

اثر افزودن نانوذرات Gd_2O_3 بر خواص ساختاری و ابررسانایی $YBa_2Cu_3O_7$

احمد امیرآبادی زاده^{۱*}، هادی عربی^۲، مجتبی کمیلی^۱، سمیه حسین زاده^۱، زبیده مؤمنی لاریمی^۱

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی، مشهد

(دریافت مقاله: ۹۱/۱/۱۶، نسخه نهایی: ۹۱/۷/۲۴)

چکیده: نانوذرات Gd_2O_3 برای اولین بار، به روش سل ژل احتراقی و ابررسانای دمای بالای $YBa_2Cu_3O_7$ به روش سل ژل تهیه شدند. الگوی پرتو ایکس از نانوذرات و ابررسانای تهیه شده، تک فاز بودن هر دو را تایید کرد. اندازه متوسط نانوذرات Gd_2O_3 با استفاده از رابطه‌ی شرر ۲۹ نانومتر برآورد شد، که با نتایج حاصل از تصاویر TEM، همخوانی دارد. نانوذرات با دو درصد وزنی ۰/۵ و ۰/۱ به نمونه ابررسانای YBCO اضافه شد. ریخت شناسی، خواص ساختاری و ابررسانایی پودرهای حاصل، به ترتیب با میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف پرتو ایکس و اندازه‌گیری پذیرفتاری متناوب بررسی شد. برازش ریتولد از داده‌های پرتو ایکس و نتایج حاصل از سرشتی-ها نشان دهنده‌ی همزیستی فاز ابررسانایی با نانوذره‌ی Gd_2O_3 و کاهش دمای بحرانی ابررسانا به ازای افزایش میزان ناخالصی است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات اکسید گادولونیوم (Gd_2O_3)؛ ابررسانای $YBa_2Cu_3O_7$ ؛ خواص ابررسانایی؛ خواص ساختاری؛ برازش ریتولد.

مقدمه

سرامیک ابررسانای $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) به دلیل دو ویژگی دمای گذار بالا ($T_c > 90^\circ K$) و همچنین چگالی جریان بحرانی بالا (حدود $10^5 ACm^{-2}$ برای ابررسانای حجمی و $10^6 ACm^{-2}$ برای نمونه های لایه‌ی نازک) توجه ویژه‌ای را در حوزه‌های مختلف کاربردی از قبیل معلق سازی ابررسانا، انتقال انرژی و کاربردهای الکترونیکی به خود معطوف کرده است [۱]. با این وجود، کارایی این ابررسانا در حضور میدان مغناطیسی با اشکالاتی همراه است. در واقع، به خاطر انرژی پایین شار میخکوبی، چگالی جریان بحرانی با افزایش دما و میدان مغناطیسی به تندی کاهش می‌یابد. برای غلبه بر این مشکل، بایستی تعداد مراکز مؤثر میخکوبی را در نمونه افزایش داد [۲]. عوامل متعددی می‌توانند به عنوان مراکز مؤثر میخکوبی در نمونه ابررسانا ایفای نقش نمایند که از آن جمله می‌توان به نقص‌های نقطه‌ای و دوقلوپی، دررفتگی‌های شبکه، نقص‌های

توده‌ای و برهم‌کنش بین فاز نا ابررسانا و ابررسانا اشاره کرد [۲-۴].

طول همدوسی برای ابررساناهای با دمای بالا (مثلاً YBCO) در گستره‌ی نانومتر است، بنابراین اضافه کردن نانوذرات به ابررسانا ممکن است موجب افزایش مراکز مؤثر میخکوبی شود. برای بررسی این فرضیه، پژوهشگران بررسی-های گسترده‌ای را در زمینه اثر افزایش نانوساختارها به ابررسانای با دمای بالا انجام داده‌اند [۵، ۶]. نتایج این بررسی‌ها حاکی از آن است که برهم‌کنش بین شبکه‌ی ابررسانا و نانوساختار افزوده شده به نوع، اندازه و مقدار افزودنی ارتباط دارد و در هر حالت نتایج مختلفی را در خواص ساختاری و ابررسانایی نمونه در بر خواهد داشت.

