

گرما الکتریسته و شواهد جایگزیده شدن حاملها در ابررساناهای $Y_{1-x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

شعبان رضا قربانی

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

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

چکیده

ترکیب بس بلورهای $Y_{1-x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ با $x=0, 0.025, 0.05, 0.075$ به روش استاندارد واکنش حالت جامد ساخته شدند. خواص تراپردی و ابررسانایی آن با اندازه‌گیری گرما الکتریسته $S(x, T)$ به صورت تابعی از دما و تراکم آلیش مطالعه شده است. دمای بحرانی به صورت خطی با افزایش تراکم آلیش کاهش می‌یابد. $S(x, T)$ توسط مدل پدیده شناختی نوار باریک تحلیل گردید. تغییرات T_c و گرما الکتریسته در دمای اتاق $S_{T=K}$ 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، جایگزیدی

۱. مقدمه

است که گرما الکتریسته در مواد نیمرسانا یا عایق با تراکم حفره 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 آلانیده به صورت بهینه (optimally doped) OP یا کمتر آلانیده شده از مقدار بهینه (underdoped) UD 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 آلانیده شده بیشتر از حد بهینه OD (overdoped) با تراکم حفره زیاد، S منفی است. علاوه بر این گرما الکتریسته روش بسیار ساده و مناسبی جهت تشخیص سهم زنجیرهای CuO_x و صفحات CuO_y در خواص تراپردی است [۸-۱۵].

گرما الکتریسته S حساسیت خیلی بالایی به جزئیات مکانیزم تراپردی الکتریکی دارد. بنابراین با مطالعه S می‌توان اطلاعات مفیدی درباره سرشت تراپردی حاملها، توزیع بار و ساختار نواری در ابررساناهای با دمای بحرانی بالا به دست آورد. مطالعات وسیعی جهت آشکار کردن خصوصیات ابررساناهای مختلف مانند $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [۲۱]، $Y_{1-x}Ca_xCuO_4$ [۳-۱۰]، مواد پایه Bi [۱۱-۱۴]، ترکیبات پایه Tl و Hg [۱۵-۱۸] با اندازه‌گیری گرما الکتریسته صورت گرفته است. این اندازه‌گیریها منجر به پیدا کردن نحوه وابستگی گرما الکتریسته به دما و تراکم حاملهای بار شده است. به عنوان مثال یکی از نتایج مهم این اندازه‌گیریها پیدا کردن رابطه تجربی بین گرما الکتریسته در دمای اتاق و تراکم حفره‌های p در داخل صفحات CuO_y است [۱۵]. به علاوه این تحقیقات نشان داده

جانشین کردن آلاینده‌های خنثی از نظر الکتریکی به جای Y در ترکیبات $Y_{1-x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 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 آلاینده خنثی کاهش یابد. یک نوع جالب از این آلاینده‌های خنثی CaTh است. ترکیبات $Y_{1-x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 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 $Y_{1-x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ با $0 \leq x \leq 0.075$ گرما الکتریسیته به صورت تابعی از دما و مقدار آلاینده اندازه‌گیری شده است. از روی تغییرات S_{290K} تراکم حفره‌ها تعیین گردید. داده‌های گرما الکتریسیته توسط مدل پدیده شناختی نوار باریک [۲۰] تحلیل شدند. نتایج نشان می‌دهد که تمرکز حفره‌ها با افزایش مقدار آلاینده کاهش می‌یابد. چون آلاینده از نظر الکتریکی خنثی است بنابراین پیشنهاد می‌شود که حامل‌های بار در محل Y(CaTh) جایگزیده می‌گردند.

