

## آلایش Ca و Pr در ابررساناهای دمای بالا با پایه Gd

حمیده شاکری پور و محمد اخوان

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

دریافت نسخه نهایی: ۸۰/۶/۴

دریافت مقاله: ۸۰/۲/۲

### چکیده

نمونه‌های ابررسانای دمای بالای تک فاز چند بلوری ( $Gd_{1-x-z}Pr_xCa_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ) با  $0 \leq z \leq 0.35$  و  $0 \leq x \leq 0.3$  با روش استاندارد واکنش حالت جامد ساخته شدند و آنالیزهای XRD و SEM روی آنها انجام شد. فازهای ناخالصی  $BaCuO_2$  و  $CaCu_2O_7$  با درصد کمی ( $<1\%$ ) در نمونه‌های با غلظت بالایی از یون Pr-Ca مشاهده می‌شوند. اندازه‌گیری‌های الکتریکی نمونه‌ها نشان می‌دهند که با آلایش این مواد با یون Ca، پله‌های موجود دیده شده در منحنی  $T_c(x)$ ، از بین نمی‌روند و هنوز روند کاهش غیرخطی منحنی  $T_c(x)$  مشاهده می‌شود. همچنین منحنی  $T_c(z)$  در نمونه‌های با  $x=0$  یک کاهش غیرخطی را نشان می‌دهد. همچنین منحنیهای  $T_c(x,z)$  سهمی شکلی برای سری ترکیبات با غلظت ثابتی از یون Pr و مقادیر متفاوتی از یون Ca، به دست آمده‌اند. با مشاهده این منحنی و نیز غیرخطی باقی ماندن منحنی  $T_c(x)$  و نیز حضور ناخالصی  $BaCuO_2$ ، پیشنهاد می‌شود که Pr علاوه بر اثرات شکست جفت و پر کردن حفره‌های متحرک در صفحات  $CuO_2$ ، دارای اثر مخرب دیگری مانند موضعی کردن حفره‌های متحرک می‌باشد. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی نمونه‌ها مقدار بحرانی پایینی این ترکیبات را از مرتبه mT به دست داد. منحنی مقاومت برحسب دمای نمونه‌ها تحت میدان مغناطیسی، پهن شدگی‌هایی را نشان می‌دهد. برآزش این منحنیها با نظریه AH، حضور پدیده TAPS را در این نمونه‌ها در محدوده دمایی نزدیک دمای گذار، نشان می‌دهند. روند تغییرات پارامتر  $\gamma$  در نظریه AH نسبت به دما، میدان و غلظت یونهای آلایش Pr و Ca به دست آمد. مشاهده می‌شود که با افزایش یون Ca به ترکیب، چگالی جریان بحرانی افزایش و با آلایش یون Pr به ترکیب، جریان بحرانی کاهش می‌یابد. پیشنهاد می‌شود که یون Ca تا حد بهینه آلایش به عنوان مرکز میخکوبی و یون Pr به عنوان ارتباط ضعیف عمل می‌کنند.

**واژه‌های کلیدی:** ابررساناهای دمای بالای  $GdPrCa-123$ ، موضعی شدن حفره، TAPS، مرکز میخکوبی.

### ۱. مقدمه

ابررسانایی در دمای بیشتر از 40K وجود ندارد [۲]. ولی دیده شد که این مواد جدید، با اینکه اکسید غیرفلزی بودند، دارای  $T_c$  بالایی هستند. همچنین، در این مواد همانند مواد ابررسانای دمای پایین، جفت کوپر دیده می‌شود. اما اینکه چه عاملی باعث جفت شدگی الکترونها و سپس ابررسانایی دمای بالا در این ترکیبات جدید است، سوالی است که هنوز نیاز به تحقیقات بیشتری دارد. هنگامی که بدنورز و مولر این ذهنیت و باور را شکستند که

با کشف ابررسانایی دمای بالا توسط بدنورز و مولر در سال ۱۹۸۶ [۱]، که دارای دمای گذار  $T_c$  خیلی زیادتری از ابررساناهای متعارف و نیز دارای ناهمسانگردی زیادی بودند، سیل تحقیقات و تلاشهای فراوان برای بررسی این پدیده جدید در جهان شروع شد. این پدیده، برخلاف نظریه‌های موجود در آن زمان، و نیز برخلاف تصور فیزیکدانان بود. تا به آن زمان، مقالات و نظریه‌های مختلفی مبنی بر این وجود داشت که

توسط تابش نور [۹]، جذب اشعه X [۱۰]، مطالعات ساختاری [۱۱]، اسپکتروسکوپی توسط الکترونهای کم انرژی [۱۲] و اسپکتروسکوپی لایه‌های مغزی [۱۳] نیز ظرفیت +۳ را برای Pr نشان می‌دهند. همچنین آزمایشهای اثر هال [۱۴]، جانشینیهی شیمیایی [۱۵]، توان ترموالکتریک [۱۶]، NMR [۱۷]، XPS [۱۸]، اسپکتروسکوپی مرز باختر [۱۹] و پراکندگی رامان [۲۰] ظرفیتی بین +۳ و +۴ برای Pr آشکار کرده‌اند.

برای توضیح و تفسیر اثرات ناشی از یون Pr در ترکیبات ابررسانا، سازوکارهای مختلفی در مقالات گزارش شده است. دو سازوکار اصلی پیشنهاد شده، (۱) شکست جفتهای کوپر به علت پراکندگی تبدالی اسپین حفره‌های موجود در صفحات  $\text{CuO}_p$  توسط هیبرید شدن بین حالت‌های باند ظرفیت  $4f$  یون Pr و حالت‌های باند ظرفیت  $\text{CuO}_p$  (۲) پر شدن حفره‌ها به علت بالاتر بودن ظرفیت یون Pr از +۳، و یا موضعی شدن آنهاست. بیشترین مقالاتی که این دو سازوکار را پیشنهاد داده‌اند، توسط نیومیر و همکارانش در مورد مطالعات رفتار ترکیبات  $\text{YbPrCa-123}$  گزارش شده است [۱۵]. آشکارا، بحث‌های زیادی در مورد اثرات و ظرفیت Pr در ترکیبات ابررسانایی وجود دارد. بدین ترتیب، برای یافتن این اثرات، کنکاش بر روی این موضوع شروع شد و نمونه‌های سرمایی  $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x-123$  در آزمایشگاه MRL ساخته شدند. اندازه‌گیریهای الکتریکی که روی این مواد انجام شد [۲۱-۲۴] نشان دادند که منحنی  $T_c(x)$  این مواد، از نظریه ابریکاسوف-گورکف (AG) [۲۵] که در مورد شکست جفتهای کوپر توسط ناخالصیهای مغناطیسی است، تبعیت نمی‌کند و برخلاف این نظریه، یک منحنی غیرخطی به دست می‌دهد. همچنین با استفاده از آزمایشهای مغناطیسی و اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌های ساخته شده، ظرفیت  $3/86+$  به جای  $3+$  برای یون Pr به دست آمد. یعنی یک اضافه باری برای این یون مشاهده شد. با مقایسه منحنی  $T_c(x)$  به دست آمده از ترکیبات  $\text{GdPr-123}$  و  $T_c(\delta)$  (منحنی کاهش دمای گذار نسبت به کمبود اکسیژن نمونه‌های  $\text{Y-123}$  و مشاهدات آزمایشگاهی مذکور، پیشنهاد شده است که Pr علاوه بر شکست جفتها و پر کردن حفره‌های ابررسانایی باعث موضعی شدن حفره‌های متحرک می‌گردد. برای تایید این مطلب، ما به دنبال یونی رفتیم که پس از آرایش با ترکیبات  $\text{GdPr-123}$ ، علاوه بر این که با ساختار کریستالی  $123$

می‌توان از مرزهای عینی پافراتر گذاشت، تحقیقات بسیاری برای یافتن نظریه‌ای کامل و جامع در مورد ترکیبات جدید ابررسانایی و همچنین پاسخ به سوالات فراوانی که در مورد خواص آنها وجود دارد، شروع شد. همچنین، یک گروه دیگر از محققین بر روی این موضوع متمرکز شده‌اند که چگونه می‌توان ابررساناها را در فناوری امروزی به کار گرفت. گروه‌های تحقیقاتی فراوانی در حال رقابت فشرده‌ای هستند. تحقیقات تمام وقت در سالهای اخیر، موجب شده که پیشرفتهای زیادی در این زمینه حاصل شود. به دست آوردن این نتایج و پیشرفتهای باعث شده که محققین به دنبال به واقعیت تبدیل کردن رویای ابررسانایی در دمای اتاق که به نظر غیرممکن می‌بود، باشند.

