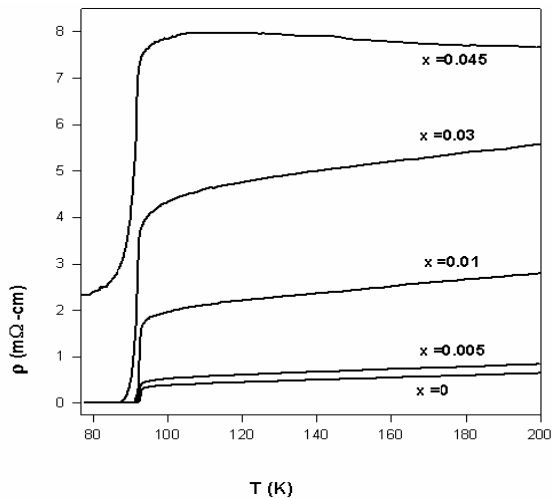
۲. Ying



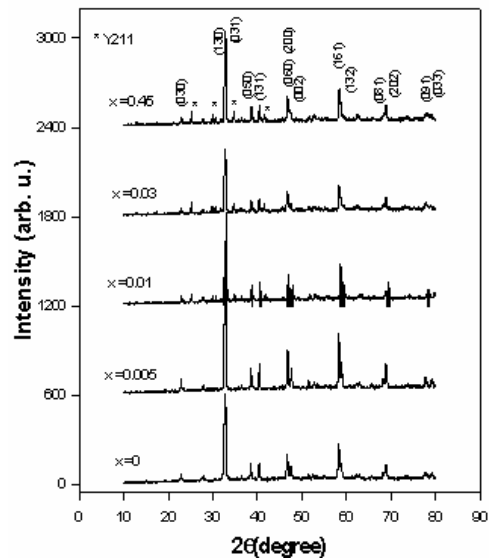
شکل ۳. مقاومت الکتریکی نمونه‌های  $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_y$ .



شکل ۱. طیف پراش اشعه X نمونه‌های  $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-d}$ .



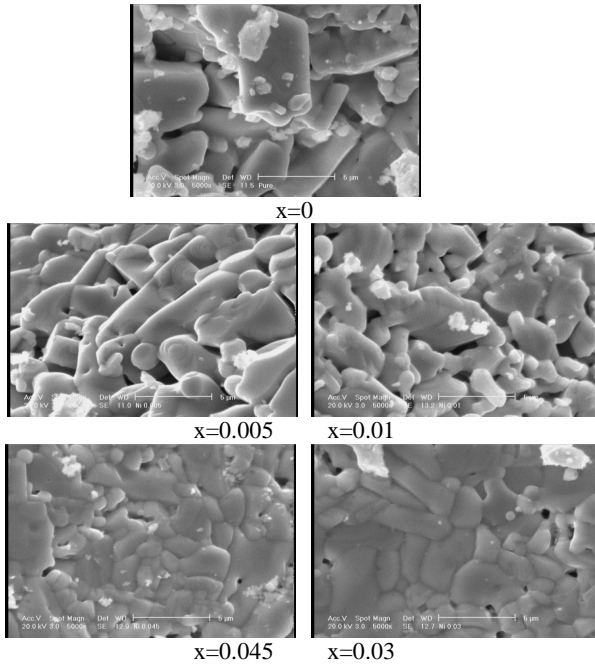
شکل ۴. مقاومت الکتریکی نمونه‌های  $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ .



شکل ۲. طیف پراش اشعه X نمونه‌های  $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-d}$ .

جدول ۱. ثابتهای شبکه و درصد اشغال مکانهای اتمی و مقدار اکسیژن در نمونه‌های  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$  (M = Ni, Fe)

$YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Orthorhombicity	Cu(1) Occupancy	Cu(2) Occupancy	M Occupancy	y
x=0	3/820	3/8855	11/6835	0/8461	1	1	-	7/09
M=Ni x=0/005	3/820	3/8854	11/6835	0/8456	0/9976	0/9957	0/00496	7/0
x=0/01	3/820	3/8855	11/6835	0/8457	0/9986	0/9911	0/00981	7/1
x=0/03	3/820	3/8854	11/6835	0/8457	0/9988	0/9697	0/02970	7/02
x=0/045	3/820	3/8854	11/6834	0/8457	0/9998	0/9549	0/04498	6/98
M=Fe x=0/005	3/8203	3/8854	11/6834	0/8448	0/9946	1/0001	0/00483	6/98
x=0/01	3/8203	3/8855	11/6835	0/8461	0/9988	0/9992	0/00943	6/98
x=0/03	3/8203	3/8854	11/6835	0/8448	0/9698	1/0001	0/02970	-
x=0/045	3/8223	3/8766	11/6730	0/6794	0/81686	0/4070	0/18735	-



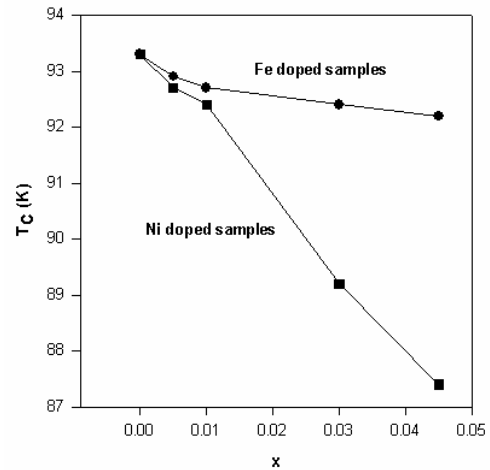
شکل ۶. تصاویر SEM نمونه‌های  $\text{YBa}(\text{Ni}/\text{Cu})\text{O}$  با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر.

