بهینه‌سازی شرایط ساخت نانوذرات ابررسانای گرم $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ به روش سیترات‌ژل و بررسی خواص فیزیکی و مغناطیسی آنها

عربی، هادی[1و2]، رمضانی، فرزانه[2]، رضایی رکن آبادی، محمود[1]

[1] گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

[2] آزمایشگاه تحقیقاتی مغناطیس و ابررسانایی ، گروه فیزیک ، دانشگاه بیرجند ، بیرجند

چکیده

در این تحقیق نانوذرات ابررسانای گرم $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ به روش سیترات‌ژل، که شکل تغییر یافته روش سل‌ژل است، تهیه شده است. به منظور بهینه‌سازی شرایط ساخت، پیش‌ماده تهیه شده را تحت رژیم‌های حرارتی مختلفی قرار دادیم. در رژیم حرارتی اول پیش‌ماده به مدت 8ساعت در دمای 860℃ در حضور اکسیژن حرارت داده شد و سپس به مدت 2ساعت در دمای 700℃ در حضور اکسیژن بازپخت شد. در رژیم حرارتی دوم و سوم ، به منظور کاهش اندازه نانوذرات، پیش‌ماده در دمای پایین حدود 790℃ در حضور اکسیژن حرارت داده شده و مراحل بعدی شامل حرارت‌دهی در خلأ (رژیم دوم) و در شار آرگون (رژیم سوم) و بازپخت در حضور اکسیژن صورت گرفت. جهت اطمینان از تشکیل فاز موردنظر و تعیین اندازه ذرات، نمونه‌های تهیه شده به سه روش فوق توسط طیف پراش اشعه X و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند که تشکیل ساختار اورتورومبیک خالص در نانوپودرها تایید شد. خواص مغناطیسی این نانوذرات در دمای اتاق بوسیله مغناطیس‌سنج با نمونه نوسانی (VSM) اندازه‌گیری شده است که حضور خاصیت فرومغناطیسی در دمای اتاق در نانوذرات این ماده را نشان می‌دهد.

Optimization of Synthesize conditions of high T_c superconductor $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ nanoparticles by citrate gel route and investigation of their physical and magnetic properties

Arabi, hadi[1,2], Ramazani, Farzane[2] , Rezaei Roknabadi, Mahmoud[1]

[1] *Department of Physics, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad*

[2] *Superconductivity and magnetic research lab, Department of Physics, University of Birjand, Birjand*

Abstract

In this paper nanopowders of $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ have been prepared by a citrate gel modification of the sol–gel technique. in order to optimize the prepration conditions. the precursor was put under different thermal treatments. In the first thermal treatment, the precursor was heated under oxygen atmosphere at 860℃ for 8h and annealed at 700℃ for 2h in flowing of oxygen. In the second and third thermal treatments, the precursor was heated at low temperature about 790℃ for 8h under oxygen atmosphere and further progresses which were include heating in vacuum (in the second thermal treatment) and Argon flowing (in the third thermal treatment) and annealed in flowing of oxygen were performed. For determination of phase and the size of particles, all samples were investigated by x-ray powder diffraction (XRD) and Scanning electron microscope (SEM) which confirmed the formation of orthorhombic structure for these nanopowders. Room temperature magnetizations measured using a vibrating sample magnetometer (VSM), showed that this nanoparticles exhibits ferromagnetism behavior at room temperature.

PACS No.74,75

مقدمه

اخیراً در برخی مقالات حضور خاصیت فرومغناطیسی در دمای اتاق در نانوذرات مواد غیرمغناطیسی گزارش شده است. مشاهده خاصیت فرومغناطیسی در دمای اتاق در نانوذرات مختلفی از قبیل اکسیدها، نیترات‌ها و... پیشنهاد می‌کند که خاصیت فرومغناطیسی یک ویژگی کلی نانوذرات بسیاری از ترکیب‌ها می‌باشد[1]. بررسی امکان همزیستی دو خاصیت فرومغناطیسی و ابررسانایی در یک

سیستم، با توجه به دیدگاه‌های قبلی مبنی بر ناسازگاری این دو پدیده بسیار قابل توجه است. از این رهگذر ساخت نمونه‌های مناسب ابررسانا در مقیاس نانو از جمله موضوعاتی است که امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

