

ساخت ابررسانای $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ به روش سل - ژل و بررسی اثر ناخالصی Er_2O_3 بر ترکیب دمای گذار این ترکیب

افرا ابراهیمی مقدم ، ناصر تجبر ، محمدرضا علی نژاد
مشهد، پردیس، دانشگاه فردوسی، دانشکده علوم، گروه فیزیک
پست الکترونیکی: af_eb19@stu-mail.um.ac.ir

چکیده

ابررسانای $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ به روش محلول شیمیایی (روش سل - ژل) تهیه شد و دمای گذار $93/5 K$ به روش چهارسوزنی اندازه گیری گردید. سپس ناخالصی Er_2O_3 با درصدهای وزنی مختلف به این ترکیب اضافه شد. میزان ناخالصی به مقدار 10% کل وزن نمونه دمای گذار را به حدود $107 K$ افزایش داد.

واژه های کلیدی: ابررسانای $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ، سل - ژل ، چهارسوزنی ، ناخالصی Er_2O_3 ، دمای گذار

مقدمه

از زمان کشف پدیده ابررسانایی در ابتدای قرن بیستم، یکی از آرزوهای مشترک همه فیزیکدانان یافتن ماده ای ابررسانا در دمای اتاق بوده است. تصور انقلاب تکنولوژیکی که کشف ابررساناهایی با دمای گذار بر ابردمای اتاق می تواند به وجود آورد مشکل است. مسئله ذخیره انرژی در حجم کم، دستیابی به میدانهای مغناطیسی فوق العاده بزرگ، ساخت کامپیوترهای کوچک و سریع، ساخت مولدها، میدانها، هدایت کننده های جریان در گرو یافتن ماده ابررسانایی است که بتواند در دمای اتاق میدان مغناطیسی و جریان الکتریکی بالایی را بطور همزمان تحمل کند [۱].

ترکیب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ اولین ابررسانایی کشف شده در سال ۱۹۸۷ با دمای گذار حدود $93 K$ بالاتر از دمای نیتروژن (ازت) مایع است و به همین جهت علاقه زیادی به تحقیق روی خواص مختلف این ماده در بین فیزیکدانان به چشم می خورد. این ترکیب دارای دو فاز پایدار است: فاز تتراگونال $\delta=1$ که با سرد کردن سریع نمونه به دست می آید و عایق است. فاز دوم، فاز سیاه رنگ ابررساناست که ساختار اورتورومبیک $\delta=0$ است و با خنک کردن آرام نمونه در اتمسفر اکسیژن بدست می آید [۲].

ترکیب $YBa_2Cu_3O_7$ نسبت به ترکیبات فلزی، محدوده همگنی باریکتری دارد و به همین دلیل ساخت نمونه های چند بلوری کپه ای فاز ابررسانایی این ترکیب که شامل ناخالصی فاز دومین نباشد مطلوب و کماکان مورد مطالعه قرار می گیرد. در ضمن خصوصیات فیزیکی نمونه های تولید شده شدیداً وابسته به روش ساخت آنهاست [۳و۴]. یکی از روشهای موفق تهیه پودر اولیه ابررسانایی $YBa_2Cu_3O_7$ روش محلول شیمیایی (سل - ژل) است. مزیت این روش نسبت به روشهای مرسوم (از جمله روش واکنش حالت جامد) عبارتند از: در روش محلول، مخلوط کردن اجزای اولیه در ابعاد مولکولی را ممکن می کند و این نیاز به ساییش زیاد در مراحل مختلف را کاهش می دهد و همچنین کنترل بهتری در همگنی، موازنه ی عنصری، اندازه ذره و خواص محلول ایجاد می کند. روش سل - ژل برای ایجاد پودرهای ابرریز که توزیع یکنواختی از اندازه ذره را دارند بکار می رود [۵]. در این تحقیق، ترکیب ابررسانایی $YBa_2Cu_3O_7$ به روش سل - ژل ساخته شده و اثر ناخالصی Er_2O_3 بر دمای گذار ترکیب مورد بررسی قرار گرفت.