در این پژوهش اثر افزودن نانوذره‌ی Gd_2O_3 به ابررسانای YBCO مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور نخست نانوذره‌ی Gd_2O_3 برای اولین بار به روش سل ژل احتراقی سنتز

* نویسنده مسئول، تلفن: ۲۵۰۲۰۴۵ (۰۵۶۱)، نمابر: ۲۵۰۲۰۴۱ (۰۵۶۱)، پست الکترونیکی: ahamdamirabadi@yahoo.com

NO و NO₂ از آن خارج شود. سپس به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۳۰۰°C قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. پودر به دست آمده از این مرحله با دقت آسیاب شده و به درون بوتله‌ی آلومینا انتقال داده شد. بوته درون کوره به مدت ۱۹ ساعت در دمای ۹۰۰°C کلسینه شد. سپس با آهنگ ۱۰°C/min به دمای اتاق رسید. محصول بدست آمده در این مرحله به خوبی آسیاب شد. به منظور عملیات تکمیلی، نمونه در رژیم گرمایی شکل ۱ قرار گرفت. اکسیژن دهی از دمای ۳۰۰°C و با فشار ۰/۲۰ bar در مرحله‌ی رفت، آغاز و در همین دما در مرحله‌ی برگشت قطع شد. نتایج حاصل از سرشتی‌یابی با پراش پرتو ایکس، تشکیل فاز راست گوشه را در نمونه‌ی YBCO تایید کرد.

ج) اضافه کردن ناخالصی به ابررسانا

فرایند افزودن نانوذرات Gd₂O₃ به نمونه‌ی ابررسانا، به روش حالت جامد انجام شد. بدین منظور از نمونه‌ی ابررسانا سه قسمت مساوی یک گرمی به صورت پودر جدا کردیم. نمونه‌ی اول را بدون آلایش در نظر گرفته و آن را نمونه‌ی مرجع نامیدیم. نمونه دوم و سوم به ترتیب با ۰/۰۵ و ۰/۱ گرم نانو اکسید گادولونیوم مخلوط کرده و درون هاون به خوبی ساییدیم تا مخلوطی کاملاً یکدست بدست آمد. سه نمونه‌ی حاصل دوباره درون کوره قرار دادیم و در یک رژیم گرمایشی شکل ۱، با همان محتوای اکسیژن قرار دادیم. خواص ساختاری نمونه‌های حاصل با الگوی پراش پرتو ایکس (دستگاه Bruker آلمان) با گام‌های ۰/۳ درجه و مشخصات تیوپ مس - Cu (λ = ۱/۵۴۰۶ Å) بررسی شدند.

ناخالصی x Gd₂O₃ (x = ۰، ۰/۰۵، ۰/۱ wt%) نمونه‌های مورد نظر ساخته شدند. بررسی‌ها روی ساختار، ریخت‌شناسی و دمای بحرانی ابررسانا، با بررسی طیف XRD با میکروسکوپ الکترونی روبشی و اندازه‌گیری‌های پذیرفتاری مغناطیسی متناوب انجام شد.

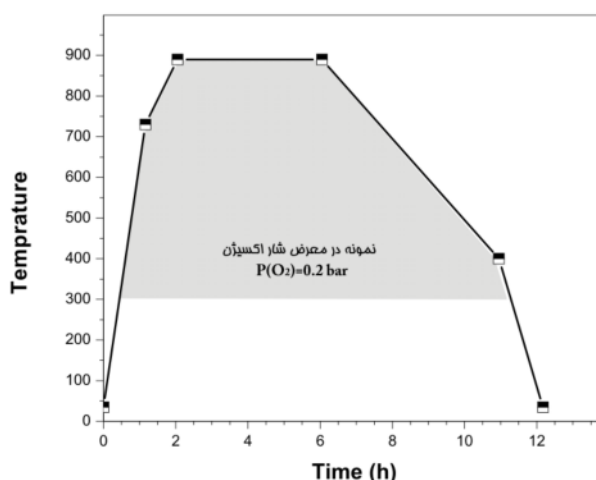
روش کار

الف) سنتز نانوذرات اکسید گادولونیوم

برای ساخت نانوذره‌ی اکسید گادولونیوم از نیترات گادولونیوم به عنوان پیش ماده و گلايسين به عنوان سوخت استفاده شد. ابتدا ۵/۲۶۶ گرم نیترات گادولونیوم را در آب مقطر حل کرده و سپس ۱/۳۱۳ گرم گلايسين به محلول اضافه کردیم. مخلوط به دست آمده پس از ۳۰ دقیقه هم زدن به کوره‌ای که دمای آن از قبل به ۳۰۰°C رسیده بود، انتقال داده شد. در این مرحله، مخلوط پس از زمانی کوتاه شروع به جوشیدن و سوختن کرد. پودر بدست آمده پس از آسیاب در هاون شیشه‌ای، برای عملیات تکلیس به کوره انتقال داده شد. دمای کوره با آهنگ ۱۰°C/min به ۷۰۰°C رسید و در این دما به مدت ۲ ساعت کلسینه شد.

