

Study of Potassium content and its role in doped superconductor $\text{YBa}_{2-x}\text{K}_x\text{Cu}_y\text{O}_{6+x}$ with Rietveld analysis of XRD patterns

B. Khoshnevisan¹, M. Farbod²

1- University of Kashan, Kashan, Iran

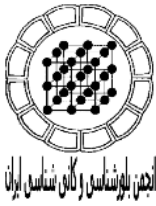
2- University of shahid Chamran, Ahvaz, Iran

Email: b.khosh@kashanu.ac.ir

(Received: 23/7/2008, in revised form: 1/12/2008)

Abstract: In this article, we have employed GSAS software to do Rietveld profile refinement on XRD patterns from H-T_c superconductor powder $\text{YBa}_{2-x}\text{K}_x\text{Cu}_y\text{O}_{6+x}$ ($0 < x, y < 1$) samples. Increasing the Potassium doping content of the sample, x , causes some changes in the XRD patterns such as creating new peaks and also deteriorating of goodness of the refinement, χ^2 . On the other hand, substituting of K instead of Ba led to oxygen depletion and also lowering the Ba (K) plane position along the Z direction ($\parallel c$). The structural phase ratio of tetragonal to orthorhombic increased and it means that the superconductivity exist even in samples with dominant tetragonal phase.

Key words: *Superconductivity, Structural phase transition, Rietveld refinement*



بررسی میزان و نقش آرایش پتاسیم در نمونه ابررسانا ($\text{YBa}_{2-x}\text{K}_x\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$) با استفاده از آنالیز ریتولد الگوهای پراش پرتو X

بهرام خوشنویسان^۱، منصور فرید^۲

۱- گروه فیزیک دانشگاه کاشان

۲- گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران اهواز

پست الکترونیکی: b.khosh@kashanu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۸۷/۴/۳، نسخه نهایی: ۸۷/۹/۱۱)

چکیده: در این مقاله الگوهای پراش XRD نمونه $\text{K}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($0 < y, x < 1$) با استفاده از نرم افزار GSAS به روش ریتولد پالایش و برازش شدند. افزایش مقدار پتاسیم، x ، در نمونه در الگوی پراش تغییراتی به وجود می‌آورد که از آن جمله رشد قله‌های جدید است که وجود آنها روی ساختار بلوری نمونه و مقدار χ^2 (معیاری که میزان عدم برازش مدل با داده‌ها را نشان می‌دهد) اثر می‌گذارد. جایگزینی پتاسیم به جای باریم باعث تغییرات در محتوای اکسیژن در نمونه شده و نیز مکان نسبی صفحات $\text{Ba}(\text{K})$ در راستای محور Z کاهش می‌یابد. درصد فازی چارگوشی افزایش یافته و لذا گذار فاز چارگوشی به راستگوشه به کندی صورت می‌گیرد و وارد کردن فاز چارگوشی در کاهش و بهبود مقدار χ^2 موثر است و این به معنای آن است که حتی در نمونه‌هایی که فاز غالب ساختاری چارگوشی است نیز ابررسانایی دیده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: ابررسانایی، انتقال فاز ساختاری، پالایش ریتولد.

۱- مقدمه

Ca و rS به جای Ba نشان داد که جانمایی کامل امکان پذیر نیست [۱ و ۲]. در این ترکیب به دلیل جایگاه‌های متفاوت که برای اتم Cu وجود دارد جایگزینی عناصری مانند Ga، O و C مانند آنها اثرهای متفاوتی روی ابررسانایی دارد و نزدیکی شعاع یونی پتاسیم (1.33 \AA) به باریم (1.35 \AA) آن را به عنوان بهترین عنصر جایگزین به جای باریم در $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ معرفی می‌کند. این جانمایی با گروه‌های دیگری نیز انجام شده است [۳ و ۴]. در همین حال در صورتیکه چشمه پتاسیم H O K باشد تا T_c ۱۲۴ K افزایش می‌یابد و اگر چشمه پتاسیم K_2CO_3 باشد دما به ۱۳۵ K افزایش می‌یابد [۵ و ۶] گرچه این نتایج در توافق عمومی نیست.