خواص مواد بستگی به بالاترین دمایی دارد که در حین فرایند ساخت به آنها اعمال شده است. در مقالات متعدد[2،3و4] مناسب-ترین دما برای ساخت ابررساناهای سرامیکی (123) حدود 940°C گزارش شده است. با وجود اینکه در این دما فاز اورتورومبیک ابررسانای (123) به‌طور کامل تشکیل می‌شود، اما نمونه‌ها شامل دانه‌هایی بزرگ با ابعادی در حد میکرون می‌باشند. بنابراین کاهش این دما، که به دمای تکلیس مشهور است، می‌تواند در کاهش اندازه ذرات و تبدیل آنها به نمونه‌هایی در ابعاد نانو مؤثر باشد. همچنین در روش‌های ساخت ابررساناهای سرامیکی مراحلی شامل حرارت-دهی پیش‌ماده در دماهای بالا در اتمسفر هوا یا اکسیژن وجود دارد که در این تحقیق به‌منظور کاهش اندازه ذرات، مرحله حرارت‌دهی در جریان هوا حذف و تکلیس نمونه‌ها فقط در اتمسفر اکسیژن انجام شده است.

بخش تجربی

در کار حاضر برای ساخت نانوپودرهای ابررسانای $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ با روش سیترات‌ژل از نمک‌های نیترات Ho ، Ba و Cu با خلوص بالا به عنوان مواد اولیه و از اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس ساز استفاده شده است. به‌دلیل تمایل زیاد نیترات‌های فلزی به جذب رطوبت، دقت خاصی در فراهم کردن نسبت صحیح Ho:Ba:Cu=1:2:3 لحاظ شده است.

مقادیر استوکیومتری نیترات هولمیوم، نیترات باریم، نیترات مس و مقدار مشخصی اسید سیتریک (یک اکی‌والان گرم اسیدسیتریک به‌ازای هر اکی‌والان گرم یون فلزی موجود) جداگانه در مقدار کمی آب حل می‌شوند. سپس محلول‌ها با هم مخلوط شده و مخلوط اسیدی با اضافه کردن اتیلن‌دی‌آمین به صورت قطره‌قطره خنثی می-شود و یک محلول به رنگ آبی تیره و با PH در حدود 6 بدست می‌آید. محلول حاصل در دمای 80ºC به طور یکنواخت هم زده می شود تا پس از تبخیر آب، ژل غلیظی بدست آید. مرحله خشک-شدن و احتراق ژل در آون معمولی در دمای 250°C به مدت حدود 2ساعت صورت گرفته است. پودر نرم و سبک به رنگ قهوه‌ای سوخته به دست‌آمده از این مرحله به عنوان پیش‌ماده برای عملیات حرارتی بعدی جهت ساخت نانوذرات استفاده می شود.

در رژیم حرارتی اول (نمونه1) پودر پیش‌ماده پس از ساییدن در کوره الکتریکی قابل برنامه ریزی و کنترل با لوله استوانه‌ای به مدت 8 ساعت در دمای 860°C در اتمسفر اکسیژن حرارت داده شده تا تکلیس شود و سپس در حضور اکسیژن به‌آرامی تا دمای اتاق سرد شده است. برای اطمینان از جذب اکسیژن به مقدار کافی بخشی از این نمونه مجددا در دمای 700°C به مدت 2 ساعت در اتمسفر اکسیژن بازپخت شده است.

جهت بررسی امکان ساخت نانوذرات در دماهای کمتر از 800°C و تاثیر اتمسفر خنثی در تغییر فاز از فاز غیرابررسانای تتراگونال به فاز ابررسانای اورتورومبیک نمونه‌های 2 و 3 با روش حرارت‌دهی متفاوت به پیش‌ماده‌های مشابه با نمونه‌ی قبلی بدین شرح ساخته شدند: برای ساخت نمونه2 پودر پیش‌ماده به مدت 10ساعت در دمای 790°C در حضور اکسیژن تکلیس شده و به آرامی تا دمای اتاق سرد شده است (2a). پودر حاصل در مرحله دوم در دمای 700°C به‌مدت 5ساعت در کوره خلأ (با فشار 0/8bar-) قرار گرفته‌است (2b). مرحله سوم حرارت‌دهی نیز در حضور اکسیژن در دمای 790°C به‌مدت 10ساعت انجام شده است (2c).