ب) سنتز ابررسانای YBCO

ابررسانای YBCO به روش استاندارد سل ژل و بر اساس مرجع [۷]، از پیش ماده‌های Ba(NO₃)₂، Y(NO₃)₃.6H₂O و Cu(NO₃)₂.3H₂O و اسید سیتريك C₂H₇O₆ با نسبت عنصرسجی دقیق تهیه شد. پس از تهیه‌ی ژل، نمونه به مدت ۱ ساعت در کوره‌ی با دمای ۲۰۰°C قرار داده شد تا گازهای



شکل ۱ رژیم گرمایی بکار رفته به منظور عملیات حرارتی تکمیلی در حضور اکسیژن .

تکمیل با اندازه‌ی متوسط بلوری ۲۹ نانومتر (با استفاده از رابطه‌ی شرر برای قله‌های اصلی) قرار دارند. بررسی دقیق اندازه و شکل نانوذره که با میکروسکوپ الکترونی عبوری صورت گرفت (شکل ۳)، با نشان داد که نتایج حاصل با رابطه‌ی شرر همخوانی دارد.

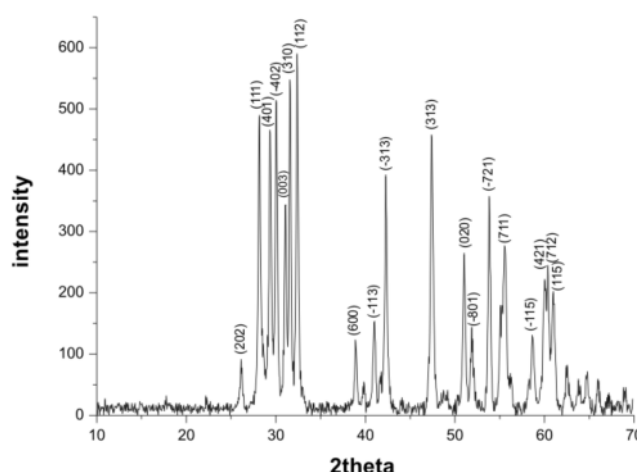
شکل ۴ نمایشگر طیف پرتو ایکس ترکیب $YBCO + x Gd_2O_3$ با (wt% ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۰۱) است، که از آن نتایج زیر بدست آمدند. نمونه‌ی $YBCO$ بدون ناخالصی در ساختار راست گوشه‌ی پرووسکایت با تقارن فضایی $Pmmm$ قرار دارد. در نمونه‌های آلائیده، با افزایش محتوای Gd_2O_3 ، قله‌های (۴۰۱)، (۴۰۲) و (۳۱۳) وابسته به اکسید گادولونیوم (فاز تکمیل) در نمونه ظاهر شدند که با افزایش میزان ناخالصی، تعداد و شدت این قله‌ها افزایش یافتند.

برازش الگوهای بدست آمده از پرتو ایکس با نرم افزار X'pert HighScore Plus انجام شد. بررسی شکل و اندازه‌ی دقیق نانوذرات اکسید گادولونیوم با یک میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل CM120 Philips انجام گرفت. به منظور بررسی ریخت شناسی و اندازه‌ی دانه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل S360 Mv2300 استفاده شد. برای تعیین دمای بحرانی نمونه‌ها از دستگاهی که پذیرفتاری مغناطیسی متناوب (Lakeshore Model 7000) راه‌اندازه‌گیری می‌کرد استفاده شد.