در این کار نمایه‌های پراش XRD که مربوط به جانمایی پتاسیم در YBCO بوده است (چشمه K_2CO_3)، به روش ریتولد بررسی شد.

ابررسانای دمای بالا (YBCO) با دمای گذار در حدود (۹۲ K) شامل آرایشی از اتم‌های اکسیژن و مس است که با لایه‌هایی از اتم‌های Ba و Y جدا شده‌اند. اتم‌های مس و اکسیژن طوری کنار هم قرار گرفته‌اند که دو آرایش متفاوت، یکی یک بعدی به صورت زنجیره‌های Cu-O که به عنوان مخازن بار عمل می‌کنند، و دیگری دو بعدی به صورت صفحات Cu-O_2 را به نمایش می‌گذارند. حامل‌های بار با افزایش آرایش اکسیژن در صفحات ابررسانای Cu-O_2 افزایش می‌یابد، و در آرایش کاتیون معمولاً یک عنصر تک یا دو ظرفیتی جایگزین عنصر دو یا سه ظرفیتی می‌شود.

جایگزینی عناصر نادر زمینی دیگر به جای Y نشان داد که این جایگذاری تاثیر چندانی در دمای گذار ندارد و جایگزینی عناصر مختلف مانند Gd و Pr در مکان‌های متفاوت مانند Y و Ba در ترکیب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ انجام شده است، و جایگزینی

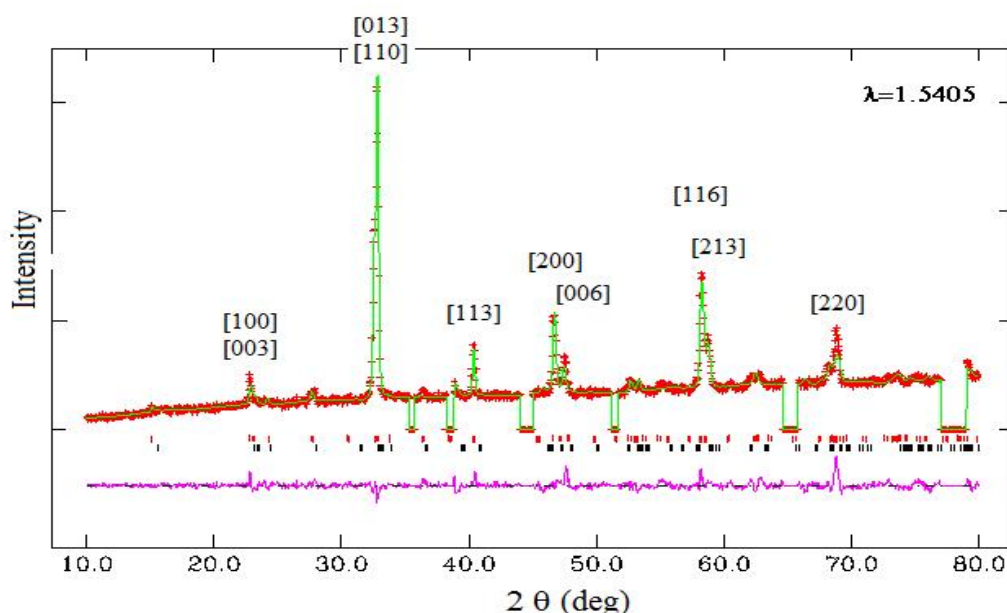
۲- روش کار

در این کار شدت XRD روی نمونه پودری $YBa_{2-x}K_xCu_3O_{6+y}$ تهیه شده به ازای مقادیر مختلف پتاسیم، x ، بر حسب زاویه در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند.