روشهای تجربی و نتایج

برای این منظور، ابتدا پودرهای Y_2O_3 ، BaO و $Cu(ONH_2)_2 \cdot 2H_2O$ با خلوص بالا، از شرکت Merck به عنوان مواد اولیه انتخاب شدند. از آنجا که پودرهای Y_2O_3 و BaO در آب مقطر به سختی حل پذیرند، بنابراین برای حل کردن آنها از محلول اسید نیتریک (ONH_3) استفاده شد. همچنین EDTA (Ethyendinitnlotetraacet acid) با فرمول شیمیایی $C_{10}H_{16}N_2O_8$ به عنوان عامل کمپلکس دهنده و اتیلان گلیکول (EG) برای اتصال بین کمپلکسها بکار برده شدند، EDTA پودری سفید رنگ است که در محیطهای بازی حل می شود. برای ایجاد محیط بازی مورد نیاز از آمونیاک (HN_3) 24% استفاده شد. ابتدا محلول مواد اولیه با حل کردن پودرها در محلول آب مقطر و اسید نیتریک (7%) تهیه شد. غلظتهای متفاوت محلول آب و اسید نیتریک از مایش شدند و مشاهده شد که غلظت کمتر از 7% منجر به اشباع محلول و غلظت بیشتر اسید نیتریک باعث پایین آمدن PH می شود که در مرحله بعدی تشکیل رسوب و عدم تشکیل ژل را به دنبال دارد. محلول پایه به وسیله حل کردن EDTA به نسبت مولی برابر با تعداد کاتیونها (یک مولکول EDTA به ازای هر کاتیون) و EG به نسبت مولی $3/5$ برابر کل کاتیونها در محلول آب مقطر و آمونیاک در ظرف جداگانه ای تهیه شد. در حالیکه محلول پایه در دمای $40^\circ C$ همزده می شد محلول اولیه به وسیله یک بورت قطره قطره با آهنگ $30 cc/h$ به آن اضافه کردیم. با افزودن آمونیاک مقدار PH محلول همواره بزرگتر از ۳ نگهداشته شد.

در پایان اوره $(\text{CO}(\text{HN}_2)_2)$ نیز به نسبت مولی ۰/۵ برابر مول کل کاتیونها به محلول نهایی اضافه شد. اوره در مرحله تفجوشی با شعله‌ور شدن، دمای پخت را به طور موقت بالا می‌برد و به تشکیل فاز Y-۱۲۳ می‌کند.

ژل بدست آمده در حمام روغن در دماهای مختلف قرار داده شد تا تقریباً خشک شود. برای اطمینان از خشک شدن نمونه و تصفیه آن از مواد اضافی پودر حاصل به مدت ۵ ساعت درون کوره دیجیتالی با دمای 400°C گرما داده شد تا پودری سیاه رنگ متمایل به قهوه‌ای حاصل گردید. پودر حاصل در داخل هاون دستی سائیده شد تا کاملاً مخلوط شود و در نهایت پودری با رنگ یکنواخت ایجاد گردد. پس از سایش پودر را در بوته‌های آلومینا (Al_2O_3) در دمای حدود 850°C به مدت ۱ تا ۳ روز در مجاورت هوا در کوره عمودی گرمادهی کردیم. از آنجا که دمای ذوب اجزای مختلف مخلوط متفاوت است افزایش دما در گستره‌ی 600°C تا 850°C با آهنگ کند و به صورت پله‌ای انجام گرفت تا فرصت کافی برای ترکیب اجزای مختلف در دماهای متفاوت فراهم شود. این فرآیند موجب آزاد شدن CO_2 ، آب و دیگر ترکیبات اضافی از پودر حاصل می‌شود. بعد از پخت مقدماتی، پودر تا دمای اتاق خنک شد. در این مرحله یک توده سرد سیاه رنگی تشکیل می‌شود. بررسی طیف پراش پرتو X با تابش MO-K α در این مرحله، حضور فاز ابررسانا را نشان می‌دهد. اکنون پودر بدست آمده از مرحله تکلیس آماده برای مرحله تفجوشی است. برای بررسی اثر ناخالصی Er_2O_3 بر دمای گذار ترکیب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ در این مرحله ناخالصی Er_2O_3 را با درصدهای وزنی ۰٪، ۱٪، ۲٪، ۵٪، ۱۰٪ و ۲۰٪ وزنی کل نمونه به پودرها اضافه کردیم تا بتوانیم اثرات آنرا روی نمونه‌های خود بررسی کنیم (به عنوان مثال اگر پودری به وزن ۲/۵gr داشته باشیم و بخواهیم ۲٪ وزن نمونه پودر Er_2O_3 اضافه کنیم باید 0.05gr Er_2O_3 به پودر اضافه شود) پس از اضافه کردن ناخالصی به پودر آن را در هاون دستی به مدت ۱ ساعت مخلوط می‌کنیم. پودرهای بدست آمده از این مرحله را با اعمال فشار در حدود ۳۰ bar به صورت قرص فشرده در می‌آوریم. این قرصها برای طی مرحله تفجوشی آماده‌اند. قرصها روی بوته‌های آلومینا قرار داده و در کوره عمودی در دمای حدود 950°C برای سه روز گرما داده شدند. افزایش دما از محدوده 800°C تا 950°C با دقت و با آهنگ کند و به صورت پله‌ای انجام گرفت. پس از حدود سه روز دمای کوره را به 500°C کاهش می‌دهیم و در این دما اکسیژن با فشار ۱ atm از روی نمونه‌ها به مدت ۷ تا ۱۰ ساعت عبور می‌دهیم تا جبران کمبود اکسیژن در نمونه‌ها شود و در خروج گازهای جذب شده و در نتیجه کاهش تخلخل نمونه‌ها مفید باشد. قرصهایی که به این ترتیب تفجوشی شده و به کندی در مجاورت اکسیژن خنک شوند ابررسانا خواهند شد. با گذشت زمان لازم کوره را خاموش کرده ولی اکسیژن دهی را تا رسیدن دمای کوره به دمای اتاق ادامه می‌دهیم.