یکی از راههای بررسی ساز و کار ابررسانایی جایگزینی عناصر مختلف در ترکیبات  $(R-123)$   $\text{RBa}_p\text{Cu}_p\text{O}_{7-\delta}$  است. تحقیقات و آزمایشها نشان می‌دهند که خاصیت ابررسانایی این ترکیبات، تقریباً مستقل از عنصر R است [۴۳]. عنصر نادر زمین به جز Ce, Tb, Pr و Pm، فاز ابررسانایی  $90\text{K}$  را موجب می‌شود. Ce و Tb به دلیل دارا بودن ظرفیت +۴، دارای ساختار ناپایدار  $123$  بوده و در واقع نمی‌توانند فاز  $123$  را تشکیل دهند و Pm نیز به علت هسته رادیواکتیو آن، عنصری ناپایدار است. یکی از نکات جالب توجهی که در ترکیبات  $R-123$  دیده می‌شود این است که با اینکه یون R دارای ممان مغناطیسی بالایی است، اما دیده می‌شود که ممان مغناطیسی آن هیچ تاثیری بر روی دمای گذار ابررسانایی ندارد و مثل این است که صفحات رسانای  $\text{CuO}_p$  از عنصر R مجزا می‌باشند. در صورتی که در نظریه‌ها دیده می‌شود که حضور ناخالصی مغناطیسی در ابررساناهای متعارف، موجب اضمحلال ابررسانایی می‌شود.

یک استثنا مشاهده شده در ترکیبات  $R-123$ ، تنها عنصر Pr است که فاز  $123$  را تشکیل می‌دهد، اما ترکیب  $\text{Pr-123}$  ابررسانا نبوده و بلکه نیمه رساناست [۶۵]. دیده می‌شود که آرایش  $\text{Y-123}$  با یون پارامغناطیسی Pr، باعث افت  $T_c$  شده و با افزایش x در ترکیبات  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x-123$ ، ابررسانایی در حد  $x=0/5-0/6$  از بین می‌رود [۶۵]. بحث‌های فراوانی در مورد ظرفیت Pr وجود دارد. اندازه‌گیریهای پذیرفتاری مغناطیسی [۷] ظرفیتی برابر +۴ برای این یون نشان می‌دهند ولی از طرف دیگر، آزمایشهای پراش نوترون ترکیبات  $\text{Pr-123}$ ، ظرفیتی مخلوط برابر  $3/3+$  را نشان می‌دهند [۸]. آزمایشهای تشدید باند

روش پودری (تابش  $\text{CuK}\alpha$ ) و با استفاده از فیلتر نیکل و با طول موج اشعه  $X - 1/\lambda = 0.598 \text{ \AA}$  در دمای اتاق) مورد بررسی قرار گرفت. در آنالیز طیفهای اشعه  $X$  نمونه‌ها، از نرم افزار Rietveld استفاده شد. با استفاده از این نرم‌افزار توانستیم تغییرات فواصل بانندی درون شبکه را نسبت به آلایش یونهای Pr و Ca به ترکیب مورد بررسی قرار داده و نتایج قابل توجهی را به دست آوریم. همچنین مقدار اکسیژن نمونه‌ها، پارامترهای شبکه (a,b,c) و اندیسه‌های میلر (hkl) با استفاده از این آنالیز به دست آمدند. آزمایش SEM برای تعیین ریزساختار نمونه‌ها و کیفیت ساخت صورت گرفت. برای اندازه‌گیری الکتریکی و مقاومت مغناطیسی نمونه‌ها، آنها را به صورت مکعب مستطیل به ابعاد  $10 \times 4 \times 1/5 \text{ mm}^3$  برش دادیم و با روش ۴-میله‌ای، سیمهای مسی نازکی را با فواصل مشخصی به کمک چسب نقره روی سطح نمونه وصل کردیم. کنترل دمای نمونه با دقت  $0.1 \text{ K}$  توسط یک کنترل کننده دما Lake Shore-330 با یک مقاومت Pt و دیود GaAs انجام گرفت. مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها در محدوده دمایی  $10$  تا  $300 \text{ K}$  با جریان الکتریکی  $ac$  برابر  $9/3 \text{ mA}$  و با فرکانس  $70 \text{ Hz}$  اندازه‌گیری شد. برای دستیابی به دماهای پایین، از یک یخچال مدار بسته (displex) و با استفاده از گاز هلیوم برای سرد کردن نمونه‌ها استفاده شده است.

اندازه‌گیریهای مغناطیسی نمونه‌ها در محدوده دمایی  $77$  تا  $300 \text{ K}$  با استفاده از یک دستگاه مگنتومتر با نمونه لرزان (VSM) با حساسیت  $10^{-3} \text{ emu}$  که شامل یک آهنربای الکتریکی با قدرت  $2/3 \text{ T}$  است، انجام شد. هنگامی که نمونه در یک میدان مغناطیسی یکنواخت قرار داده می‌شود، یک بردار مغناطش متناسب با حاصل ضرب پذیرفتاری ضرب در میدان اعمال شده، در نمونه القا می‌شود ( $M = \mu_0 H$ ). دستگاه طوری طراحی شده است که نمونه به صورت سینوسی در میدان مغناطیسی نوسان می‌کند و یک علامت الکتریکی در بوبینهای دریافت PUC القا می‌شود. این سیگنال پس از چندین مرحله تقویت، قابل اندازه‌گیری می‌شود. در واقع، نوسان موجب می‌شود که شار مغناطیسی عبور کننده از PUC تغییر کند و در نتیجه یک علامت در PUC القا شود. PUCها روی قطبهای آهنربا قرار دارند. نهایتاً برای مشاهده منحنی  $M(H)$ ، ولتاژ خروجی را می‌توان به یکی از ورودیهای ثبات  $XY$  داده و به ورودی

همخوانی داشته باشد و دارای شعاع یونی مناسبی نیز باشد، به علت کمبود بار، بتواند زیادی بار یون Pr را حذف کند. بدین ترتیب با حذف اثر دوم Pr، حضور و یا عدم اثر مخرب سوم این یون تأیید می‌شود. برای بررسی این فرضیه، ناخالصی  $\text{Ca}^{2+}$  که شرایط ذکر شده بالا را دارا بود، انتخاب شد و نمونه‌های  $(\text{Gd Pr Ca})_{1-x-z} \text{Pr}_x \text{Ca}_z$  ساخته شدند. اندازه‌گیریهای الکتریکی و مغناطیسی کلیه نمونه‌ها انجام شد و نیز آنالیزهای XRD و SEM روی آنها انجام گرفت.

## ۲. ساخت و آزمایشات

نمونه‌های سرامیکی  $(\text{Gd Pr Ca})_{1-x-z} \text{Pr}_x \text{Ca}_z$  با استفاده از روش استاندارد واکنش حالت جامد، با مقادیر مختلف آلایش  $0.3 \leq x \leq 0.7$  و  $0.35 \leq z \leq 0.7$  و با روش استوکیومتری جرمی، پودرهای  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ،  $\text{BaCO}_3$ ،  $\text{CaCO}_3$  و CuO با خلوص  $99.99\%$  مخلوط شده و ساخته شدند. در ساخت هر نمونه، دو مرحله حرارتی اصلی وجود دارد. مرحله تکلیس و مرحله کلوخه‌سازی. مرحله تکلیس، دو مرتبه و در هر مرتبه، پودرها کاملاً ساییده و مخلوط می‌شوند و تا دمای  $850^\circ \text{C}$  در هوا حرارت داده شده و در این دما به مدت  $24$  ساعت باقی می‌مانند و سپس تا دمای اتاق به مرور سرد می‌شوند. فاز  $123$  در این مرحله حرارتی تشکیل می‌شود. در این مرحله از کار، پودرهای سیاه رنگ به دست آمده، دوباره خرد شده و تحت نیروی  $5$  تن به صورت دیسک درآمده و روی ورقه‌ای از طلای خالص و در اتمسفر اکسیژن با فشار یک اتمسفر، سنتز شدند و دمای آنها، تحت شرایط خاص عملیات حرارتی، به مدت  $14$  ساعت، از دمای اتاق به دمای  $930^\circ \text{C}$  رسیده و به مدت  $24$  ساعت در همین دما نگه داشته شده و سپس با آهنگ دمایی حدود  $1^\circ \text{C}/\text{min}$  تا دمای اتاق سرد شدند [۲۶]. در پایان مرحله ساخت، قرصهای سیاه رنگی به دست آمد که دارای سختی بالایی بودند. لازم به ذکر است که در هنگام ساخت، سعی شد که تمامی شرایط ساخت برای کلیه نمونه‌ها، یکسان در نظر گرفته شود، تا بتوان به نتیجه بهتر و قابل اعتمادتری دست یافت.