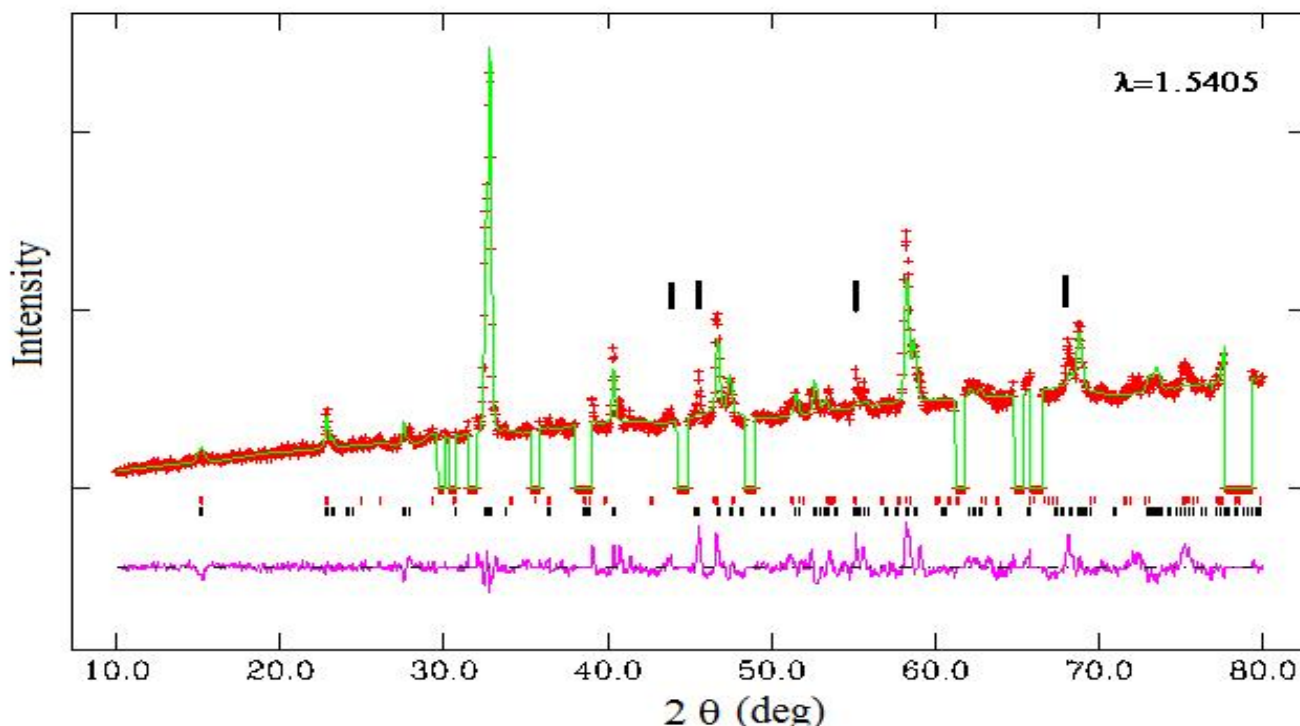
نمودارهای حاصل از پالایش به روش ریتولد برهر الگوی پراش از بخش‌های مختلفی تشکیل شده است که عبارتند از (شکل ۱): نمودار خام حاصل از داده‌های پراش که به صورت علامت‌های "+" ناپیوسته است و نمودار حاصل از مدلی که از روی داده‌های ساختارشناسی ساخته می‌شود به صورت خط پیوسته بوده که این دو بر هم برازش داده می‌شوند. در زیر این دو نمودار دو سری نشانه‌های منقطع به صورت "□" دیده می‌شود که نشانه بالایی نشانگر مکان قله مربوط به فاز راستگوشه و نشانه پایینی مربوط به فاز چارگوشی است. در بخش پایینی الگوی پراش یک خط زمینه دیده می‌شود که نمودار تفاضل بر روی آن رسم می‌شود که نشان دهنده تفاوت میان داده و مدل است. هرگاه مقدار شدت در مدل بالاتر از داده باشد این نمودار پایینتر از خط زمینه قرار می‌گیرد، و هرگاه مدل پایینتر از داده باشد نمودار تفاضل بالاتر از خط زمینه است.