ویژگی ابررسانایی نمونه‌های حاصل با مشاهده اثر مایسنر حاصل شد. پراش پرتو X با تابش MO-K α روی نمونه‌ها انجام شد. قله‌های پراشی توسط نرم‌افزار Celref برازش شد. مقاومت ویژه و دمای گذار نمونه‌ها به روش چارسوزنی اندازه‌گیری شد.

در شکل ۱، طرح پراش پرتو X نمونه‌ها پس از تفجوشی نشان داده شده است. بررسی این طرحها حضور فاز ابررسانا را نشان می‌دهد. تحلیل قله‌های پراشی نشان داد که فاز بلوری موجود در نمونه‌ها فاز Y-123 با ساختار راست گوشی (اورتورومبیک) و گروه فضایی Pmmm می‌باشد. پس از تحلیل قله‌های پراشی توسط نرم‌افزار Celref معلوم گردید که ثابتهای شبکه‌ای مطابق جدول ۱، با افزودن Er_2O_3 تغییر کرده‌اند. در شکل ۲، وابستگی دمایی مقاومت الکتریکی نمونه‌ها نشان داده شده است. در شکل ۳، ضریب خطی تغییر مقاومت با دما، که برابر با شیب مماس بر منحنی‌های شکل ۲ است، نیز نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با افزودن Er_2O_3 تغییراتی روی نمونه‌ها صورت گرفته است. در جدول ۱، مشاهده می‌شود که اندازه ثابتهای شبکه a و b با افزودن ناخالصی Er_2O_3 به نمونه‌ها افزایش و اندازه ثابت شبکه c کاهش یافته است. بطوریکه به ازاء $x=10$ بیشترین اندازه ثابتهای شبکه a و b و کمترین اندازه را بر- ای ثابت شبکه c داریم. در ضمن افزایش مقدار اکسیژن در زنجیره‌های CuO علت افزایش پارامتر b با افزودن ناخالصی Er_2O_3 است. از سوی دیگر اندازه ثابت شبکه c بستگی به کاهش یا افزایش مقدار اکسیژن دارد. بطوریکه اندازه ثابت شبکه c در ترکیب Y-۱۲۳ با فاز اورتورومبیک با افزایش مقدار اکسیژن کاهش پیدا میکند [۶] که با نمونه‌های بدست آمده همخوانی دارد. طبق جدول ۱، علت افزایش ثابت شبکه a با افزایش ناخالصی Er_2O_3 این است که Er درون شبکه بلوری نمونه‌ها جای گرفته است و همچنین بر طبق جدول ۱، افزایش حجم یاخته‌ی یک V نمونه‌ها، دلیلی بر نشستن Er درون ساختار بلوری است [۷].