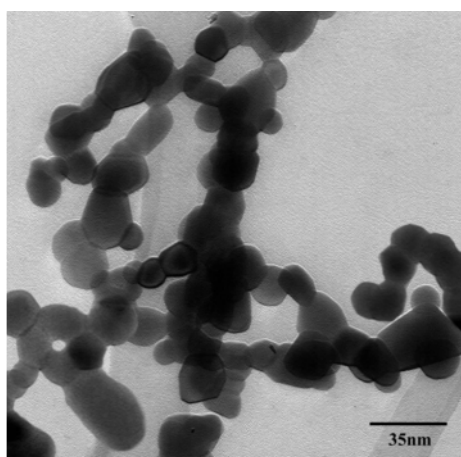
بحث و بررسی

XRD نتایج

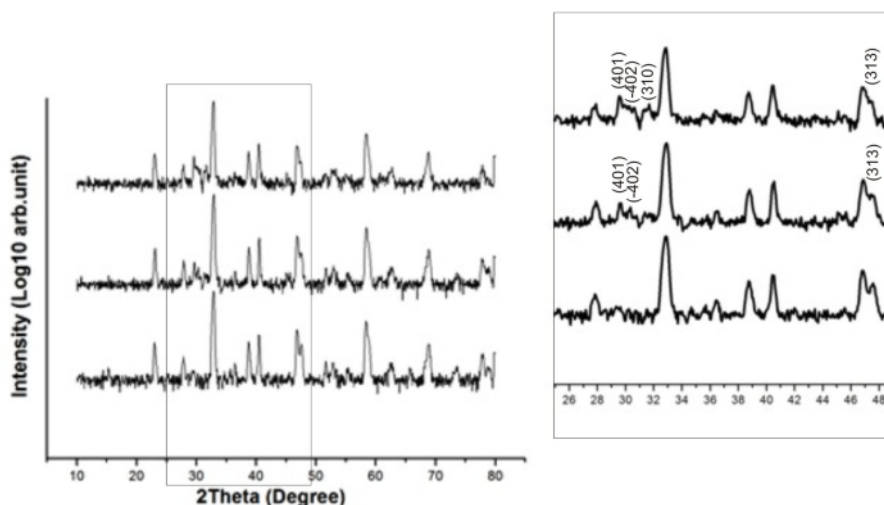
شکل ۲ طیف پرتو ایکس نانوذرات Gd_2O_3 را نشان می‌دهد. از مقایسه‌ی این طیف با کارت استاندارد JPCDS شماره‌ی ۴۳-۱۰۱۵، این نتیجه به‌دست آمد که این نانوذرات در فاز



شکل ۲ طیف XRD نمونه‌ی نانوذرات Gd_2O_3



شکل ۳ تصویر TEM نانواکسید گادولونیوم.



شکل ۴ نتایج XRD نمونه‌های YBCO آلائیده با نانواکسید گادولونیوم (برای مشاهده بهتر قله‌های فاز ناخالصی، شدت در مقیاس لگاریتمی رسم شد و تصویر در گستره‌ی ۳۰ تا ۵۰ درجه بزرگنمایی شد).

پارامترهاست. ضریب R_{exp} کیفیت داده‌ها را نشان می‌دهد. نسبت دو ضریب R ، نشانگر میزان همخوانی داده‌ها با الگوی تئوری است و به شکل زیر تعریف می‌شود.

$$\chi^2 = R_{wp} / R_{exp}$$

هر چه مقدار χ^2 به یک نزدیک‌تر باشد، برازش ریتولد انجام شده معتبرتر خواهد بود.

با در دست داشتن داده‌های پراش پرتو ایکس و تعریف الگوهای محاسبه شده‌ی پراش برای فازهای راست گوشه YBCO و فاز تک‌میل Gd_2O_3 ، برازش ریتولد انجام شد. نتایج در شکل ۵ و جدول ۱ آمده‌اند.

فرض وجود همزمان دو فاز YBCO و Gd_2O_3 در نمونه، همخوانی خوبی میان داده‌های تجربی و الگوهای محاسبه شده داشت. فاکتور R_{wp} برای نمونه‌های ساخته شده در گستره‌ی ۱۲/۲۴۸ تا ۱۳/۲۷۱ و میزان برازش داده‌ها (GOF) ۱/۲۳ تا ۱/۳۰ است. بر این اساس، می‌توان چنین نتیجه گرفت که دو فاز YBCO و Gd_2O_3 به طور همزمان در نمونه وجود دارند. این نتیجه به همراه نتایج SEM نشان می‌دهد که دانه‌های فاز اضافه شده (Gd_2O_3) بین مرزهای دانه‌ای فاز اصلی (YBCO) قرار گرفته است [۸، ۴]. علاوه بر آن، نتایج محاسبات انجام شده نشان می‌دهد که پارامترهای شبکه‌ی YBCO و حجم سلول اولیه آن با افزایش میزان آرایش نانوذرات Gd_2O_3 افزایش می‌یابد.