۲. آزمایش

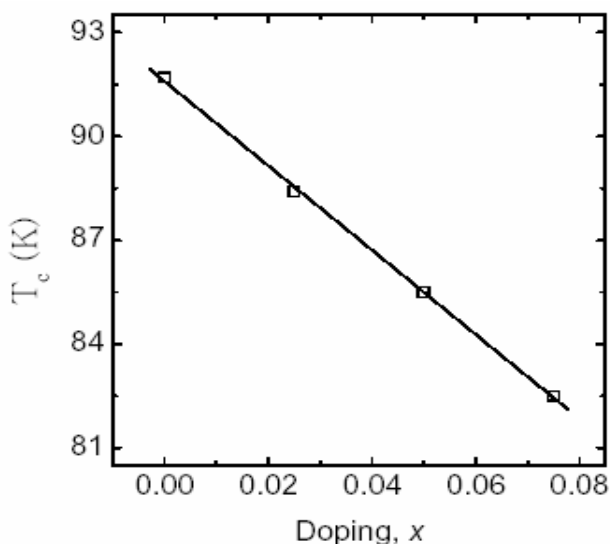
نمونه‌های $Y_{1-x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ با 0.075 ، 0.05 ، 0.025 ، $x=0$ به روش پودر حالت جامد ساخته شدند. جهت ساخت از مواد اولیه Y_2O_3 ، $BaCO_3$ ، $CaCO_3$ ، Th_2O_3 ، CuO با درجه خلوص بالا استفاده شد. پودر مواد اولیه ابتدا با ترازوی دیجیتالی (با دقت $1/10000$) وزن و سپس با دقت با هم مخلوط شدند. نمونه‌ها به صورت قرص سه بار به ترتیب در دماهای 900 ، 920 ، $920^\circ C$ پخت شدند. در بین مراحل پخت قرصها آسیاب می‌شدند. برای بهینه کردن مقدار اکسیژن، نمونه‌ها در حضور اکسیژن به مدت ۳ روز در دمای $460^\circ C$ 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 $x=0.075$ که در آن چند تا پیک ناخالصی مشاهده شد، تک فاز و دارای ساختار 123 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 $11 \times 2.4 \times 0.5 \text{ mm}^3$ توسط چسب نقره مستقیماً به دو بلوک مسی با دماهای متفاوت متصل شدند. توسط دو تا گرم کننده 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 الکتریسته برای نمونه‌ها از دماهای کاملاً زیر دمای بحرانی تا دمای اتاق در آزمایشگاه حالت جامد انیستیتو تکنولوژی رویال استکهلم سوئد توسط نویسنده مقاله اندازه‌گیری شده است. برای اندازه‌گیری از یک گرادیان دمای برگشت پذیر کوچک تا $1/5K$ استفاده گردید.

۳. نتایج و بحث

نتایج اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی به صورت تابعی از دما و تراکم آلاینده برای نمونه‌های $Y_{1-x}Ca_xTh_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ در شکل ۱ نشان داده است. همان طور که در شکل دیده می‌شود افزایش تراکم آلاینده 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



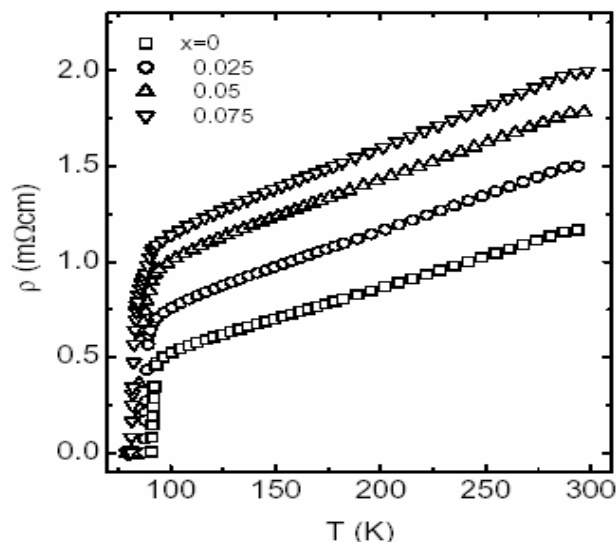
شکل ۲. دمای بحرانی T_c بر حسب تراکم آلایش. خط توپر نشان می‌دهد که تغییرات T_c به صورت خطی است.

و سپس تا دمای اتاق تقریباً به صورت خطی افزایش می‌یابد. بنابراین نمونه آلاییده نشده در ناحیه OV و نمونه‌های آلاییده 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 آلاییده دارند در حالی که برای نمونه ناآلاییده زنجیره‌ها دارای سهم عمده‌ای در خواص تراپردی 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 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ به جز نمونه $x=0/075$ افزایش می‌یابد. بنابراین تراکم حفره‌ها p در صفحات کاهش می‌یابد که در توافق با افزایش مقاومت الکتریکی است. لذا با توجه به دیگرام فاز T_c-p این کاهش منجر به کاهش T_c می‌گردد در حالی که آلایش از نظر الکتریکی خشی بوده و هیچ حاملی به نمونه اضافه نمی‌کند.

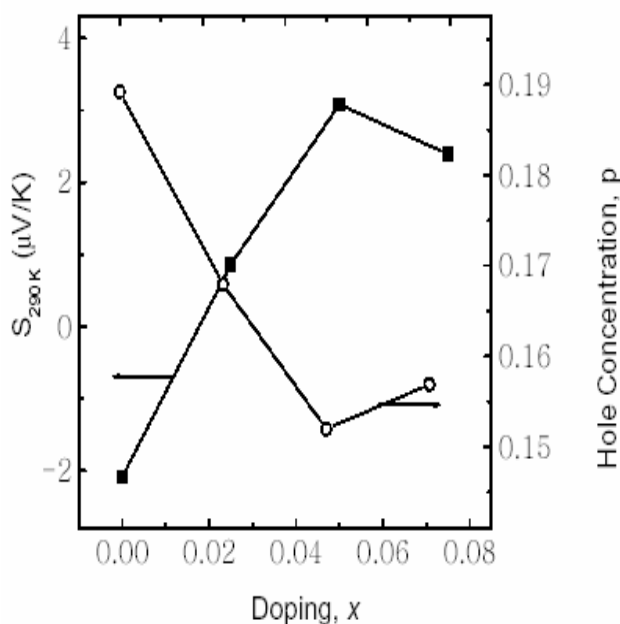
وابستگی گرما الکتریسیته در دمای اتاق S_{300K} بر حسب



شکل ۱. تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی به صورت تابعی از دما و تراکم آلایش برای نمونه‌های $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$.