وابستگی دمای مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها در شکل ۲، نشان داده شده است. تمامی نمونه‌ها در حالت عادی رفتار فلزی و در گذار به ابررسانایی مقاومت صفر را از خود نشان می‌دهند. در شکل ۲، می‌توان مشاهده کرد که دمای گذار T_c با افزایش ناخالصی Er_2O_3 افزایش یافته است، که بصورت روشن‌تر در

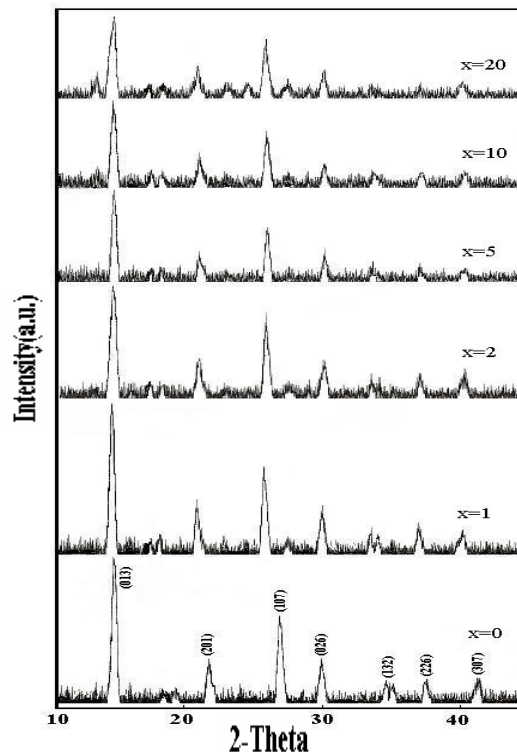
شکل ۳، (نمودار ضریب خطی تغییر مقاومت ویژه با دما) نشان داده شده است. علت افزایش T_c با افزودن Er_2O_3 تا $x=10$ به علت افزایش مقدار اکسیژن در زنجیره‌های CuO است [۸]. در کل نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که روش بکار رفته، فرایند مناسبی برای ساخت ابررسانای $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ با دمای گذار بیش از $100K$ است.

مراجع

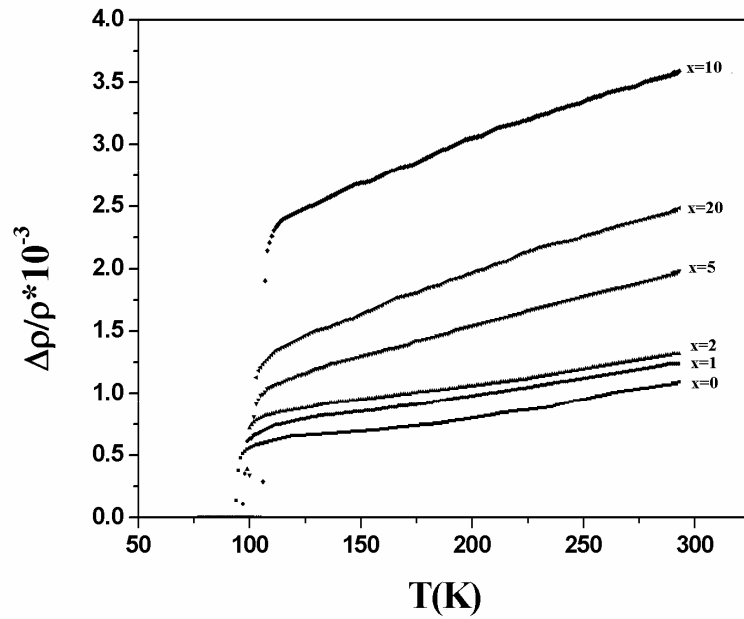
- [1] G. Desgardin, M. P. Delamare, F. Delorm, V. Garnier, F. Giovannelli, C. L. Harnois, S. Marinel, I. M. Laffez, V. Rouessac, J. Wang, International Journal of Inorganic Materials 2(2002) 609-622.
 [۲] م. اخوان، ز. س. یمنی، "پیشرفت‌های ابررسانایی دمای بالا"، جلد اول، مؤسسه انتشارات علمی، (۱۳۸۱).
 [3] V. Sokolovsky, V. Meerovich, V. Beilin, I. Vajda, Physica C 386 (2003)480- 484.
 [4] A. Tamoier, G. Calestani, G. Celotti, R. Masini, S. Lesca, physica C 306 (1998) 21- 33.
 [5] A. Calleja, X. Casas, I. G. Serradilla, M. Segarra, A. Sin, P. Odier, F.Espiell, physica C 372- 376 (2002) 1115- 1118.
 [6] P. Benzi, E. Bottizzi, N. Rizzi, J. Cryst. Growth 269(2004) 625.
 [7] T. Siegrist, L.F. Scheemeyer, J.V. Wasczak, R.L. Opila, B. Batloog, L.W. Rupp, D.W. Murphy, Phys. Rev. B 36(1987) 8265.
 [8] J.D. Riches, J.A. Alarco, J.C. Barry, Physica C 330(2000) 43.