پس از ساخت، آزمایشها و آنالیزهای مختلفی روی نمونه‌ها انجام شد. ساختار کریستالی نمونه‌ها و اینکه چه فازهای ناخالصی دیگری در ترکیب ظاهر شده، توسط آنالیز XRD به

مشاهده شده، نشان بر برآزش خوب نمونه‌ها با کارتهای JCPDS و کیفیت خوب نمونه‌هاست. به علاوه، با در نظر گرفتن مکان بعضی یونها مانند  $O(2)$ ،  $O(3)$ ،  $O(4)$  و  $Cu(2)$  و نیز درصد اشغال بعضی از نقاط شبکه اتمی مانند  $Gd$ ،  $O(1)$ ،  $O(2)$ ،  $O(3)$  و  $O(5)$  به عنوان متغیر، با استفاده از این نرم‌افزار توانستیم به روند تغییرات این پارامترها نسبت به درصد آلیس ناخالصیهای  $Pr$  و  $Ca$  دست یابیم. در این آنالیز، مشاهده شد که مقدار اکسیژن در صفحات  $CuO_2$  ( $O(2)$  و  $O(3)$ ) ثابت بوده و مقادیر  $O(1)$  و  $O(5)$  در زنجیره‌ها متغیرند. همچنین با استفاده از این اطلاعات، فواصل بانندی درون ساختار شبکه محاسبه شد [۲۳].

با بررسی و تحلیل داده‌های به دست آمده از این آنالیزها، دیده می‌شود که در نمونه‌های فقط  $Ca$  دار ( $Pr$  %۰)، با افزایش یون کلسیم در ترکیب، پارامتر  $a$  شبکه و حجم سلول واحد افزایش می‌یابد که با گزارشات منتشر شده روی دستگانه‌های  $Y_{1-x}Pr_xCa_{1-x}Er$ ،  $Y_{1-x}Pr_xCa_{1-x}Er$  و  $Y_{1-x}Pr_xCa_{1-x}Ba_{1-x}Cu_{1-x}O_{7-8}$  تطابق و همخوانی دارد [۲۹-۳۱]. شکل ۱، منحنی تغییرات پارامتر  $a$  شبکه برحسب افزایش یون  $Ca$  در ترکیبات فاقد یون  $Pr$  را نشان می‌دهد. از طرفی با محاسبه فواصل بانندی  $O(2)$ - $Cu(2)$ ، دیده می‌شود که با افزایش این یون، طول باند مذکور افزایش می‌یابد. یعنی صفحات  $CuO_2$  در این ترکیبات تخت‌تر می‌شوند (در توافق با [۳۰]). در نمونه‌های دارای درصد ثابتی از یون  $Pr$  (مثلاً ۱۰٪) و با مقادیر مختلفی از آلیس  $Ca$ ، دیده می‌شود که با افزایش این یون پارامتر  $a$  شبکه کاهش می‌یابد و این کاهش تا حد بهینه آلیس یون  $Ca$  ادامه پیدا می‌کند و از این حد بهینه به بعد، با افزایش بیشتر غلظت  $Ca$ ، پارامتر  $a$  افزایش می‌یابد. این روند تغییرات برای سری ترکیبات با مقدار درصد دیگری از  $Pr$  (۱۵٪) نیز دیده می‌شود. همچنین در این ترکیبات نیز با محاسبه فواصل بانندی و زوایا در صفحات  $CuO_2$ ،  $O(2)$ - $Cu(2)$ ،  $Cu(2)$ ، به خوبی دیده می‌شود که با افزایش غلظت یون  $Ca$ ، تا حد بهینه آلیس، زاویه نامبرده کوچکتر شده (صفحات خمیده‌تر می‌شوند) و فواصل بانندی به همراه کاهش در پارامتر  $a$  شبکه، کاهش می‌یابند و از این حد بهینه آلیس به بعد، صفحات رسانای  $CuO_2$  تخت می‌شوند. این روند تغییرات مشاهده شده با روند افزایش و کاهش دمای گذار نمونه‌ها ( $T_c$ ) در

دیگر نیز خروجی میدان مغناطیسی اعمال شده را داده تا منحنی پسماند مغناطیسی نمونه ابررسانای مورد نظر را رسم کند. برای کاهش دمای نمونه‌ها، از یک یخچال نیتروژن مایع استفاده می‌شود. با تغییر میدان مغناطیسی با آهنگ یکنواخت و آرام، منحنیهای مغناطش نمونه‌هایی که دمای گذاری بالای دمای  $77K$  دارند، رسم شدند.

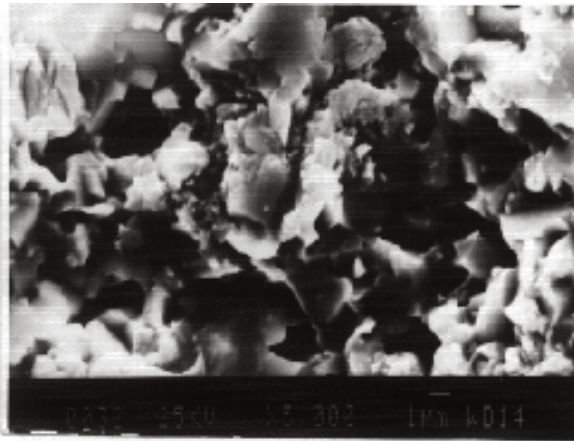
### ۳. نتایج و بحث

آنالیز طیفهای اشعه  $X$  - نمونه‌ها، یک ساختار پرووسکایت تک‌فاز اورتورومبیک با گروه فضایی  $Pmmm$  را از خود نشان می‌دهند. همچنین طیف بعضی نمونه‌ها، قبل و بعد از مرحله کلوخه‌سازی، گرفته و با هم مقایسه شده‌اند. دیده می‌شود که فازهای ناخالصی  $PrBaO_3$ ،  $BaCuO_3$  و  $CaCu_2O_7$  با قله‌های اصلی به ترتیب در مکانهای  $2\theta = 29/3^\circ$ ،  $2\theta = 33/94^\circ$  و  $2\theta = 28/9^\circ$  به شدت پس از مرحله کلوخه‌سازی کاهش یافته و فقط در بعضی نمونه‌ها که دارای درصد بالایی از یونهای  $Pr$  و  $Ca$  هستند، فازهای ناخالصی  $BaCuO_3$  و  $CaCu_2O_7$  حدود ۱٪ خود را نشان می‌دهند و فاز ناخالصی قابل توجه دیگری حضور ندارد [۲۳ و ۲۷]. حضور فاز ناخالصی  $BaCuO_3$  ممکن است نشان دهنده جانشینی مقدار جزئی از یون  $Pr$  در سامانه  $Ba$  باشد [۲۸]. در این صورت با نزدیک شدن یون  $Pr$  به زنجیره‌ها، اضافی بار مثبت این یون می‌تواند قسمتی از بار منفی روی اتمهای اکسیژن در زنجیره‌ها را تحت تاثیر قرار داده و در نتیجه باعث کاهش غلظت حفره‌های متحرک ابررسانایی در ترکیب (موضعی شدن حفره‌های متحرک) و سپس باعث افت  $T_c$  شود [۲۱].

برای آنالیز دقیق طیفهای اشعه  $X$  - به دست آمده، از نرم افزار Rietveld استفاده کردیم. با استفاده از این نرم‌افزار، طیف پراش اشعه  $X$  - نمونه‌ها با غلظتهای مختلفی از یونهای  $Pr$  و  $Ca$ ، آنالیز و اندیس‌گذاری شده‌اند و نیز ثابتهای شبکه به دست آمدند. جدول ۱، یک نمونه از نتایج این آنالیز را برای ترکیب  $(x=0/0$  و  $z=0/15)$  نشان می‌دهد. در این جدول، اندیسهای میلر ( $hkl$ ) مربوط به قله‌های مشاهده شده و مقادیر مشاهده شده ( $I_{obs}$ ) و محاسبه شده ( $I_{cal}$ ) شدت هر قله، برای مقایسه داده شده‌اند. مقایسه داده‌های شدت قله‌های محاسبه شده و

جدول ۱. مقادیر hkl و I<sub>cal</sub> و I<sub>obs</sub> برحسب مکان قله‌های مشاهده شده برای نمونه (Z=۰/۱۵ و X=۰/۰) با استفاده از آنالیز Rietveld