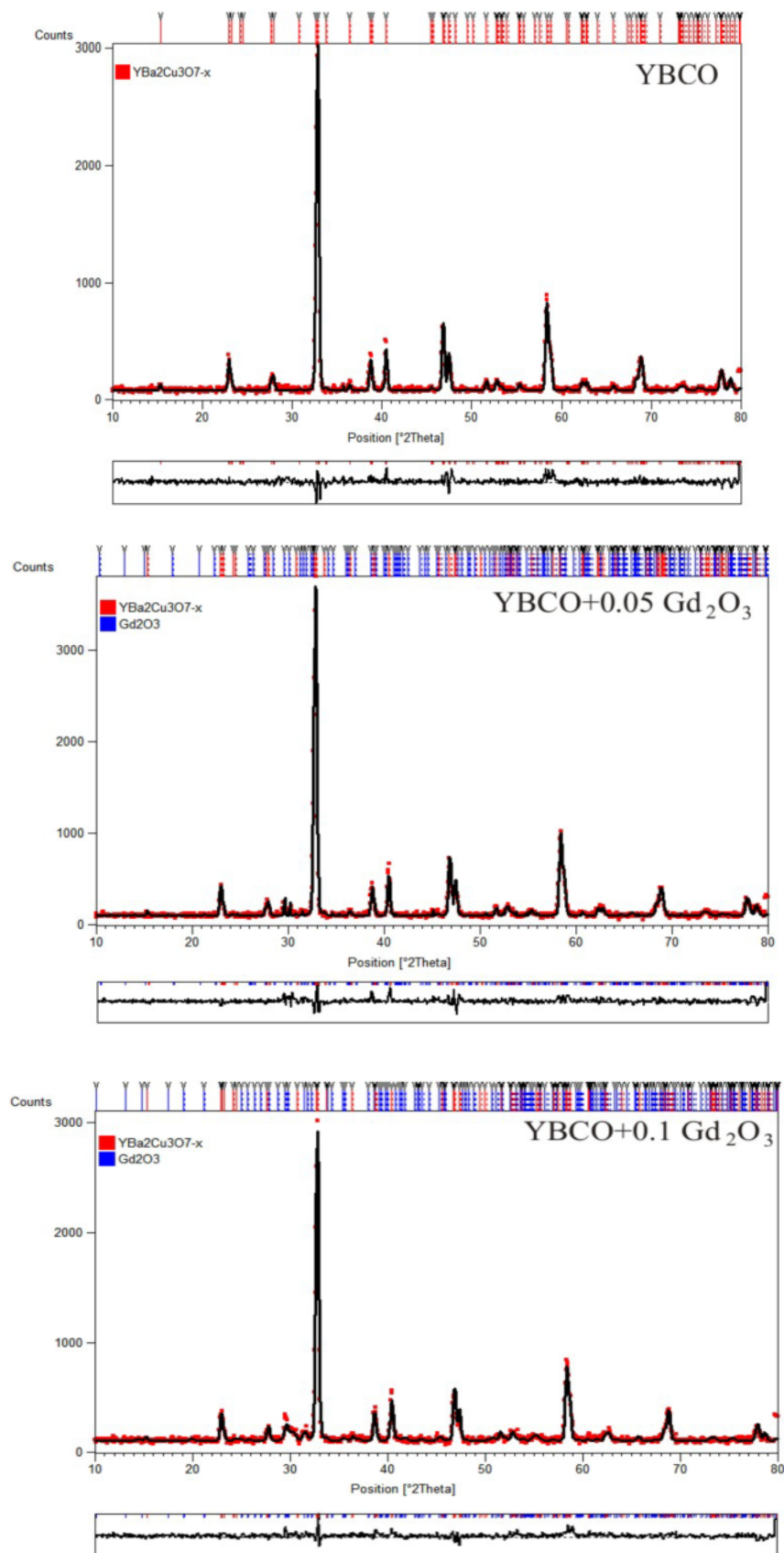
تعدد خطوط پراش Gd_2O_3 و $YBa_2Cu_3O_7$ در طیف پرتو ایکس و احتمال بالای هم پوشانی‌شان لزوم انجام محاسبات تکمیلی را برای تشخیص دقیق فازهای اضافی در نمونه ضروری می‌سازد. بنابراین، از روش برازش ریتولد [۸] برای بررسی دقیق فازهای موجود در نمونه و محاسبه پارامترهای شبکه استفاده شد. در روش ریتولد، میزان صحت برازش انجام شده میان طیف تجربی (مشاهده شده) و الگوی تئوری (محاسبه شده) با ضرایب R تعیین می‌شود. مهم ترین این ضرایب R_{wp} است که به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$R_{wp} = \left\{ \sum_i^n w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2 / \sum_i^n w_i y_i^2 \right\}$$