جدول (۱): اندازه‌گیری ثابتهای شبکه نمونه‌های مختلف $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ به وسیله نرم‌افزار Celref

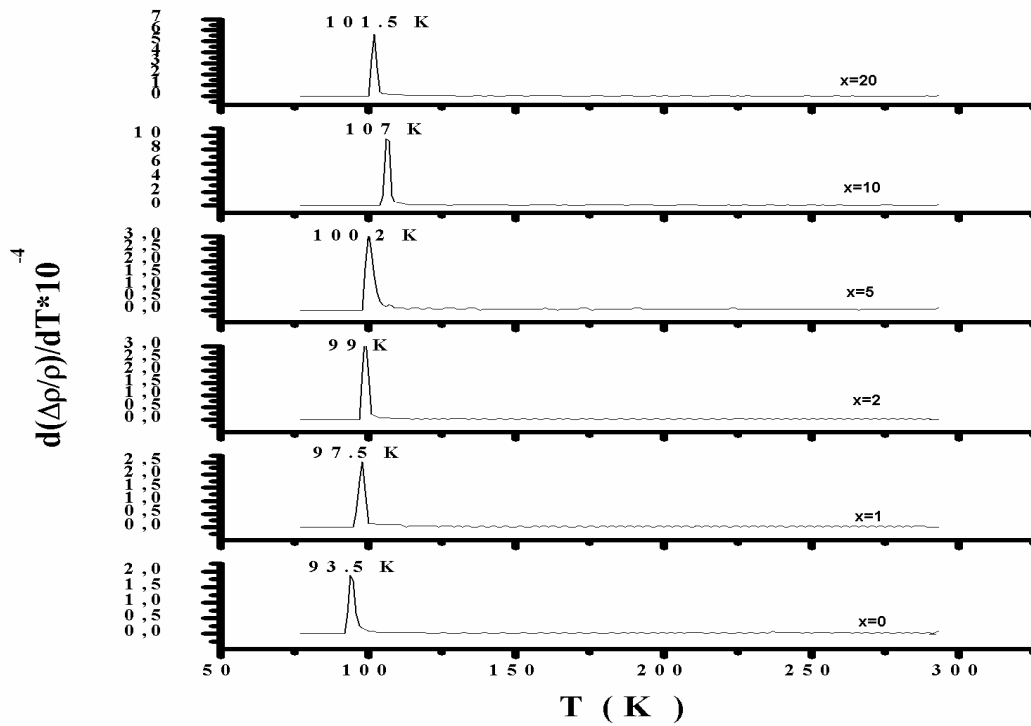
$x(\text{wt}\%)$	۰	۱	۲	۵	۱۰	۲۰
a(Å)	۳,۸۰۰۴	۳,۸۱۵۹	۳,۸۱۶۵	۳,۸۱۷۸	۳,۸۲۰۶	۳,۸۱۹۲
b(Å)	۳,۸۵۳۷	۳,۸۵۰۱	۳,۸۵۲۱	۳,۸۵۳۳	۳,۸۵۶۰	۳,۸۵۵۵
c(Å)	۱۱,۶۳۰۷	۱۱,۶۱۰۸	۱۱,۶۰۹۸	۱۱,۶۰۸۵	۱۱,۵۹۹۹	۱۱,۶۲۵۵
V(Å ³)	۱۷۰,۳۳	۱۷۰,۵۸	۱۷۰,۶۸	۱۷۰,۷۷	۱۷۰,۸۹	۱۷۱,۱۸



شکل (۱): الگوهای پراش پرتو X ترکیبات $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ با درصد‌های متفاوت وزنی $Er_2O_3 = 0, 1, 2, 5, 10, 20$



شکل (۲): نمودارهای وابستگی دمایی مقاومت ویژه نمونه‌های $\text{YBa}_7\text{Cu}_7\text{O}_{v-\delta}$ با درصد‌های متفاوت وزنی $\text{Er}_2\text{O}_3 = 0, 1, 2, 5, 10, 20$



شکل (۳): نمودار ضریب خطی تغییر مقاومت با دما (تعیین دماهای گذار بدست آمده)