$x=0/075$ از دمای اتاق تا دمای گذار به صورت خطی بوده و دارای گذار تیزی از حالت عادی به حالت ابررسانایی است ولی در نمونه $x=0/075$ 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 $Y-123$ اندکی کمتر از $x=0/075$ 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 در این نمونه‌های آلاییده شده با آلایش خشی 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 آلاییده شده در تمام محدوده دمایی مثبت است و با افزایش تراکم آلایش به جز نمونه $x=0/075$ 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 آلاییده نشده S منفی بوده و با افزایش دما به یک کمینه پهنی در دمای اندکی بالای T_c می‌رسد



شکل ۴. گرما الکتریسیته در دمای اتاق، S_{290K} ، و تراکم حفره‌ها، p ، بر حسب تراکم آلیش برای نمونه‌های $Y_{1-x}Ca_xTh_xBa_2Cu_2O_{7-\delta}$.

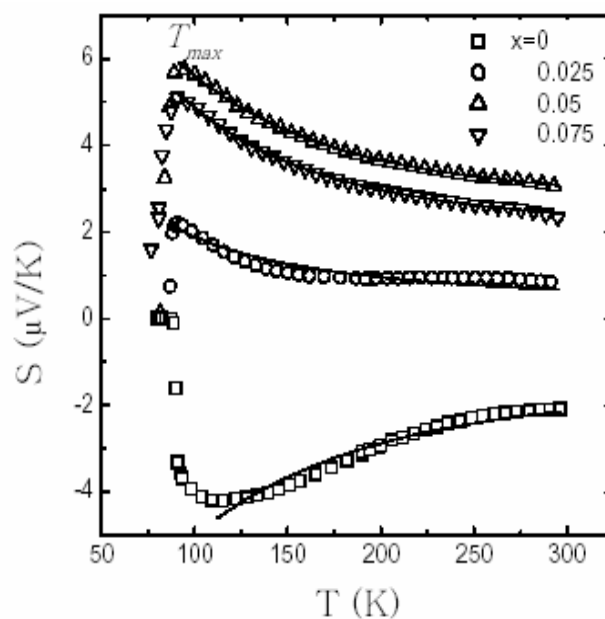
۳.۱. مدل نوار باریک پدیده شناختی

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 $Y-123$ 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_o در منحنی هدایت الکتریکی بر حسب انرژی، $\sigma(E)$.



شکل ۳. وابستگی گرما الکتریسیته به دما و تراکم آلیش برای نمونه‌های $Y_{1-x}Ca_xTh_xBa_2Cu_2O_{7-\delta}$. خطوط توپر برازش دادهای تجربی به مدل پدیده شناختی نوار باریک [۲۰] هستند.

تراکم آلیش در شکل ۴ نشان داده شده است. تراکم حفره‌ها از روی S_{290K} 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 آلیش 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 آلیش افزایش می‌یابد که ایده کاهش تراکم حفره‌ها را در نمونه‌های آلاییده تقویت می‌کند. نتایج به دست آمده در توافق خوبی با نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری ضریب هال در ابررساناهای $Y-123-Nd$ آلاییده 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 آلاییده به طور خنثی استفاده شد که در زیر به طور مختصر شرح داده می‌شود.

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 $x=0.075$ 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 حالتها 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 آلاییده شده به طور خنثی است.

سپاسگزاری و قدردانی

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

جدول ۱. تغییرات پارامترهای مدل پدیده شناختی نوار باریک بر حسب تراکم آلایش در ابررسانای $\text{Y}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{Ba}_7\text{Cu}_2\text{O}_{v-8}$. پارامتر جایگزیدگی c نیز به جدول اضافه شده است.

$c=W_D/W_\sigma$	$W_\sigma(\text{meV})$	$W_D(\text{meV})$	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:

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

که در آن μ^* به صورت زیر تعریف می‌شود

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

که در آن $W_\sigma^* = W_\sigma / \sqrt{2} k_B T$ ، $W_D^* = W_D / \sqrt{2} k_B T$ هستند. $u = \exp(W_\sigma^*)$ ، $z = \exp(\mu^*)$

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. پارامتر F و پهنای نوارهای چگالی حالتها و هدایت الکتریکی با افزایش تراکم آلایش افزایش می‌یابند.

مراجع

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 Vladimirkaya, *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.
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.