شکل (۱) الگوی پراش نمونه $X \approx 0$ را نشان می‌دهد. میزان فراوانی پتاسیم در نمونه گرچه در اندازه‌گیری‌های مستقیم بسیار ناچیز است، ولی به دلیل باقی ماندن مقدار قابل توجهی از ترکیب‌های اولیه مانند کربنات پتاسیم و یا تشکیل ترکیب‌های اضافی ناخواسته (مانند فاز نارسای Y_2BaCuO_3) در

مرحله تهیه نمونه‌ها، متوجه می‌شویم که در الگوی پراش بالا میان بعضی از قله‌ها در داده با مدل همخوانی ندارد، و در حالیکه در زیر بعضی از آنها نشانه "□" وجود دارد و برای بعضی دیگر وجود ندارد. این قله‌ها، قله‌های ناخالصی مربوط به کربنات پتاسیم (قله پتاسیم) و ناخالصی‌های دیگر (قله Y) مربوط به فاز نارسا در نمونه است که با افزایش آرایش رشد می‌کنند [۷]. به منظور پالایش ریتولد مناسب حتی المقدور باید این قله‌ها از الگوهای پراش حذف شوند، ولی برخی از قله‌های ناخالصی چنان با قله‌های اصلی ترکیب شده‌اند که حذف آنها امکانپذیر نیست و وجود نشانه در زیر آنها ناشی از این امر است، لذا وجودشان روی بلندای قله در داده اثر گذاشته و حتی برای مراتب تکرار بالاتر پالایش نیز مدل‌ها با داده‌ها همخوانی پیدا نمی‌کند. این موضوع در مورد الگوهای دیگر پراش نیز صادق است و با افزایش مقدار پتاسیم قله‌های ناخالصی افزایش می‌یابند که تعدادی با نشانگر (در بالای پیک) در شکل ۲ مشخص شده است. نکته مهم این است که خارج کردن قله‌های اضافی مربوط به ناخالصی و وارد کردن فاز چارگوشی به عنوان یک فاز فرضی در همه پالایش‌های انجام شده، باعث کاهش مقدار χ^2 و نیز همخوانی بیشتر نمودار تفاضل با زمینه می‌شود، زیرا ناخالصی‌ها باعث تثبیت هر چه بیشتر فاز چارگوشی در انتقال فاز ساختاری در نسبت به فاز راستگوشه می‌شود [۸]. نتایج بیانگر خوبی برازش که با پارمتر χ^2 نمایش داده می‌شود در جدول ۱ آورده شده‌اند.



شکل ۱ الگوی پراش برای نمونه بدون جانشینی پتاسیم ($X \approx 0$). قله‌های ناخالصی حذف شده‌اند (برای توضیح بیشتر به متن مراجعه شود) قله‌های اصلی نمونه نمایه گذاری شده‌اند.



شکل ۲ الگوی پراش نمونه $X \approx 0.8$ وجود قله‌های ناخالصی (تعدادی از آنها با علامت در بالای الگوی پراش مشخص شده است) حتی پس از حذف تعدادی از آنها باعث عدم توافق مناسب میان داده و مدل می‌شود. این قله‌ها چنان با قله‌های نمونه اصلی آمیخته شده که تفکیک و حذف آنها امکانپذیر نبوده است.

جدول ۱ مقادیر اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های $YBa_{2-x}K_xCu_3O_{6-y}$ با زای X های مختلف.

| X | ۰ | ۰/۱ | ۰/۱۵ | ۰/۲ | ۰/۳ | ۰/۵ | ۰/۸ |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| χ^2 با وجود پیک‌های ناخالصی | ۲۵/۶۱ | ۱۸/۶۹ | ۶/۴۳۳ | ۹/۱۶۳ | ۳۰/۰۹ | ۲۱/۵۸ | ۲۳/۵۷ |
| χ^2 بدون پیک‌های ناخالصی | ۴/۰۳۸ | ۴/۵۵۰ | ۴/۶۲۱ | ۴/۸۳۳ | ۵/۶۵۵ | ۳/۸۰۲ | ۵/۶۰۷ |
| χ^2 با فاز تتراگونال* فاز ارتورمبیک | ۴/۰۳ | ۴/۰۳۱ | ۴/۶ | ۴/۸۴۴ | ۵/۶۲۶ | ۳/۹۵۱ | ۶/۹۵۶ |
| χ^2 برای حالت تک فاز (ارتورمبیک) | ۴/۱۳۳ | ۱۰/۴ | ۵/۰۹۲ | ۵/۰۹۲ | ۵/۸۷۶ | ۳/۹۸۸ | ۵/۸۴۹ |