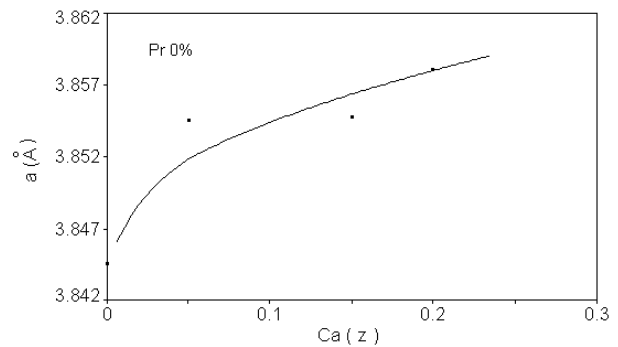
I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	l	k	h	محل (۲θ)	شماره
۱	۹	۱	۰	۱	۲۴/۳۶۹	۱۴
۰	۰	۲	۱	۰	۲۷/۴۲۴	۱۵
۰	۰	۲	۱	۰	۲۷/۴۹۳	۱۶
۱	۰	۲	۰	۱	۲۷/۷۱۹	۱۷
۰	۰	۲	۰	۱	۲۷/۷۸۹	۱۸
۴	۴	۴	۰	۰	۳۰/۵۹۸	۱۹
۲	۲	۴	۰	۰	۳۰/۶۷۵	۲۰
۹۸	۹۸	۳	۱	۰	۳۲/۴۲۳	۲۱
۵۰	۴۹	۳	۱	۰	۳۲/۵۰۵	۲۲
۹۳	۸۹	۰	۱	۱	۳۲/۵۹۷	۲۳
۱۰۵	۹۸	۳	۰	۱	۳۲/۶۷۷	۲۴
۴۸	۴۴	۰	۱	۱	۳۲/۶۷۹	۲۵
۵۳	۴۹	۳	۰	۱	۳۲/۷۶۰	۲۶
۱۱	۱	۱	۱	۱	۳۳/۵۱۱	۲۷
۲	۱	۱	۱	۱	۳۳/۵۹۶	۲۸
۱	۴	۲	۱	۱	۳۶/۱۳۱	۲۹
۱۷	۲	۲	۱	۱	۳۶/۲۲۳	۳۰
۵۵	۸	۴	۱	۰	۳۸/۴۴۶	۳۱
۲	۴	۵	۰	۰	۳۸/۵۱۵	۳۲
۵	۴	۴	۱	۰	۳۸/۵۴۴	۳۳
۱	۲	۵	۰	۰	۳۸/۶۱۴	۳۴
۵۲	۷	۴	۰	۱	۳۸/۶۶۵	۳۵
۱۹	۴	۴	۰	۱	۳۸/۷۶۴	۳۶
۲	۲۸	۳	۱	۱	۴۰/۱۶۷	۳۷
۱	۱۴	۳	۱	۱	۴۰/۲۷۱	۳۸
۵	۲	۵	۱	۰	۴۵/۱۸۰	۳۹
۱	۱	۵	۱	۰	۴۵/۲۹۸	۴۰
۱	۱۰	۴	۱	۱	۴۵/۳۱۲	۴۰
۰	۲	۵	۰	۱	۴۵/۳۷۳	۴۲
۳۲	۵	۴	۱	۱	۴۵/۴۳۰	۴۳
۱۶	۱	۵	۰	۱	۴۵/۴۹۱	۴۴
۲۸	۲۵	۰	۲	۰	۴۶/۳۹۰	۴۵
۱۹	۱۲	۰	۲	۰	۴۶/۵۱۱	۴۶
۱	۱۷	۶	۰	۰	۴۶/۶۲۹	۴۷
۴۱	۹	۶	۰	۰	۴۶/۷۵۱	۴۸
۱	۱	۱	۲	۰	۴۷/۰۷۵	۴۹
۲۴	۲۴	۰	۰	۲	۴۷/۱۴۱	۵۰
۰	۰	۱	۲	۰	۴۷/۱۹۸	۵۱
۰	۱۲	۰	۰	۲	۴۷/۲۶۴	۵۲
۰	۱	۱	۰	۲	۴۷/۸۱۸	۵۳
۰	۰	۱	۰	۲	۴۷/۹۴۳	۵۴
۰	۲	۲	۲	۰	۴۹/۰۸۵	۵۵
۰	۱	۲	۲	۰	۴۹/۲۱۵	۵۶
۰	۲	۲	۰	۲	۴۹/۸۰۵	۵۷
۰	۱	۲	۰	۲	۴۹/۹۳۷	۵۸
۱	۱	۵	۱	۱	۵۱/۳۲۳	۵۹
۰	۰	۵	۱	۱	۵۱/۴۵۹	۶۰



شکل ۲. تصاویر SEM نمونه‌های  $GdPrCa-123$  (الف)  $(z=0/15)$  و  $(x=0/15)$ ، (ب)  $(z=0/2)$  و  $(x=0/3)$  ( $\times 5000$ ).

اعمال شده در هنگام دیسک کردن پودرها، اندازه دانه‌ها و همچنین به عملیات حرارتی در مراحل تکلیس و کلوخه سازی بستگی دارد.

در اندازه‌گیریهای الکتریکی، دیده می‌شود که با افزایش یون Pr در ترکیب،  $T_c$  افت می‌کند و با افزایش این یون، پهن‌شدگی در ناحیه دمای گذار نمونه‌ها، بیشتر می‌شود. همچنین در نمونه‌های با درصد بالایی از غلظت این یون، دیده می‌شود که شیب حالت هنجار نمونه‌ها کم شده و شانه‌هایی در نزدیکی  $T_{onset}$  مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده دور شدن نمونه‌ها از حالت فلزی و نزدیک شدن به حالت نیمه رسانایی است. کم شدن شیب حالت هنجار نمونه و نیز شانه‌های مذکور، به علت آلایش یون پارامغناطیسی Pr در ترکیب، در شکل ۳ کاملاً مشهود است. از طرفی، با افزایش یون Ca در ترکیب، تفاوت چشمگیری در شیب حالت هنجار و نیز پهن‌شدگی در ناحیه



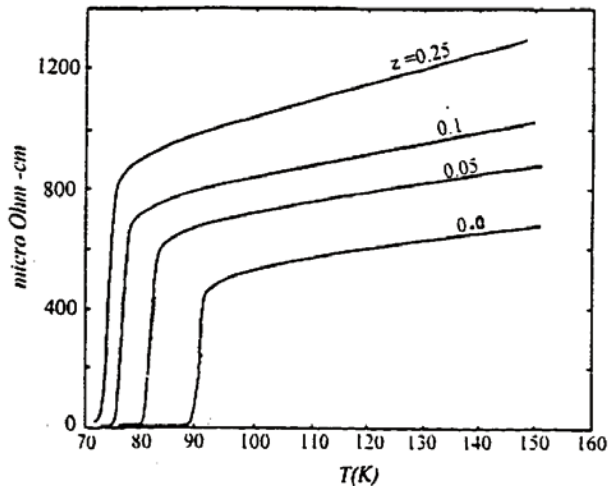
شکل ۱. منحنی تغییرات پارامتر  $a$  شبکه برحسب غلظت یون Ca در ترکیبات  $Gd_{1-z}Ca_z-123$ . خط راهنمای چشم است.

اندازه‌گیریهای الکتریکی همخوانی داشته و از نظر نظری هم منطقی به نظر می‌رسد: آلایش حفره در صفحات رسانای  $CuO_p$  باعث کاهش پارامتر  $a$  شبکه می‌شود [۳۲ و ۳۳]. افزایش پارامتر  $a$  شبکه، پس از حد بهینه آلایش یون کلسیم، نشان بر آلایش نشدن حفره به ترکیب و یا احتمالاً بیش از حد آلایش شدن حفره به دستگاه است (اثر Overdoping) [۲۳].

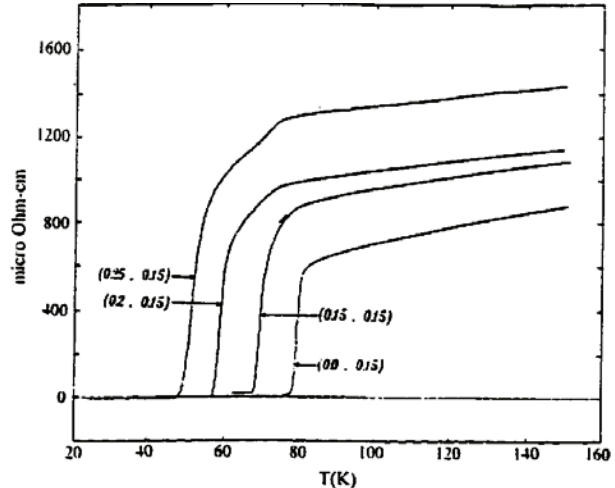
مقدار اکسیژن نمونه‌ها،  $(\delta-7)$ ، به وسیله نرم‌افزار Rietveld به دست آمد. با توجه به عدم دقت بالای این روش در تعیین مقدار اتمهای سبک، دیده شد که مقدار اکسیژن نمونه‌ها نسبت به افزایش یا کاهش غلظت یونهای آلایشی Pr و Ca ثابت می‌باشد. مقدار متوسط اکسیژن کل نمونه‌ها برابر  $7.87 \pm 0.02$  به دست آمد.

