

سال بیست و یکم، شمارهٔ ۴ زمستان ۹۲، از صفحهٔ ۷۵۷ تا ۷۶۴



اثر افزودن نانوذرات Gd₂O₃ بر خواص ساختاری و ابررسانایی YBa₂Cu₃O₇

احمد امیر آبادیزاده'*، هادی عربی'، مجتبی کمیلی'، سمیه حسین زاده'، زبیده مؤمنی لاریمی'

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 Gd₂O₃ برای اولین بار، به روش سل ژل احتراقی و ابررسانای دمای بالای YBa₂Cu₃O₇ 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 Gd₂O₃ با استفاده از رابطهی شرر ۲۹ نانومتر برآورد شد، که با نتایج حاصل از تصاویر TEM، همخوانی دارد. نانوذرات با دو درصد وزنی ۲۰٫۰ و ۲٫۰ به نمونه ابررسانای YBCO اضافه شد. ریخت شناسی، خواص ساختاری و ابررسانایی پودرهای حاصل، به ترتیب با میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف پرتو ایکس و اندازه گیری پذیرفتاری متناوب بررسی شد. برازش ریتولد از دادههای پرتو ایکس و نتایج حاصل از سرشتی-ها نشان دهندهی همزیستی فاز ابررسانایی با نانوذرهی Gd₂O₃ و کاهش دمای بحرانی ابررسانا به ازای افزایش میزان ناخالصی است.

واژههای کلیدی: نانوذرات اکسید گادولونیوم (Gd2O3)؛ ابررسانای YBa2Cu3O7؛ خواص ابررسانایی؛ خواص ساختاری؛ برازش ریتولد.

مقدمه

سرامیک ابررسانای $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) به دلیل دو ویژگی دمای گذار بالا ($T_c > 9 \cdot \circ > 1$) و همچنین چگالی جریان بحرانی بالا (حدود $^{2-} ACm^{-2}$ برای ابررسانای حجمی و $^{2-} ACm^{-2}$ 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 [1]. با این وجود، کارایی این ابررسانا در حضور میدان مغناطیسی با اِشکالاتی همراه است. در واقع، به خاطر انرژی پایین شار مغناطیسی به تندی کاهش مییابد. برای غلبه بر این مشکل، مغناطیسی به تندی کاهش مییابد. برای غلبه بر این مشکل، مغناطیسی در این میاند به عنوان مراکز مؤثر میخکوبی در بایستی تعداد مراکز مؤثر میخکوبی را در نمونه افزایش داد [7]. موامل متعددی میتوانند به عنوان مراکز مؤثر میخکوبی در نمونه ابررسانا ایفای نقش نمایند که از آن جمله میتوان به نقصهای نقطهای و دوقلویی، 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 [۶،۵]. نتایج این بررسی ها حاکی از آن است که برهم کنش 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 Gd₂O₃ به ابررسانای YBCO مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور نخست نانوذرهی Gd₂O₃ برای اولین بار به روش سل ژل احتراقی سنتز

ناخالصی (x = ۰ ،۰٫۰ ۵ ،۰٫۱ wt%) نمونههای (x = ۰ ،۰٫۰ ناخالصی در انجال ناخالصی (x = ۰ ،۰٫۰ ناخالصی ناخالصی در انجال ناخالصی (x = ۰ ،۰٫۰ ناخالصی ناخالصی در انجال ناخالصی (x = ۰ ،۰٫۰) نمونه ای ناخالصی (x = ۰ ،۰٫۰) ناخال (x = ۰ ,۰٫۰) (x 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 اكسيد گادولونيوم

برای ساخت نانوذرهی اکسید گادولونیوم از نیترات گادولونیوم به عنوان پیش ماده و گلایسین به عنوان سوخت استفاده شد. ابتدا ۵٬۲۶۶ گرم نیترات گادولونیوم را در آب مقطر حل کرده و سپس ۱/۳۱۳ گرم گلایسین به محلول اضافه کردیم. مخلوط به دست آمده پس از ۳۰ دقیقه هم زدن به کورهای که دمای آن از قبل به $^{\circ}C$ ۲۰۰۰ رسیده بود، انتقال داده شد. در این مرحله، مخلوط پس از زمانی کوتاه شروع به جوشیدن و سوختن کرد. یودر بدست آمده یس از آسیاب در هاون شیشهای، برای عملیات تکلیس به کوره انتقال داده شد. دمای کوره با آهنگ ۲۰۰°C/min به ۲°۲۰۰ 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 Ba(NO₃)₂ ،Y(NO₃)₃.6H₂O از پیش مادههای [۷]، از پیش د اسید سیتریک Cu(NO₃)₂.3H₂O و اسید سیتریک عنصرسنجی دقیق تهیه شد. پس از تهیهی ژل، نمونه به مدت ۱ ساعت در کورهی با دمای $^\circ C$ ۲۰۰ قرار داده شد تا گازهای