که در آن $y_i(obs)$ شدت طیف تجربی در گام i ام و $y_i(calc)$ شدت الگوی تئوری و w وزنی است که به هر کدام از شدت‌ها نسبت داده می‌شود. صورت رابطه‌ی اخیر حین برازش کمینه می‌شود. [۹] مقدار مطلوب برای برازش ریتولد از داده‌های پرتو ایکس آزمایشگاهی در حدود ۱۰ الی ۱۵ درصد است. [۱۱، ۱۰] مقدار R_{wp} از لحاظ آماری بایستی به مقدار R_{exp} نزدیک باشد. کمیت R_{exp} به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$R_{exp} = \left[(V - P) / \sum_i^N w_i y_i(obs)^2 \right]^{1/2}$$

که در آن N تعداد داده‌های مشاهده شده و P تعداد



شکل ۵ نتایج حاصل از برازش ریتولد با استفاده از نرم افزار X'pert HighScore Plus

جدول ۱ نتایج برازش ریتولد برای نمونه آلائیده به نانوذرات Gd_2O_3

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm ³)	R _{wp}	R _{exp}	GOF
X = ۰	۰٫۳۸۳۹۱۰	۰٫۳۸۸۸۶۰	۱٫۱۶۵۵۱۱	۰٫۱۷۳۹۹۶	۱۳٫۲۷۱	۱۰٫۸۲۴	۱٫۲۳
X = ۰٫۰۵	۰٫۳۸۴۳۷۹	۰٫۳۸۸۸۰۰	۱٫۱۶۵۹۲۰	۰٫۱۷۴۲۴۳	۱۲٫۲۴۸	۹٫۵۱۵	۱٫۲۹
X = ۰٫۱	۰٫۳۸۴۶۳۰	۰٫۳۸۸۳۶۸	۱٫۱۶۶۲۵۳	۰٫۱۷۴۲۱۲	۱۲٫۵۶۲	۹٫۶۵۷	۱٫۳۰

داده بودند.

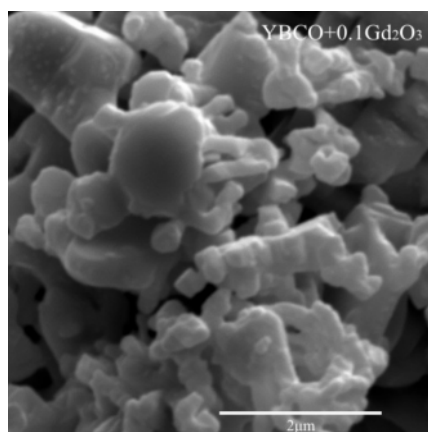
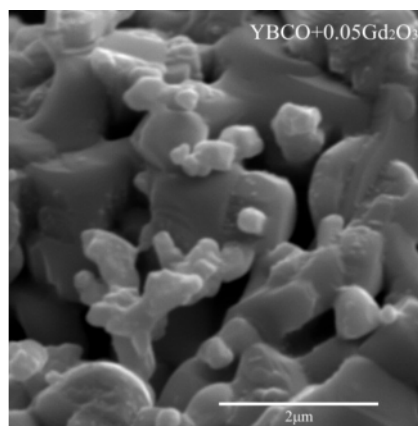
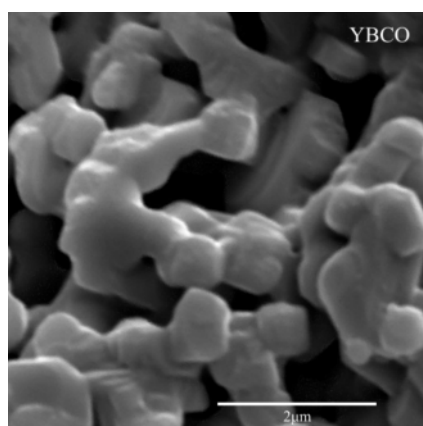
نتایج SEM