تصاویر به دست آمده از آنالیز SEM نشان می‌دهند که شکل دانه‌ها در این ترکیبات سوزنی بوده و نمونه‌ها متخلخل هستند و دانه‌ها به طور یکنواخت در نمونه پخش شده‌اند (در توافق با [۳۴]). شکل ۲، عکسهای مربوط به آنالیز SEM بعضی از نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با مشاهده و اندازه‌گیری دانه‌ها در این عکسها، به نظر می‌رسد که با افزایش غلظت یون Pr در نمونه‌ها، فاصله بین دانه‌ها بیشتر می‌شود، یعنی فاز عایق قویتر می‌گردد و با افزایش غلظت یون Ca در نمونه‌های با  $x=0$ ، حجم دانه‌ها کمی افزایش می‌یابد. این مشاهدات با نتایج اندازه‌گیریهای الکتریکی و آنالیزهای XRD نمونه‌ها، همخوانی دارند [۲۷].

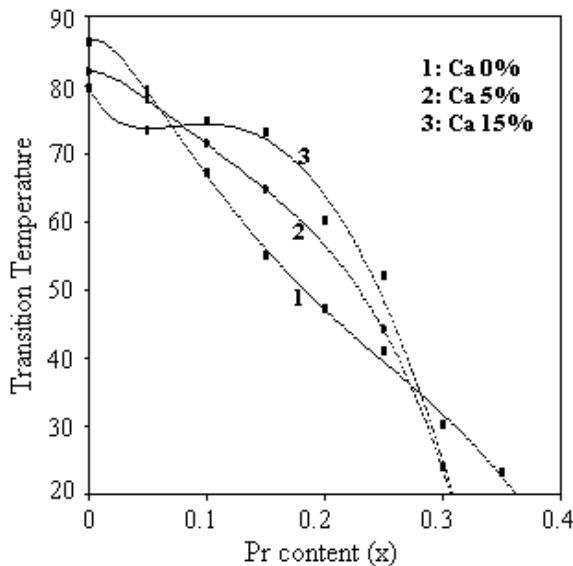
چگالی جرمی نمونه‌ها در حدود  $5/6 \text{ gr/cm}^3$  به دست آمد که با مقدار نظری آن همخوانی دارد و مقدار آن به اندازه نیروی



شکل ۴. منحنی مقاومت ویژه برحسب دمای نمونه‌های  $Gd_{1-x}Pr_xCa_z$  با مقادیر  $z=0/0$  و  $0/05$  و  $0/1$  و  $0/25$ .



شکل ۳. منحنی مقاومت ویژه برحسب دما نمونه‌های  $GdPrCa-123$  با غلظت ثابت یون Ca (۱۵٪) و با مقادیر متفاوت یون Pr  $0/25$ ،  $x=0/0$ ،  $0/15$ ،  $0/2$ .



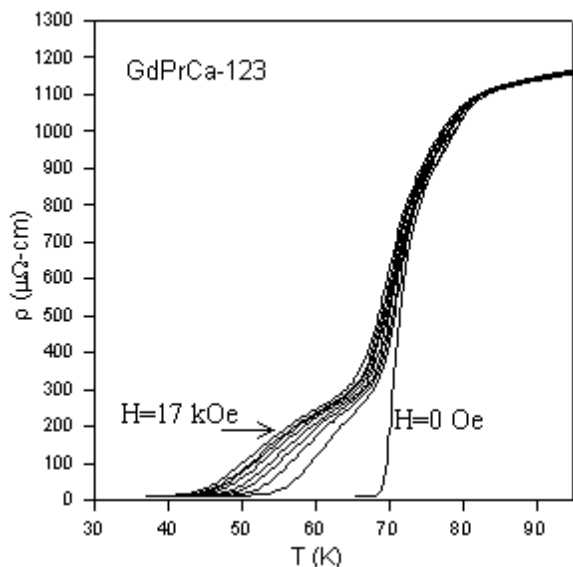
شکل ۵. منحنی دمای گذار برحسب غلظت یون Pr در نمونه‌های  $GdPrCa-123$ . (الف)  $Ca 0\%$ ، (ب)  $Ca 5\%$ ، (ج)  $Ca 15\%$  خطوط راهنمای چشم‌انداز. نقاط شکل (الف) از مرجع [۲۱] اخذ شده‌اند.

مخالف مشاهدات پیشنهاد شده در نمونه‌های  $YCa-123$  و  $RCa-123$  [۳۶ و ۱۵] به نظر می‌آید. مطابق شکل ۶ (ب) و (ج)، اندازه‌گیریهای مقاومت الکتریکی نمونه‌های دارای Pr یکسان و مقادیر مختلف Ca، منجر به مقادیر دمای گذار  $T_c$  می‌شود که حد بهینه‌ای را برای مقادیر Ca نشان می‌دهد. با آلایش یون Ca به ترکیبات  $GdPr-123$ ، بار اضافی Pr جبران شده و  $T_c$  بالا می‌رود. از این مقدار بهینه به بعد، با افزایش بیشتر یون Ca

گذار دیده نمی‌شود، که این مشاهده به غیرمغناطیسی بودن یون Ca نسبت داده می‌شود. شکل ۴، منحنی مقاومت ویژه برحسب دمای نمونه‌های دارای فقط یون کلسیم را نشان می‌دهد. در این شکل دیده می‌شود که با افزایش یون Ca در ترکیبات فاقد Pr،  $T_c$  افت می‌کند.

با استفاده از داده‌های اندازه‌گیریهای الکتریکی، سه منحنی  $T_c(x)$  برای  $z=0/0$  و  $0/05$  و  $0/15$  با مقادیر مختلفی از غلظت Pr را به دست آوردیم. در هر سه منحنی، دیده می‌شود که روندی خطی، طبق نظریه AG، دیده نمی‌شود. یعنی با اضافه کردن یون Ca به ترکیبات و حذف بار اضافی Pr توسط کمبود بار یون Ca، روند غیرخطی مشاهده شده در شکل ۵ (الف) [۲۱] حذف نگردیده است. با وجود اینکه، یون کلسیم مقادیر  $T_c$  نقاط در محدوده  $0/25$  تا  $x=0/15$  را افزایش داده، ولی هنوز روند غیرخطی بودن تداوم دارد (شکل ۵ (ب) و (ج)). این آشکارا نشان می‌دهد که احتمالاً یون Ca با جبران اضافی بار Pr، در صدد حذف این روند غیرخطی برآمده، اما به دلیل حضور اثر مخرب دیگری برای یون Pr، روند غیرخطی هنوز باقی است.

اندازه‌گیریهای الکتریکی نمونه‌های  $Ca$  دار فاقد Pr، نشان می‌دهند که با افزایش یون Ca در ترکیب، دمای گذار کاهش می‌یابد. نکته جالب مشاهده شده آن است که این روند، یک روند غیرخطی است [۲۳ و ۳۵] (شکل ۶ (الف)). این مشاهده،



شکل ۷. گذار مقاومت نمونه سرامیکی  $Gd_{0.75}Pr_{0.15}Ca_{0.1}123$  نسبت به دما در حضور میدان مغناطیسی با مقادیر مختلف به ترتیب  $0\text{Oe}$ ،  $1000\text{Oe}$ ،  $3000\text{Oe}$ ،  $5000\text{Oe}$ ،  $7000\text{Oe}$ ،  $10\text{kOe}$ ،  $13\text{kOe}$  و  $15\text{kOe}$  با افزایش میدان اعمالی، پهن شدگی در گذار افزایش می‌یابد.

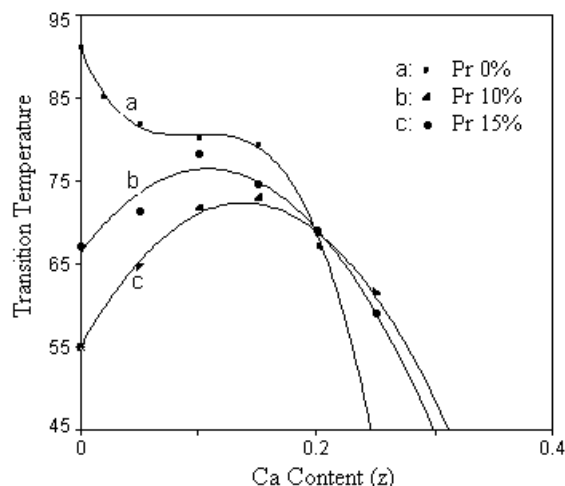
زوج شدگی فاز پارامتر نظم دو ابرسانی که تشکیل یک اتصال جوزفسون را می‌دهند، می‌شود. در نتیجه، در جریان dc جوزفسون یک ولتاژ نوفه با مقدار متوسط غیرصفر، ایجاد می‌شود.