NO و NO از آن خارج شود. سپس به مدت ۴۵ دقیقه در دمای $^\circ C$ قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. پودر به دست آمده از این مرحله با دقت آسیاب شده و به درون بوتهی آلومینا انتقال داده شد. بوته درون کوره به مدت ۱۹ ساعت در دمای ۹۰۰°C کلسینه شد. سپس با آهنگ C/min کلسینه شد. 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 [°]۲۰۰ و با فشار 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

فرايند افزودن نانوذرات Gd₂O₃ به نمونهي 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 نانواکسید 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 گرماییشکل ۱، با همان محتوای اکسیژن قرار دادیم. خواص ساختاری نمونههای حاصل با الگوی پراش پرتو ایکس (دستگاه Bruker آلمان) با گامهای ۰٬۰۳ درجه و مشخصات تیوپ مس -Cu م. بررسی شدند. ($\lambda = 1/\Delta$ ۴۰۶Å) KaT



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

۷۵۸

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) راهاندازه گیری می کرد استفاده شد.

بحث و بررسی نتایج XRD

شکل ۲طیف پرتو ایکس نانوذرات Gd₂O₃ را نشان میدهد. از مقایسهی این طیف با کارت استاندارد JPCDS شمارهی ۱۰۱۵-۴۳، این نتیجه بهدست آمد که این نانوذرات در فاز

تکمیل با اندازهی متوسط بلوری ۲۹ نانومتر (با استفاده از رابطهی شرر برای قلههای اصلی) قرار دارند. بررسی دقیقِ 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 شکل ۴ نمایشگر طیف پرتو ایکس ترکیب YBCO + x Gd_2O_3 بدون که از آن نتایج زیر بدست آمدند. نمونهی YBCO بدون ناخالصی در ساختار راست گوشهی پرووسکایت با تقارن فضایی Pmmm قرار دارد. در نمونههای آلاییده، با افزایش محتوای Pmmm قرار دارد. در نمونههای آلاییده، با افزایش محتوای Gd₂O₃، 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.



شکل ۳ تصویر TEM نانواکسید گادولونیوم.



شکل ۴ نتایج XRD نمونههای YBCO آلاییده 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).

تعدد خطوط پراش Gd₂O₃ و YBa₂Cu₃O₇ در طیف پرتو ایکس و احتمال بالای هم پوشانیشان لزوم انجام محاسبات تکمیلی را برای تشخیص دقیق فازهای اضافی در نمونه ضروری می سازد. 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 می شود. مهم ترین این ضرایب R_{wp} است که به صورت زیر تعریف می شود.

$$R_{wp} = \left\{ \sum_{i}^{n} w_{i} [y_{i}(obs) - y_{i}(calc)]^{2} / \sum_{i}^{n} w_{i} y_{i}^{2} \right\}$$

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 می شود. صورت رابطهی اخیر حین برازش کمینه می شود. [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 می شود.

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

که در آن N تعداد دادههای مشاهده شده و P تعداد

پارامترهاست. ضریب $R_{\rm exp}$ کیفیت دادهها را نشان می دهد. نسبت دو ضریب R، نشانگر میزان همخوانی دادهها با الگوی تئوری است و به شکل زیر تعریف می شود. $\chi^2 = R_{wp} / R_{
m exp}$

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 Gd₂O₃، 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) ۲۲/۱ تا ۱/۳۰ است. بر این اساس، می توان 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 این نتیجه به همراه نتایج SEM نشان میدهد که دانههای فاز اضافه شده (Gd_2O_3) بین مرزهای دانهای فاز اصلی (YBCO) شده نشان می دهد که پارامترهای شبکهی YBCO و حجم شده نشان می دهد که پارامترهای شبکهی YBCO و حجم افزایش می یابد. ٧6.



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

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm ³)	R _{wp}	R _{exp}	GOF
X = •	•,٣٨٣٩١•	•,٣٨٨٨۶•	1,180011	•,178998	13/201	۲۲۸٬۰۱	١٫٢٣
$X = \cdot, \cdot \Delta$	•, ۳۸۴۳۷۹	۰ ،۳۸۸۸ ۰ ۰	1,180920	•,174747	17,742	۹,۵۱۵	١,٢٩
$X = \cdot_{I} N$	• , ۳. ۴۶۳•	•,٣٨٨٣۶٨	1,18880	·/174717	17,087	٩,۶۵۷	۱,۳۰

جدول ۱ نتایج برازش ریتولد برای نمونه آلاییده به نانوذرات Gd₂O₃.