۳- برداشت

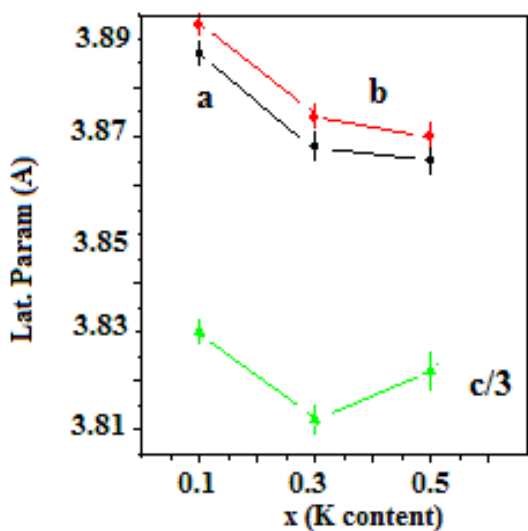
مربوطه را غیر قابل استناد می‌سازد. به همین دلیل نتایج پالایش مربوط به $X \approx 0.8$ در اینجا گزارش نمی‌شود. با افزایش مقدار آلیش K تا میزان $X \approx 0.5$ (که دمای گذار T_c برای آنها گزارش شده است [7]) نسبت درصد فازی چارگوشی به راستگوشه (Tet / Orth) یک روند افزایشی متوسط را نشان می‌دهد. دلیل آن اینست که با زیاد شدن مقدار پتاسیم که در ساختار YBCO همانند ناخالصی در جایگاه باریم می‌نشیند، باعث افزایش یک میدان کرنشی در نمونه می‌شود که آن هم به نوبه خود روند نظم‌یابی اتم‌های

قله‌هایی در نمونه مشاهده می‌شود که متعلق به کربنات پتاسیم (قله K) و فاز عایق (قله Y) وابسته‌اند و با افزایش مقدار ناخالصی تعداد آنها رو به افزایش خواهد بود. حضور این قله‌ها حتی در نمونه $X \approx 0$ مشهود است، یعنی این نمونه کاملاً خالص نیست و همین روی نتایج به دست آمده اثر می‌گذارد، به طوریکه نمونه $X \approx 0.8$ دیگر ابر رسانایی نشان نمی‌دهد و تاثیر ناخالصی‌های آن در الگوی پراش، نتایج ناشی از پالایش

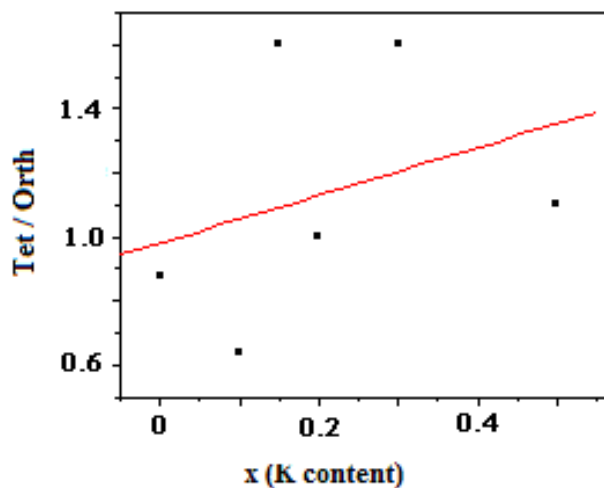
شامل زنجیره‌های Cu-O نزدیک می‌شوند (شکل ۵). در بررسی‌های قبلی به روش تیتراسیون، غلظت اکسیژن با افزایش مقدار ناخالصی کاهش می‌یابد [۷] که این با نتایج حاصل از داده‌های پالایش ریتولد برای همان نمونه‌ها، متفاوت است، و پالایش‌ها روند مشخصی را برای اندازه‌گیری غلظت اکسیژن نشان نمی‌دهند که البته به دلیل حساسیت نسبتاً کم XRD به عنصر سبک اکسیژن می‌توان گفت نتایج روش تیتراسیون قابل اعتمادتر است. در نهایت می‌توان گفت که دلیل گذار آهسته چارگوشی به راستگوشه و کاهش دمای ابرسانایی، وجود پتاسیم (به عنوان ناخالصی جایگزین باریم) است.