رابطه اصلی نظریه AH در حد جریانهای الکتریکی کم به صورت ذیل است:

$$\rho = \rho_n \left[ I_0 \left( \frac{\gamma}{\gamma_c} \right) \right]^{-2} \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{U_0}{k_B T} = \frac{A}{H} (1-t)^q \quad (2)$$

که در آن  $\rho_n$  مقاومت ویژه حالت هنجار اتصالات،  $I_0$  تابع بسل اصلاح شده،  $U_0$  انرژی سد پتانسیل در برابر حرکت شارها،  $A$  پارامتر ثابت،  $H$  میدان مغناطیسی و  $t = \frac{T}{T_c}$  می‌باشند. از برازش داده‌های خود با این نظریه توانستیم وابستگی پارامتر  $\gamma$  را به دما، میدان و مقدار غلظت یونهای آلایش  $Pr$  و  $Ca$  بدین طریق که: ابتدا چهار پارامتر  $\rho_n$ ،  $C = \frac{A}{H}$ ،  $T_c$  و  $q$  را در رابطه AH، آزاد فرض کردیم و محدوده پهن شدگی ناشی از میدان



شکل ۶. منحنی دمای گذار برحسب مقدار غلظت یون Ca در ترکیبات  $GdPrCa-123$ . (الف)  $Pr 0\%$ ، (ب)  $Pr 10\%$ ، (ج)  $Pr 15\%$  خطوط، راهنمای چشم‌اند.

دمای گذار بالا نرفته و کاهشی در  $T_c$  مشاهده می‌شود. همچنین، با افزایش بیشتر درصد یون  $Pr$ ، علاوه بر کاهش  $T_c$ ، مقدار بهینه مربوط به مقدار  $Ca$ ، افزایش می‌یابد. یعنی نهایتاً جابه‌جایی افقی و عمودی در قله این منحنیها دیده می‌شود (در توافق با [۳۶، ۳۷]).

به دلیل بررسی جنبه‌های دیگر مساله، علاوه بر اندازه‌گیریهای الکتریکی، آزمایشهای مغناطیسی این مواد نیز مورد توجه قرار گرفتند. تحت اعمال میدان مغناطیسی، منحنی مقاومت الکتریکی برحسب دمای نمونه‌ها در ناحیه گذار، دو بخش مجزا را نشان می‌دهد (شکل ۷). یک قسمت که دارای شیب تند است با  $\Delta T \cong 1\text{K}$ ، که تحت میدانهای با مقادیر مختلف تقریباً بدون تغییر می‌ماند، به ابرسانی در داخل دانه‌ها نسبت داده می‌شود. این قسمت به یک قسمت دم مانند منتهی می‌شود. این قسمت به زوج شدگی ضعیف بین دانه‌ها ربط داده می‌شود [۳۸]. به طور کاملاً مشهودی دیده می‌شود که این قسمت، با افزایش میدان مغناطیسی، به سمت دماهای پایتتر متمایل می‌شود. قسمت دومی شکل این منحنی را با نظریه Ambegaokar و Halperin (AH) که مربوط به لغزش فازی توسط اثرات گرمایی (TAPS) است [۳۹]، برازش دادیم و برای توصیف علت حضور این دمها و پهن‌شدگیها از این نظریه استفاده کردیم. بنابراین نظریه، در دماهای نزدیک به دمای گذار در نمونه‌های ابرسانا، افت و خیزهای گرمایی باعث تخریب



شار عمل کرده و باعث افزایش انرژی میخ کوبی و نیز چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها می‌شود [۴۰ و ۴۱]. بدین ترتیب که، پارامتر C در دماهای نزدیک به دمای گذار را می‌توان به صورت ذیل نوشت [۳۸]:

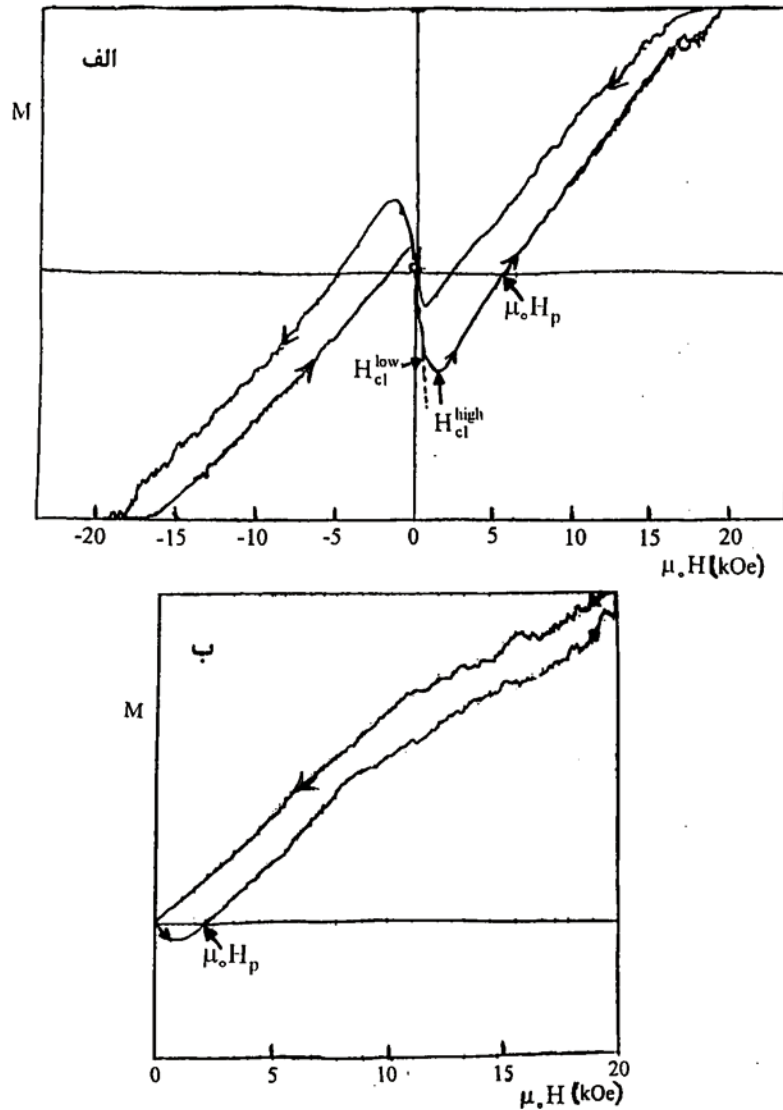
$$C = \frac{J_{cj}(0) \hbar a^2}{ek_B T_c} \quad (3)$$

که در آن  $J_{cj}(0)$  چگالی جریان بحرانی در دمای صفر و  $a$  متوسط اندازه دانه‌هاست. برای نمونه، مشاهده شد که با افزایش ۱۵٪ ناخالصی Ca به Gd-۱۲۳، مقدار چگالی جریان بحرانی از  $49/6 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  به  $65/2 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  به ترتیب برای Gd-۱۲۳ و Gd<sub>۰.۸۵</sub>Ca<sub>۰.۱۵</sub>-۱۲۳ در میدان اعمالی  $H=3\text{kOe}$  افزایش یافت و با افزایش ۰/۱۵ ناخالصی Pr به ترکیب Gd<sub>۰.۸۵</sub>Ca<sub>۰.۱۵</sub>-۱۲۳ چگالی جریان بحرانی در میدان اعمالی  $H=3\text{kOe}$  از  $65/2 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  به  $35/9 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  کاهش یافت. این مشاهدات، بیانگر این هستند که یون Ca تا حد بهینه آلایش مانند مراکز میخ کوبی شار عمل کرده و باعث افزایش چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها می‌شود و یون Pr به عنوان یک ارتباط ضعیف عمل کرده و در واقع با افزایش آن چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها را کاهش می‌دهد [۴۰]. شکل ۷ یک نمونه از پهن شدگیهای دیده شده هنگام گذار نمونه تحت اعمال میدان مغناطیسی را نشان می‌دهد. برای وضوح بهتر قسمت پهن شدگی، نمودار از دمای ۹۵K رسم شده است.