نتايج SEM

SEM تصاویر Error! Reference source not found. مربوط به نمونههای YBCO خالص، نمونهی با ۲۰٬۰ و نمونهی با ۲٫۱۰ درصد وزنی Gd₂O₃ را به ترتیب نشان میدهد. اندازهی دانهها در نمونه بدون آلاییدگی به طور متوسط و با انتخاب کاتورهای ۵۶٫۰ میکرومتر بدست آمد. با اضافه کردن نانوذرات به نمونه، دانههای ریزی در تصاویر به چشم میآید که احتمالاً همان نانوذرات Gd₂O₃ هستند. این ظن زمانی قوت می گیرد ممان نانوذرات دGd₂O₃ هستند. این ظن زمانی قوت می گیرد که با افزایش میزان ناخالصی، تعداد این دانههای ریز نیز افزایش مییابد [۸]. بر این اساس، هر دو فاز Gd₂O₃ و YBCO و XRD و برازش ریتولد، این مطلب را نشان

داده بودند.

نتايج پذيرفتاري مغناطيسي متناوب

نمودارهای شکل ۲، وابستگی دمایی پذیرفتاری مغناطیسی نمونهها را نمایش می دهد. هر سه نمودار در میدان مغناطیسی ۲ A/m و بسامد ۲۳۳ Hz اندازه گیری شده اند. نمودار حاصل، تغییرات گشتاور مغناطیسی نمونه در پاسخ به میدان ac را دهد. گشتاور مغناطیسی نمونه در پاسخ به میدان می در دهد. $\chi_{ac} = dM / dH_{ac}$) بر حسب تغییرات دمایی نشان می دهد. 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 آلاییده با نانواکسید گادولونیوم.



شکل ۷ بخش حقیقی پذیرفتاری متناوب نمونه های YBCO آلاییده به نانوذرات Gd₂O₃ نتایج در میدان ۲ ۸/m و بسامد ۲۳۳ Hz بدست آمده است.

بر اساس نتایج حاصل از این سرشتییابی، پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما از دمای اتاق تا حدود $A \cdot k$ تقریباً یکنواخت بوده و در بازهی $A \cdot$ تا $P \cdot$ کلوین با افت شدید روبرو می شود. این افت ناگهانی که گذار فاز ابررسانایی (دیامغناطیس) را نشان می دهد در هر سه نمونه مشهود است. دمای گذار ابررسانا، نقطهی عطف این منحنی است که به طور دقیق از مشتق گیری مرتبهی اول کر نسبت به دما بدست می آید. این

محاسبات ساده نشان داد با افزایش میزان ناخالصی نانوذرات Gd₂O₃، 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.



شکل ۸ تغییرات دمای گذار ابررسانا بر حسب میزان آلایش نانوذرات Gd₂O₃ . نتایج بدست آمده از مشتق نمودار پذیرفتاری متناوب بدست آمده است.

www.SID.ir

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

[۴] زرگر شوشتری م.، امینی قنواتی س.، "بررسی ساختار YBa₂Cu₃O_{7-ð}/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 Gd2O3 addition in YBa*₂Cu₃O_{7-x}on the critical current density", Journalof 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. Kodenkandath, 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 highTc 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 refnement 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، شماره۲ (۱۳۹۱) ص ۳۶۵-۳۷۴

[10] Xu Sheng, Yu Aiping, Gu Yangni, Wu Xiaoshan, "Effect of Yb2O3 additives on structure and transport properties of YBa2Cu3O7-x", Journalof Rare Earths 28(2010) 434-437

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

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 1/2 و 2^{-1} 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 Gd2O کنار هم در محصول نهایی وجود دارند. این نتایج با سرشتی یابی حاصل از SEM نیز تایید شد. دمای بحرانی ابررسانا (T_c)، با افزایش میزان ناخالصی به طور نسبتاً یکنواختی کاهش می یابد که ممکن است ناشی از افزایش فازهای ناخالصی حالت بهنجار باشد.

مراجع

[1] Li Lei, Gaoyang Zhao, Hui Xu, Nan Wu, Yuanqing Chen, "Influences of Y2O3 nanoparticle additions on the microstructure and superconductivity of YBCO films derived from lowfluorine solution", Materials Chemistry and Physics 127 (2011) 91–94.

[2] Mansoor Farbod, Mohammad Reza Batvandi, "Doping effect of Ag nanoparticles on critical current of YBa₂Cu₃O_{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-