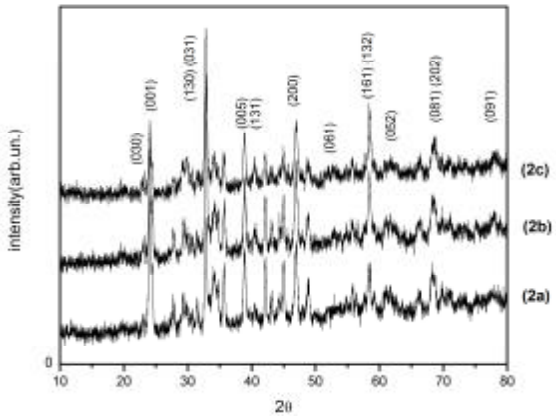
مرحله تکلیس نمونه3 مشابه نمونه2 صورت گرفت. سپس پودر حاصل در دمای 760°C به‌مدت 3ساعت در اتمسفر گاز آرگون قرار گرفت و در مرحله بعد بخشی از نمونه فوق مجدداً در جریان اکسیژن به‌مدت 8ساعت در دمای 790°C حرارت داده‌شد.

نمونه‌های ساخته شده جهت آنالیز فازی بوسیله الگوی پراش اشعه X (دیفرکتومتر با تیوپ مس ، Cu ، مدل PW180 ساخت شرکت Philips) ، بررسی ریزساختار و مورفولوژی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و اندازه‌گیری خواص مغناطیسی توسط مغناطیس‌سنج با نمونه نوسانی (VSM, Lake Shore 7400) مورد مطالعه قرار گرفته اند.

نتایج و بحث

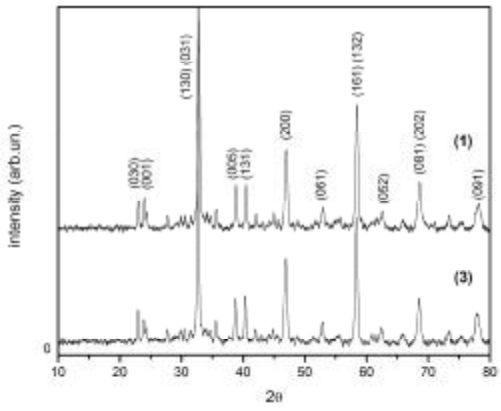
برای اطمینان از تشکیل فاز مورد نظر، نمونه‌های تهیه شده توسط دستگاه پراش اشعه X مورد آنالیز قرار گرفت که نتایج بدست آمده

در شکل‌های1و2 نشان داده شده است. با مقایسه نتایج بدست آمده با مقادیر ثبت شده در کارت استاندارد JCPDS 39-1400 مشاهده می شود که نمونه ها کاملا خالص هستند و ساختار ابررسانای 123 با فاز ارتورمبیک تشکیل شده است. اندازه کریستالهای نمونه یا ریزبلورک ها با استفاده از رابطه شرر و از روی پهنای پیک پراش صفحه (031) بدست‌آمده است.



شکل1 الگوی پراش اشعهX نمونه2 در مراحل مختلف حرارت‌دهی.

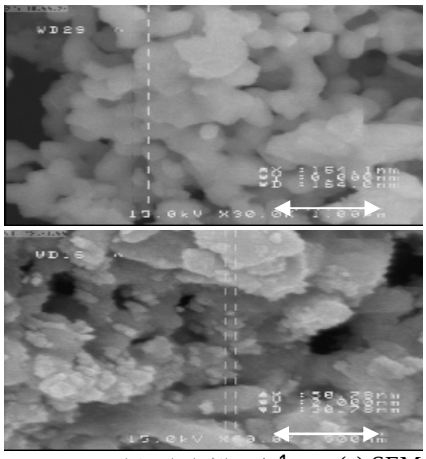
شکل 2 نیز الگوی پراش اشعهX نمونه2 را در مراحل مختلف نشان می‌دهد. با مقایسه این الگو با الگوهای پراش موجود در مقالات مرجع [2 و5] در می‌یابیم که الگوی پراش اشعهX نمونه پس از مرحله اول حرارت‌دهی بیشتر بازتاب‌های اشعه X مطابق با فاز تتراگونال را می‌دهد و در مراحل بعد از شدت این پیک‌ها کاسته شده و به شدت پیک‌های مشخصه فاز اورتورومبیک، که با اندیس-های میلر مربوطه در شکل نشان داده شده‌اند، افزوده می‌شود.