آزمایشهای مغناطیسی دیگری که روی نمونه‌ها انجام شد، اندازه‌گیریهای مغناطش نمونه‌ها بود. مغناطش نمونه‌ها در محدوده دمایی ۷۷ تا ۳۰۰K با استفاده از دستگاه VSM انجام شد. شکل ۸ حلقه پسماند مغناطش دو نمونه Gd-۱۲۳ و Gd<sub>۰.۹۵</sub>Ca<sub>۰.۰۵</sub>-۱۲۳ را در دمای ۷۷K و به ترتیب در محدوده میدانی ۲۰kOe تا ۲۰kOe- و ۰ تا ۲۰kOe نشان می‌دهد. در این شکلها، اثر مایسنر به وضوح دیده می‌شود. افزایش میدان در ابتدا، موجب افزایش خاصیت دیامغناطیسی شده و سپس با افزایش بیشتر میدان، این خاصیت کاهش یافته و در میدان  $\mu_0 H_p$  تقریباً به صفر می‌رسد. در این نقطه، مغناطش نمونه تغییر علامت داده و این نشان‌دهنده ظهور خاصیت پارامغناطیسی است. با افزایش بیشتر میدان، مغناطش در جهت مثبت افزایش می‌یابد. مقدار  $\mu_0 H_p$  در دمای ۷۷K برای نمونه Gd-۱۲۳ حدوداً برابر ۵۵۰mT و برای نمونه

در شکل ۷ را با این رابطه برازش دادیم. درگام بعدی از فرایند برازش، یکی از پارامترها مثلاً  $\rho_n$  را ثابت فرض نموده (با استفاده از اطلاعات به دست آمده از برازش قبلی) و سه پارامتر دیگر را آزاد گرفتیم و به همین ترتیب فرایند برازش را ادامه دادیم. در نتیجه توانستیم اعداد مناسبی برای چهار پارامتر مذکور و برای چهار نمونه Gd-۱۲۳، Gd<sub>۰.۸۵</sub>Ca<sub>۰.۱۵</sub>-۱۲۳، Gd<sub>۰.۷۵</sub>Pr<sub>۰.۱۵</sub>Ca<sub>۰.۱۵</sub>-۱۲۳ و Gd<sub>۰.۷۵</sub>Pr<sub>۰.۱۵</sub>Ca<sub>۰.۱۵</sub>-۱۲۳ به دست آوریم که گذار آنها تحت میدان مغناطیسی قرار گرفته بود، نتایج به دست آمده از قرار زیر است [۴۰]:

۱. دیده شد که مقدار  $\rho_n$  نمونه‌ها، تقریباً برابر مقدار مقاومت نقطه‌ای است که متحنیها از آن شروع به پهن شدگی می‌کنند (نقطه branch).
۲. مقدار  $T_c$  حدوداً برابر مقدار  $T_{onset}$  به دست آمد. البته برای نمونه Gd<sub>۰.۷۵</sub>Pr<sub>۰.۱۵</sub>Ca<sub>۰.۱۵</sub>-۱۲۳ این مقدار حدوداً برابر  $T_c^{mid}$  مشاهده شد.
۳. همچنین مشاهده شد که با افزایش میدان مغناطیسی اعمالی، مقدار  $q$  افزایش یافته و مقدار پارامتر C کاهش می‌یابد. به طور نوعی، این وابستگی دمایی در نمونه ۱۲۳- Gd از  $(1-t)^{1/07}$  در  $H=1\text{kOe}$  به سمت  $(1-t)^{2/4}$  در  $H=10\text{kOe}$  تغییر می‌کند. در دمای زیر دمای گذار، افزایش پارامتر  $q$  و کاهش C به معنای کاهش انرژی فعال‌سازی ( $U_0$ ) و یا کاهش پارامتر  $\gamma$  است.
۴. به علاوه، تحت یک میدان اعمالی ثابت، مشاهده شد که با افزایش مقدار یون Ca به ترکیب، پارامترهای  $q$  و C افزایش می‌یابند. افزایش پارامتر C، نشان‌دهنده افزایش  $U_0$  یا  $\gamma$  است.
۵. تحت یک میدان اعمالی ثابت، با افزایش مقدار یون Pr، افزایش جزئی پارامتر  $q$  دیده شد. مثلاً وابستگی دمایی  $\gamma$  در  $H=5\text{kOe}$  از  $(1-t)^{2/89}$  برای Gd<sub>۰.۸۵</sub>Ca<sub>۰.۱۵</sub>-۱۲۳ به فرم  $(1-t)^{2/99}$  برای نمونه Gd<sub>۰.۷۵</sub>Pr<sub>۰.۱۵</sub>Ca<sub>۰.۱۵</sub>-۱۲۳ در می‌آید.
۶. وابستگی میدانی پارامتر  $\gamma$  به صورت  $\gamma \propto H^{-n}$  به دست آمد که مقدار  $n$  برای نمونه‌های Gd-۱۲۳، Gd<sub>۰.۸۵</sub>Ca<sub>۰.۱۵</sub>-۱۲۳، Gd<sub>۰.۷۵</sub>Pr<sub>۰.۱۵</sub>Ca<sub>۰.۱۵</sub>-۱۲۳ و Gd<sub>۰.۷۵</sub>Pr<sub>۰.۱۵</sub>Ca<sub>۰.۱۵</sub>-۱۲۳ به ترتیب برابر ۰/۳۶، ۰/۲۶، ۰/۲۸ و ۰/۳۹ به دست آمد [۴۰]. همچنین، توانستیم به این نکته دست یابیم که با آلایش یون Ca در یک حد بهینه، این یون به عنوان مرکز میخ کوبی



شکل ۸. منحنی مغناطش نمونه سرامیکی (الف)  $Gd-123$  و (ب)  $Gd_{0.95}Ca_{0.05}-123$  در دمای  $T=VK$  نسبت به میدان مغناطیسی. اثر مایسنر به وضوح دیده می شود.

$H_{Cl}^{high}$  و  $H_{Cl}^{low}$  در دمای  $77K$  برای نمونه  $Gd-123$  به ترتیب برابر  $50mT$  و  $125mT$  و برای نمونه  $Gd_{0.95}Ca_{0.05}-123$  به ترتیب برابر  $50mT$  و  $85mT$  به دست آمد. همچنین، این حلقه‌های پسماند نشان می دهند که میدان بحرانی بالایی این نمونه‌ها ( $H_{c2}$ )، بزرگتر از  $2T$  می باشد. لازم به ذکر است که مقادیر  $H_{Cl}^{high}$  و  $H_{Cl}^{low}$  برای ابررساناها نوعاً کمتر از مقادیر فوق است که این امر می تواند ناشی از خطا در محدود بودن بازه‌ای باشد که میدان مغناطیسی اندازه‌گیری شده را نشان می دهد.

$Gd_{0.95}Ca_{0.05}-123$  برابر  $222mT$  دیده می شود. حلقه‌های پسماند مشاهده شده در شکل ۸، در نتیجه میخ‌کوبی شارها در مرزهای بین دانه‌ها به وجود می آیند. جهت‌گیری متفاوت دانه‌ها در بلور، در رفتگیها، حفره‌ها و ناخالصیها موجب این نوع میخ‌کوبی شار می شوند.

با استفاده از منحنیهای موجود در شکل ۸، می توان میدانهای بحرانی پایینی این نمونه‌ها را به دست آورد:  $H_{Cl}^{low}$  میدان بحرانی پایین است که در آن، منحنی از خط مستقیم در نزدیکی مبدا منحرف می شود و  $H_{Cl}^{high}$  میدان بحرانی پایینی است که در آن، منحنی با افزایش میدان، کمینه‌ای را نشان می دهد. مقادیر

## ۴. نتیجه گیری

نشان می دهد. با استفاده از این مشاهدات پیشنهاد می شود که احتمالاً یون Ca علاوه بر ایجاد تغییرات ساختاری در شبکه مثل تخت تر کردن صفحات  $\text{CuO}_x$ ، همچنین به علت زیادی تزریق حفره به این صفحات (اثر Overdoping) و رقابت این دو اثر، باعث غیرخطی شدن منحنی  $T_c(z)$  و افت ابررسانایی شده است. با اعمال میدان مغناطیسی، برد میدان بحرانی پایینی ( $H_{ci}$ ) این ترکیبات سرامیکی در مرتبه mT به دست می آید. همچنین دیده می شود که یکی از دلایل پهن شدگی در منحنی گذار مقاومت نمونه ها در حضور میدان مغناطیسی خارجی، حضور پدیده لغزش فاز درون مرز دانه هاست. میدان مغناطیسی باعث می شود که لغزش فاز دو ابررسانایی که تشکیل اتصال جوزفسون می دهند، بیشتر شود و در نتیجه با افزایش میدان اعمالی، آهنگ لغزش فاز و در نتیجه پهن شدگی در گذار مقاومت نمونه ها بیشتر شود. همچنین دیده می شود که در میدان اعمالی ثابت، افزایش یون Ca تا حد بهینه ای از آلایش به عنوان افزایش مراکز میخ کوبی عمل کرده و باعث افزایش چگالی جریان بحرانی نمونه ها می شود و با افزایش یون Pr کاهش در چگالی جریان بحرانی مشاهده می شود. پیشنهاد می شود که یون Pr به عنوان یک ارتباط ضعیف عمل کرده و موجب کاهش انرژی میخ کوبی می شود.