Error! Reference source not found. SEM تصاویر

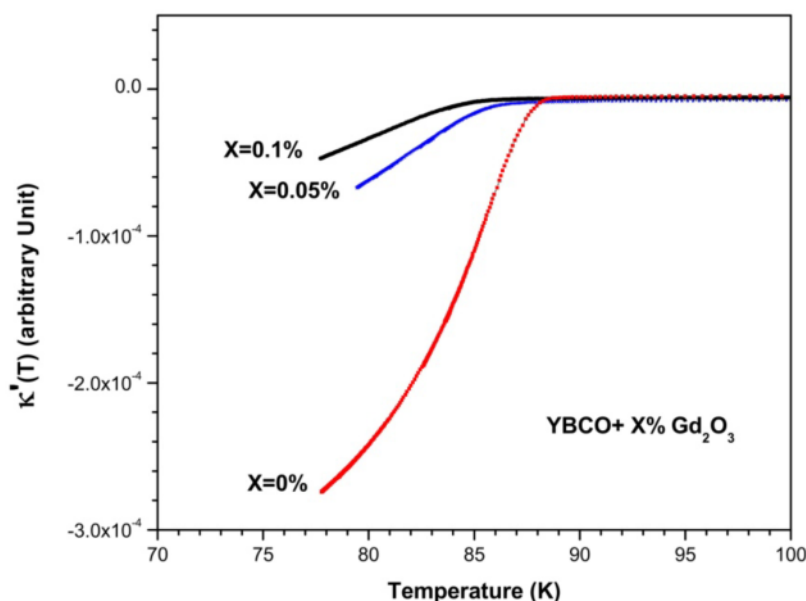
مربوط به نمونه‌های YBCO خالص، نمونه‌ی با ۰٫۰۵ و نمونه‌ی با ۰٫۱ درصد وزنی Gd_2O_3 را به ترتیب نشان می‌دهد. اندازه‌ی دانه‌ها در نمونه بدون آلائیده‌گی به طور متوسط و با انتخاب کاتوره‌ای ۰٫۵۶ میکرومتر بدست آمد. با اضافه کردن نانوذرات به نمونه، دانه‌های ریزی در تصاویر به چشم می‌آید که احتمالاً همان نانوذرات Gd_2O_3 هستند. این ظن زمانی قوت می‌گیرد که با افزایش میزان ناخالصی، تعداد این دانه‌های ریز نیز افزایش می‌یابد [۸]. بر این اساس، هر دو فاز Gd_2O_3 و YBCO کنار هم در محصول نهایی وجود دارند، چنانکه نتایج XRD و برازش ریتولد، این مطلب را نشان

نتایج پذیرفتاری مغناطیسی متناوب

نمودارهای شکل ۷، وابستگی دمایی پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها را نمایش می‌دهد. هر سه نمودار در میدان مغناطیسی ۲ A/m و بسامد ۳۳۳ Hz اندازه‌گیری شده‌اند. نمودار حاصل، تغییرات گشتاور مغناطیسی نمونه در پاسخ به میدان ac را $(\chi_{ac} = dM / dH_{ac})$ بر حسب تغییرات دمایی نشان می‌دهد. χ_{ac} خود مجموع یک مؤلفه‌ی حقیقی (χ') و یک مؤلفه‌ی موهومی (χ'') است. در این نمودار، برای نمونه‌های ابررسانا افت تیزی در منحنی χ' درست قبل از T_C و قله‌ای در χ'' در ناحیه‌ی گذار ابررسانا وجود دارد.



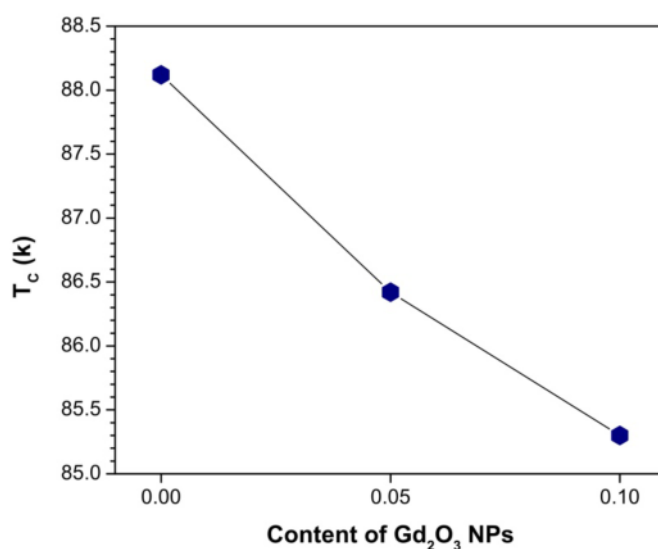
شکل ۶ نتایج SEM برای نمونه‌های YBCO آلائیده با نانو اکسید گادولونیوم.



شکل ۷ بخش حقیقی پذیرفتاری متناوب نمونه‌های YBCO آلائیده به نانوذرات Gd_2O_3 نتایج در میدان ۲ A/m و بسامد ۳۳۳ Hz بدست آمده است.

محاسبات ساده نشان داد با افزایش میزان ناخالصی نانوذرات Gd_2O_3 ، دمای گذار ابررسانا کاهش می‌یابد. میزان کاهش دمای گذار تقریباً یکنواخت (بازه ۸۸/۱ تا ۸۵/۲ کلوین) بوده و در شکل ۸ ترسیم شده است. این کاهش دما، ممکن است ناشی از افزایش فازهای ناخالصی حالت نرمال در اثر افزایش میزان ناخالصی باشد.