نشان می‌دهد. از شکل پیداست که با افزایش میزان آلیش، میانگین ابعاد دانه‌ها تقریباً ثابت است اما ارتباطات بین دانه‌های افزایش یافته و تخلخل نمونه‌ها کاهش پیدا کرده است. بهبود اتصالات بین دانه‌های می‌تواند پیش‌بینی کند که چگالی جریان بحرانی این نمونه‌ها با افزایش غلظت Ni افزایش می‌یابد. افزایش چگالی جریان بحرانی در نمونه‌های آلییده با Ni توسط L. Shlyk و همکاران [۱۵] مشاهده شده است.

#### ۴. نتایج

نمونه‌های بس بلوری  $(\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe})\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{MxO}_{7-d}$  با مقادیر آلیش  $0 \leq x \leq 0/045$  به روش سل-ژل ساخته شده‌اند. ظریف سازی طیف پراش اشعه X نشان داده است که یون Ni در جایگاه مس صفحه و یون Fe در محل مس زنجیره قرار می‌گیرند.

تخریب ابررسانایی در نمونه‌های آلییده با Ni بیشتر از نمونه‌های آلییده با Fe است. به نظر می‌رسد ابررسانایی در این



شکل ۵. تغییرات دمای گذار  $T_{c\text{onset}}$  برحسب غلظت آلییده.

جزئی  $T_{c\text{onset}}$  با آلیش Fe تا مقدار  $x = 0/09$  توسط رن<sup>۱</sup> و همکارانش ثبت شده است [۱۴].

مقایسه تغییرات دمای گذار YBCO در اثر وارد کردن ناخالصیهای آهن و نیکل نشان می‌دهد که اثر یونهای Ni در کاهش TC به مراتب بیش از Fe است. وقتی یونها در جایگاه مس صفحه قرار می‌گیرند مستقیماً روی جفت شدگی، جایگزینی و انتقال حاملها اثر می‌گذارند بنابراین دمای گذار در این شرایط به شدت تغییر می‌کند اما جانشینی یونهای ناخالصی در جایگاه مس زنجیره باعث کاهش کارایی مخازن بار می‌شود و در نتیجه حاملها به راحتی به صفحات  $\text{CuO}_2$  منتقل نمی‌شوند. با این حال در این مورد جفت شدگی و انتقال حاملها مستقیماً تحت تاثیر قرار نمی‌گیرد لذا کاهش دمای گذار نیز کمتر است. با توجه به جانشینی این دو عنصر در دو جایگاه مختلف Cu نتایج حاصل قابل توجه است. با توجه به نتایج بدست آمده و اینکه ممان مغناطیسی یونهای Fe از Ni بیشتر است، به نظر می‌رسد ارتباط مستقیمی بین برهم‌کنشهای مغناطیسی و ابررسانایی در ترکیب YBCO وجود ندارد؛ هرچند برای اثبات این موضوع اندازه‌گیری‌های مغناطیسی دقیقی باید انجام شود.

شکل ۶ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های آلییده با Ni را

### قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه الزهرا تشکر می‌کنند.

ترکیب نسبت به بی‌نظمیهای موضعی ساختار حساستر است تا برهم‌کنشهای مغناطیسی.

### مراجع

1. W Hull, *Phys. Rev. B* **37** (13) (1988) 7458.
9. Y Xu, M Suenaga, J Tafto, R L Sabatini, A R Moodenbaugh, *Phys. Rev. B* **39**(10) (1989) 6667.
10. P L Li, j C Zhang, G X Chao, D M Deng, L H Liu, C Dong, C Jing, S X Cao, *Acta Physica Sinica* **53** (2004)1223.
11. X N Ying, B Q li, A Li, Z Hi. Bao, C H Li, Y N Wang, *Solid State Com.* **121** (2002) 263.
12. M. K. Hasan, J. S. Kouvel, *Physica C* **355** (2001) 307.
13. S K Nikoghosyan, A A Sahakyan, H N Yeritsyan, V A Grigoryan, *Physica C* **317-318** (1999) 607.
14. Y Ren, W W Schmahl, E Brecht, H Fuess, *Physica C* **199** (1999) 414.
15. L Shlyk, G Krabbes, G Fuchs, G Stover, S Gruss, K Nenkov, *Physica C* **377** (2002) 437.
1. Gang Xiao, Maarta Z Cieplak, J Q Xiao, C L Chien, *Phys. Rev. B* **42(13)**, (1990) 8752.
2. Y K Kuo, C W Schneider, M J Skove, M V Nevitt, and G X Tessema, *Phys. Rev. B* **56(10)**, (1997) 6201.
3. C. De Boeck, D. Ciurchea and P. H. Duvigneaud, *J. Eurp. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1537.
4. W Z Hu, A Yamamoto, M Izumi, S Tajima, *Physica C* **356** (2001) 141.
5. J M Trascon, W R Mc Kinnon. L H Greene, G W Hull, E M Gallagher, *Phys. Rev. B* **36** (16) (1987)8393.
6. S Barekat rezaee, V Daadmehr, S Dadras, *internattional Conference MSM07*, Khiva, Uzbekistan (2007) 93.
7. S Barekat Rezaee, V Daadmehr, F Saeb, *Internattional Conference MSM07*, Khiva, Uzbekistan (2007) 31.
8. J M Tarason, P Barboux, P F Miceli, L H Greene, G