اکسیژن را مختل می‌سازد، و در نتیجه گذار به فاز راستگوشه صورت نمی‌گیرد [۸] (در مواردی حتی کاهش میزان اکسیژن در نمونه گزارش شده است [۱]). از طرف دیگر در مورد $X \approx 0.2$ دوباره این نسبت کاهش یافته است (شکل ۳) یعنی نظم بلند برد اکسیژن‌ها افزایش یافته که منجر به افزایش T_c می‌شود که در مرجع [۷] آمده است.

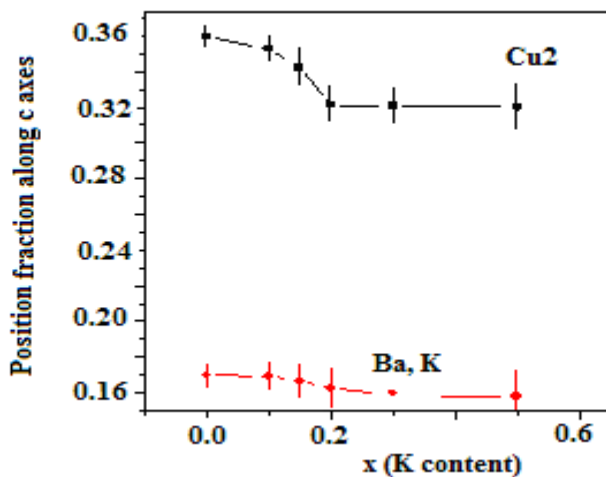
با افزایش مقدار پتاسیم (جز در نمونه $X \approx 0.8$) پارامترهای شبکه *a* و *b* کاهش یافته ولی پارامتر شبکه *c* / ۳ در مجموع دارای تغییرات ناچیز است (شکل ۴). همچنین مکان نسبی صفحات (K) Ba در راستای محور Zها کاهش یافته است و این نشان می‌دهد که صفحات Cu-O₂ به صفحات



شکل ۴ تغییرات ثابت‌های شبکه *a*, *b*, *c*/3 بر حسب آلاییده‌گی پتاسیم.



شکل ۳ نمودار درصد فازی (Tet/Orth) بر حسب آلاییده‌گی پتاسیم، خط پیوسته بیانگر روند افزایشی متوسط است.



شکل ۵ مکان نسبی اتم‌های سنگین با آلایش‌های متفاوت پتاسیم.

سیاسگزاری

با تشکر از آقای دکتر فرید و همکاران (گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران) که نمایه های پراش XRD مربوط به جانشینی پتاسیم در YBCO (چشمه K_2CO_3)، را اندازه گیری کردند.

مراجع

[3] I. Felner, B. Barbara, "Solid State communic", 66 (1988) 205

[۴] اخوان م.، یمینی ز.، ۱۳۸۱، "پیشرفتهای ابررسانایی دمای بالا"، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، جلد ۱.

[5] T. Beals, J. S. Thorp, A. S. Al-Hawery, J. Mater; Sci .Lett.11(1992) 192

[6] Y. Khan, J. Mater, Sci.Lett.7 (1988) 53

[7] M. Farbod, M. Zargar shoushtari, Iranian J. Physics Research 6(2006) 32

[8] K. R. Locherer, S. A. Hayward, P. J. Hirst, J. Ghrosch, M. Yeadon, J. S. Abell, E. K. H. Salje, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (1996) 354

[1] P. S. Mukherjee, A. Simon, M. S. Sarma, A. D. Damodaran, "Solid State communic.", 81(1992) 253.

[2] I. Felner, M. Kowitt, Y. Lehavi, "physica C", 898 (1988) 135.