شکل2 الگوی پراش اشعهX نمونه1 (39/28 nm) و نمونه3 (30/02 nm).

بنابراین تکلیس پیش‌ماده سیترات در دمای پایین 790°C به تشکیل فاز غیرابررسانای (تتراگونال) Ho123 کمک می‌کند. اندازه گیری های پذیرفتاری مغناطیسی نیز در این مرحله هیچ نشانه ای از وقوع ابررسانایی نشان نمی دهد [6]. برای تغییر فاز به فاز ابررسانای اورتورومبیک یا باید دمای مرحله تکلیس را افزایش دهیم که باعث افزایش میزان بهم چسبیدن ذرات و در نتیجه بزرگ شدن دانه‌ها می‌شود و یا اینکه از یک اتمسفر خنثی مثل گاز آرگون یا نیتروژن و یا شرایط خلأ استفاده کنیم. در این شرایط مقدار جزئی ازاتم‌های اکسیژن در طول فرایند حرارت‌دهی از درون سلول‌های شبکه بلوری خارج شده و قرار دادن مجدد این ماده در اتمسفر اکسیژن باعث چینش آنها در مکان‌های مناسب برای تشکیل ساختار اورتورومبیک می‌شود.

به‌منظور تعیین کیفیت نمونه‌ها، بررسی ریز ساختار و مورفولوژی آنها و تغییرات اندازه دانه‌ها، از نمونه‌ها تصاویر SEM گرفته شده که در شکل 3 آورده شده است.

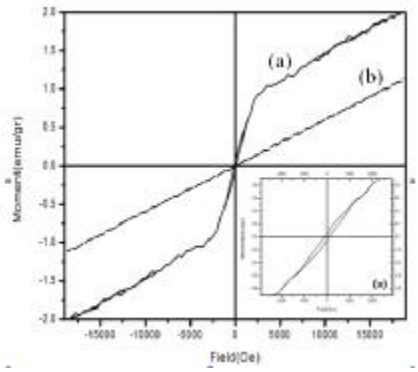


شکل3. تصاویر SEM (a) نمونه1 با حداقل اندازه ذرات در حدود 150nm و (b) نمونه2 با حداقل اندازه ذرات در حدود 50nm.

همانطور که تصاویر SEM نشان می‌دهد، توزیع اندازه دانه‌ها تقریبا یکنواخت است و طبق انتظار با افزایش دمای تکلیس اندازه دانه‌ها افزایش یافته است. بالا بودن دما و زمان حرارت‌دهی ممکن است سبب بهبود دمای گذار شود ولی از طرف دیگر، چون ذرات نانومقیاس تمایل زیادی به بهم چسبیدن و آگلومره شدن دارند با افزایش دما و مدت زمان حرارت‌دهی فرصت لازم برای این کار را خواهند داشت و دانه ها بزرگ تر می شوند. تکلیس در دمای 860ºC موجب آمیختگی بیشتر ذرات شده است، لذا برای دستیابی به نانوذرات ابررسانا در نمونه2و3 به این موارد توجه شده است.

به منظور بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها، منحنی پسماند نانوذرات خالص $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ در دمای اتاق ،300K، و در

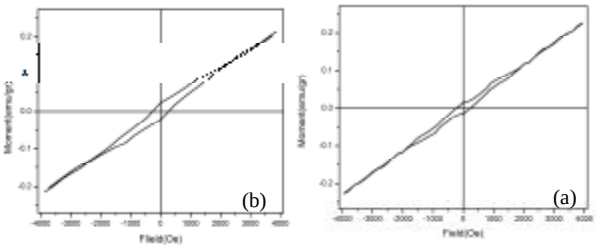
بیشینه میدان اعمالی 19KOe± اندازه‌گیری شده است. در شکل4 منحنی M(H) مربوط به نمونه1 و نمونه شبه‌حجمی، که از حرارت دادن پیش‌ماده در دماهای بالا حدود 940°C بدست آمده است، مقایسه شده است.



شکل4. مقایسه منحنی مغناطش (a)نمونه1 و (b) نمونه شبه‌حجمی در دمای اتاق.