## قدردانی

از همکاریهای بی دریغ گیتی ذوالفقارخانی، پیمان صاحب سرا و مهران قمی نژاد تشکر فراوان می کنیم. بخشی از این تحقیق با کمک مالی از جانب دفتر معاونت پژوهشی و مدیر کل تحصیلات تکمیلی دانشگاه صنعتی شریف صورت گرفته است.

همان گونه که دیده شد، منحنی  $T_c(x)$  نمونه های  $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x$  ۱۲۳ یک روند غیرخطی را برخلاف نظریه شکست جفت ابریکاسوف-گورکف نشان می دهد. با آلایش این ترکیبات با یون  $\text{Ca}^{2+}$ ، این روند غیرخطی حذف نمی گردد. همچنین، منحنیهای  $T_c(x,z)$  نمونه های سرامیکی  $\text{GdPrCa}$  ۱۲۳، فرم سهمی شکلی با قله بیشینه ای در  $T_c$  نشان می دهند. با بررسی دقیق این منحنیها، دیده می شود که با افزایش یون Pr در سری ترکیبات با درصد خاصی از Pr و در غلظتهای متفاوتی از یون Ca، یک انتقال عمودی در بیشینه منحنی به سمت دماهای پایینتر و یک انتقال افقی به سمت غلظتهای بیشتر یون Ca مشاهده می شود. پیشنهاد می شود که انتقال افقی در جهت غلظتهای بالاتر یون Ca، اثر دوم Pr یعنی پر شدن حفره های رسانش در صفحات  $\text{CuO}_x$  به علت زیادی بار Pr را موجب شده و انتقال عمودی، اثر مخرب دیگری را برای یون Pr تایید می کند. مشاهدات نتایج XRD، ناخالصی  $\text{BaCuO}_x$  را در ترکیبات با درصد بالایی از یونهای Pr و Ca نشان می دهند. جانیشینی مقدار جزئی از یون Pr در سامانه Ba و موضعی کردن حفره های متحرک اثرات مخرب دیگر حضور Pr در ترکیب است.

آنالیز طیفهای پراش اشعه X - نمونه های  $\text{Gd}_{1-z}\text{Ca}_z$  ۱۲۳ - نشان می دهند که با افزایش یون Ca، به طور متوسط پارامتر a شبکه و حجم سلول واحد افزایش می یابند. از طرفی با محاسبه زوایای  $\text{Cu}(2)$ - $\text{O}(2)$ - $\text{Cu}(2)$  در صفحات  $\text{CuO}_x$ ، دیده می شود که با افزایش یون Ca، این صفحات، تخت تر می شوند. همچنین منحنی  $T_c(z)$  این نمونه ها یک کاهش غیرخطی را

## مراجع

1. J G Bednorz and K A Muller, *Z Phys. B* **64** (1986) 189; J G Bednorz, K A Muller and M Takashige, *Science* **236** (1987) 73.
2. W L McMillan, *Phys. Rev.* **B167** (1968) 331.
3. P H Hor, R L Meng, Y Q Wang, L Gao, J Z Huang, J Bechtold, K Forster and C W Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1891.
4. Z Fisk J. D. Thompson, E Zirngiebl, J L Smith and S W Cheong, *Solid State Commun.* **62** (1987) 743.
5. L Soderholm K Zhang, D G Hinks, M A Beno, J D Jorgensen, C U Segre, I V Schuller, *Nature* **328** (1987) 604.
6. J K Liang et al., *J. Phys. B* **69** (1987) 137.
7. Y Dalichaouch, M S Torikachvili, E A Early, B W Lee, C L Seaman, K N Yang, H Zhou and M B Maple, *Solid State Commun.* **65** (1988) 1001.
8. J J Neumeier, T Bjornholm, M B Maple, J J Phyne and J A Gotaas, *Physica C* **166** (1990) 191.
9. J S Kang, J W Allen, Z X Shen, W P Ellis, J J Yeh, B W Lee, M B Maple, W E Spicer and I Lindau, *J. Less Common Metals* **148** (1989) 121.
10. L Soderholm and G L Goodman, *J. Solid State Chem.* **1** (1989) 121.
11. G Collin, P A Albouy, P Monod and M Riboult, *J. Phys. (Paris)* **51** (1990) 1163.

۲۷. پایان نامه کارشناسی ارشد، حمیده شاکری پور، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده فیزیک، آزمایشگاه تحقیقاتی

مغناطیس (MRL) (۱۳۷۷).

28. B Okai, M Kosuge, H Nozaki, K Takahashi and M Ohta, *Jpn. P. Appl. Phys.* **27** (1988) L41.
29. R G Kulkarni, R L Raibagkar, G K Bichile, I A Shaikh, J A Bhalodia, G J Baldha and D G Kubekar, *Supercond. Sci. Technol.* **6** (1993) 678.
30. V P S Awana, S K Malik and W B Yelon, *Mod. Phys. Lett.* **B6** (1992) 33.
31. G Cao, Y. Qia, H Wu, Z Chen and Y. Zhang, *J. Supercond.*, (1996) 89.
32. M H Whangbo, D B Kang and C C Toradi, *Physica C* **158** (1989) 371.
33. M H Whangbo, D B Kang and C C Toradi, *Science* **249** (1990) 1143.
34. M Akhavan and Z Yamani, *Mat. and Manu. Proc.*, **13** (1998) 811.
35. H Shakeripour and M Akhavan, in *Proceedings of the First Regional Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM-99)*, eds. M Akhavan, J Jensen, K Kitazawa, vol. A (World Scientific, Singapore, 2000) 161.
36. L C Tung, J C Chen, M K Wu and W Guan, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 4504.
37. G K Bichile, S Deshmukh, D G Kuberkar and R G Kullarni, *Physica C* **183** (1991) 154.
38. H S Gamchi, G J Russel and K N R Taylor, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 12950.
39. V Ambegaokar and B I Halperin, *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969) 1364.
40. H Shakeripour and M Akhavan, *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) 234.
41. H Shakeripour and M Akhavan, in *Proceedings of the First Regional Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM-99)*, eds. M Akhavan, J Jensen, K Kitazawa, vol. A (World Scientific, Singapore, 2000) 523.
12. J Fink, N Nuker, H Romberg, M Alexander, M B Maple, J J Neumeier and J W Allen, *Phys. Rev. B* **421** (1990) 4823.
13. E E Alp, G K Shenoy, L Soderholm, G L Goodman, D G Hinks, B W Veal, P A Montano and D E Ellis, in *Proc. MRS Symp. on High-Temperature Superconductivity* (Boston, 1987) 177.
14. A Matsuda, K Kinoshita, T Ishii, H Shibata, T Watanabe, and T Yamada, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 2910.
15. J J Neumeier, T Bjornholm, M B Maple and I K Suchuller, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 2516.
16. A P Goncalves, I C Santos, E B Lopes, R T Henriques, M Almeida and M O Figueired, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 7476.
17. A P Reyes, D E MacLaughlin, M Takigawa, P C Hammel, R H Heffner, J D Thompson, J E Crow, A Kebede, T Mihalisin and J Schwegler, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 2688.
18. S Horn, J Cai, S A Shaheen, Y Jeon, M Croft, C L Chang and M L Denboer, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 3895.
19. I Felner, U Yaron, I Nowik., E R Bauminger, Y Wolfus, E R Yacoby, G Hilsher and N Pilmayr, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 6739.
20. C Thomsen, R Liu, M Cardona, U Amador and E Moran, *Solid State Commun.* **67** (1988) 271.
21. Z Yamani and M Akhavan, *Physica C* **268** (1996) 78.
22. M Akhavan, *Physica C* **250** (1995) 25.
23. H Shakeripour and M Akhavan, *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) 213.
24. Z Yamani and M Akhavan, *Phys. Stat. Sol. (a)* **163** (1997) 157.
25. A A Abrikosov and L P Gor'kov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **39** (1960) 1781 [*Sov. Phys. JETP* **12** (1961) 1243].
26. Z Yamani and M Akhavan, *Supercond. Sci. Technol.* **10** (1997) 427.