بر اساس نتایج حاصل از این سرشتی‌یابی، پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما از دمای اتاق تا حدود ۹۰ K، تقریباً یکنواخت بوده و در بازه‌ی ۸۰ تا ۹۰ کلوین با افت شدید روبرو می‌شود. این افت ناگهانی که گذار فاز ابررسانایی (دیامغناطیسی) را نشان می‌دهد در هر سه نمونه مشهود است. دمای گذار ابررسانا، نقطه‌ی عطف این منحنی است که به طور دقیق از مشتق گیری مرتبه‌ی اول χ' نسبت به دما بدست می‌آید. این



شکل ۸ تغییرات دمای گذار ابررسانا بر حسب میزان آلایش نانوذرات Gd_2O_3 . نتایج بدست آمده از مشتق نمودار پذیرفتاری متناوب بدست آمده است.

برداشت

در این مقاله اثر افزودن نانوذرات Gd_2O_3 به عنوان ناخالصی به ابررسانای $YBa_2Cu_3O_7$ بررسی شد. نانوذرات Gd_2O_3 به روش سل ژل احتراقی و برای اولین بار سنتز شد. در این روش نانوذراتی تقریباً یکدست، تک فاز، با واکنش پذیری بالا و در زمانی نسبتاً کوتاه تولید شد. فرایند افزودن نانوذرات به YBCO با میزان ناخالصی ۰/۱ و ۰/۰۵ درصد وزنی و به روش حالت جامد انجام گرفت. نتایج برازش ریتولد از طیف پراش پرتو ایکس نشان داد که هر دو فاز Gd_2O_3 و YBCO کنار هم در محصول نهایی وجود دارند. این نتایج با سرشتیابی حاصل از SEM نیز تایید شد. دمای بحرانی ابررسانا (T_c)، با افزایش میزان ناخالصی به طور نسبتاً یکنواختی کاهش می‌یابد که ممکن است ناشی از افزایش فازهای ناخالصی حالت بهنجار باشد.

مراجع

Cu-O Materials”, Journal of Electroceramics 13 (2004) 857–863.

[۴] زرگر شوشتری م، امینی قنواتی س، “بررسی ساختار $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Ag$ با XRD و SEM، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، شماره ۲ (۱۳۷۸) ص ۷۳–۸۲.

[5] S. Xu, X. S. Wu, G. B. Ma, Z. H. Wang, J. Gao, “Effects of Gd_2O_3 addition in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ on the critical current density”, Journal of Applied Physics 103(2008) 714

[6] N.M. Strickland, N.J. Long, E.F. Talantsev, P. Hoefakker, J.A. Xia, M.W. Rupich, W. Zhang, X. Li, T. Kodanandath, Y. Huang, “Nanoparticle additions for enhanced flux pinning in YBCO HTS films”, Current Applied Physics 8 (2008) 372–375

[7] J. Fransaer, J. R. Roos, L. Delaey, O. Van Der Biest, O. Arkens, J. P. Celis, “Sol-gel preparation of high T_c Bi-Ca-Sr-Cu-O and Y-Ba-Ca-O superconductors”, Journal of Applied Physics 65 (1989) 277-280

[8] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Loueër, P. Scardi, “Rietveld refinement guidelines”, J. Appl. Cryst. 32 (1999) 36-50

[۹] عقدایی ر، محمدصادقی ز، “تهیه نانوپودر سیلیکات منیزیم و بررسی ریزساختار آن به روش ریتولد، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، شماره ۲ (۱۳۹۱) ص ۳۶۵–۳۷۴.

[10] Xu Sheng, Yu Aiping, Gu Yangni, Wu Xiaoshan, “Effect of Yb_2O_3 additives on structure and transport properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ”, Journal of Rare Earths 28(2010) 434-437

[11] R.A.young, “The rietveld method”, Oxford university press, (2002).

[1] Li Lei, Gaoyang Zhao, Hui Xu, Nan Wu, Yuanqing Chen, “Influences of Y_2O_3 nanoparticle additions on the microstructure and superconductivity of YBCO films derived from low-fluorine solution”, Materials Chemistry and Physics 127 (2011) 91–94.

[2] Mansoor Farbod, Mohammad Reza Batvandi, “Doping effect of Ag nanoparticles on critical current of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bulk superconductor”, Physica C 471 (2011) 112–117.

[3] Shin Yun Chen, In Gann Chen, Ping Chi Hsieh, Maw Kuen Wu, “Effect of Nano-Scale Additions on the Enhancement of Superconductivity in Y-Ba-