برای نمونه1، حلقه پسماند در محدوده میدان 1700Oe± به‌وضوح دیده می‌شود. وادارندگی منحنی پسماند حدود 100 Oe می‌باشد. مقدار مغناطش در شروع حلقه پسماند برای این نمونه برابر 0/6emu/gr است، که در میدان 1700Oe ایجاد شده است. همچنین در میدان‌های بالا رفتار خطی که مشخصه خاصیت پارامغناطیسی است، وجود دارد. اندازه‌گیری‌های مغناطش برای نمونه شبه‌حجمی، رفتار پارامغناطیسی آن‌را در دمای اتاق نشان می‌دهد که مشخصه ابررساناهای 123 کپه‌ای می‌باشد.

در نمونه‌های 2 و 3 نیز حلقه پسماند در محدوده میدان 1700Oe ± دیده می‌شود.



شکل5. منحنی مغناطش (a)نمونه2 و (b) نمونه 3 در دمای اتاق در میدان‌های پایین.

این مشاهده با نتایج مرجع[1] مبنی بر اینکه خاصیت فرومغناطیسی مشخصه کلی همه نانوذرات اکسیدی می‌باشد، سازگار است. خاصیت فرومغناصیسی در نانوذرات غیرمغناطیسی به حضور جاهای خالی اکسیژن در سطح نانوذرات نسبت داده می‌شود که منجر به توزیع مجدد الکترون‌ها روی یون‌های متفاوت در سطح می‌شود. تراکم نقایص و افزایش جاهای خالی اکسیژن در سطح نانوذرات ابررسانا همانطور که موجب کاهش خاصیت ابررسانایی می شود، باعث تقویت خاصیت فرومغناطیسی در این مواد نیز می‌گردد [6].

نتیجه‌گیری

در این تحقیق برای ساخت نانوذرات و نمونه حجمی ابررسانای گرم $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ از پیش‌ماده سیترات تحت رژیم‌های حرارتی متفاوت استفاده کرده‌ایم. در رژیم حرارتی اول که در ساخت نمونه1 استفاده شد، بالاترین دمای اعمال شده 860°C در مرحله تکلیس بود. رژیم‌های حرارتی اعمال‌شده برای ساخت نمونه‌های2 و 3، جهت بررسی امکان ساخت نانوذرات در دماهای کمتر از 800°C، به‌دلیل پرهیز از وقوع کلوخه‌ای و بهم چسبیدن نانوذرات، استفاده شده‌اند. باتوجه به‌اینکه در این دماها ماده در فاز غیر ابررسانا تتراگونال تشکیل می‌شود، برای ایجاد شرایط مناسب گذار به فاز ابررسانای اورتورومبیک از اتمسفر خنثی خلأ (نمونه2) و گاز آرگون (نمونه3) برای اکسیژن‌زدایی و گرمادهی مجدد در حضور اکسیژن برای جذب اکسیژن در مکان‌های اتمی مناسب برای تشکیل ساختار اورتورومبیک استفاده شده است. بررسی خواص مغناطیسی این نانوذرات ، حضور خاصیت فرومغناطیسی در دمای اتاق در نانوذرات این ماده را نشان می‌دهد در حالیکه نمونه شبه‌حجمی همین ماده منحنی مغناصش خطی، که مشخصه ابررسانای کپه‌ای است، را نشان می‌دهد.

مرجع‌ها

[1] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh and C. N. R. Rao;" Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides" *PHYSICAL REVIEW B* **74**(2006), 161306(R).

[2] D.H.A Blank,., H.Kruidhof, , J.Flokstrat, , "preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ by citrate synthesis and pyrolysis", *Jornal of Physics D: Applied Physics* **21** (1988) 226-227.

[3] Sanjin, R., Ravindranathan, K., Ktwt, J., "Preparation of Monodispersed Y-Ba-Cu-0 Superconductor via Sol-Gel Methods", *Journal of the American Ceramic Society* **71** [12] (1988) C-512-C-514.

[4] زرگرشوشتری، م، بروایه، ل،.فربد، م؛ «بررسی و مقایسه ساختار ابررسانای سرامیکی HoBa2Cu3O7δ با دو شیوه پخت»؛ *مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران* ،11، 2 ،1382، 185-194.

[5] J.Raittila, H.Huhtinen, P.Paturi, Y.P.Stepanov, "Preparation of superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ nanopowder by deoxydation in Ar before final oxygenation"; *Physica C*, **371** (2002) 90.

[6] Shipra, A. Gomathi, A. Sundaresan and C. N. R. Rao ; "Room-temperature ferromagnetism in nanoparticles of Superconducting materials" ; *Solid State Communication* **142** (2007) 685-688.