

سنتز و بررسی تأثیر اندازه ذرات و رژیم حرارتی بر خواص مغناطیسی و ابررسانایی نانوذرات YBCO

عربی، هادی؛ جمشیدی، سعیده؛ کمیلی، مجتبی؛ امیرآبادی زاده، احمد

آزمایشگاه تحقیقاتی مغناطیس و ابررسانایی، گروه فیزیک، دانشگاه بیرجند، بیرجند

چکیده

خواص مغناطیسی نانوذرات $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ (۲۲ – ۳۰ nm)، تهیه شده با استفاده از روش سیترات – ژل که شکل تغییر یافته ای از روش سل – ژل می باشد، مورد مطالعه قرار گرفته است. نانوذرات ساختار اورتورومبیک دارند. اندازه گیری ویژگیهای مغناطیسی آنها در دمای اتاق نشان داد که این نانوذرات دارای خواص مغناطیسی هستند. توسعه فرومغناطیس به حضور تهی جاهای اکسیژن در سطح نسبت داده می شود که منجر به توزیع مجدد الکترون روی یون های متفاوت سطح می شود. بنابراین در یک اقدام کاملاً ابتکاری، نمونه ها دو بار در دمای $700^\circ C$ به مدت ۵ ساعت در خلأ ۰/۸-۰/۹ bar و سپس یک بار در شار اکسیژن به مدت ۳ ساعت در دمای $700^\circ C$ بازپخت شدند. منحنی $M(H)$ این نمونه ها نشان داد که بازپخت در خلأ و سپس اکسیژن، خواص مغناطیسی را به طور چشم گیری بهبود بخشیده است.

Synthesis and Study of the Effect of Particle size and Thermal Treatment on the Magnetic and Superconducting Properties of YBCO Nanoparticles

Arabi, Hadi; Jamshidi, Saeedeh; Komaili, Mojtaba; Ahmad, Amirabadizade;

Magnetism and superconductivity research lab, Department of physics, university of Birjand, Birjand

Abstract

Magnetic properties of superconducting yttrium barium copper oxide ($YBa_2Cu_3O_{7.8}$) nanoparticles (22 – 30 nm), prepared by a citrate gel modification of the sol-gel technique, have been studied. The nanoparticles have orthorhombic structure. Measuring their magnetic specifications showed that they have magnetic properties at room temperature. The development of ferromagnetism is attributed to the presence of surface oxygen vacancies that lead to electron redistribution on the different ions at the surface. So, in an innovative work, the samples are annealed twice at $T= 700^\circ C$ for 5 h under 0.8 – 0.9 bar of air atmosphere and then once under oxygen atmosphere at $700^\circ C$ for 3h. The $M(H)$ curves of these samples indicated that annealing at vacuum and then at oxygen improve ferromagnetic properties.

مقدمه

سطحی باشد. ماهیت نواقص (تهی جاهای کاتیون یا آنیون) از ماده ای به ماده دیگر متفاوت است. به عنوان مثال، منشأ مغناطش در MgO به نقایص کاتیونی مربوط است در حالی که در $BaTiO_3$ ناشی از جاهای خالی اکسیژن است [۲]. با توجه به پیش بینی های انجام شده در زمینه وجود فرومغناطیس در تمامی نانوذرات معدنی و اکسیدی، بر آن شدیم تا وجود این خاصیت را در نانوذرات ابررسانای YBCO مورد بررسی قرار دهیم. چراکه با وجود تصوراتی مبنی بر ناسازگاری ابررسانایی و فرومغناطیس در فاز

مشهور است موادی که اروبیتال نیمه پر f یا d دارند، خواص مغناطیسی جالبی را نشان می دهند. اما در سال های اخیر فرومغناطیس دمای اتاق در موادی مشاهده شده است که هیچ الکترون جفت نشده ای در اوربیتال f یا d ندارند [۱]. به عنوان مثال اکسیدهای غیرمغناطیسی HfO_2 ، TiO_2 و In_2O_3 در دمای اتاق خاصیت فرومغناطیس از خود نشان می دهند. تصور می شود که فرومغناطیس در نانوذرات معدنی و اکسیدی، ناشی از نواقص

ابرسانایی، اما فرومغناطیس دمای اتاق در نانوذرات YBCO گزارش شده است [۲ و ۳ و ۴].

ساخت نمونه ها

نیترات فلزات Y, Ba و Cu به طور جداگانه در آب مقطر و بارتقطیر شده حل شدند. سپس محلول تهیه شده اسید سیتریک، به اندازه مجموع اکی والانس گرم یونهای فلزی، به محلول کل اضافه شد. در مرحله بعد، محلول تا $\text{pH} = 6$ با اضافه کردن اتیلن دیامین به طور شیمیایی خنثی شد. با تبخیر آب از محلول در دمای 80°C ژل به دست آمد [۵ و ۶ و ۷]. ژل به مدت 0.5 h در دمای 200°C و 1 h در دمای 300°C در آون قرار گرفت. برای دست یابی به اندازه های متفاوت، پودر به دست آمده، تحت رژیم های حرارتی مناسب قرار گرفت. کمترین دمای لازم جهت گذار از فاز غیر ابرسانای تتراگونال به فاز ابرسانای اورتورومبیک، 850°C است. از طرفی ما به دنبال شرایطی بودیم که تحت آن شرایط ضمن حفظ اندازه ذرات در مقیاس نانو، فاز اورتورومبیک و خواص ابرسانایی در نمونه حاصل شود. بنابراین برای سنتز نانوذرات در اندازه های متفاوت، دمای تکلیس در محدوده $900 - 860^\circ\text{C}$ انتخاب شد [۴]. با توجه به ملاحظات بالا، با تنظیم کوره الکتریکی از رژیم های حرارتی زیر استفاده شد.

نمونه A₁: در دمای 860°C به مدت 8 h با حضور اکسیژن کلسینه شد. سپس با توجه گذار فاز تتراگونال \leftrightarrow اورتورومبیک در حدود $T \approx 650^\circ\text{C}$ ، سرد سازی نمونه از دمای 860°C تا 400°C با سرعت کمتر (60°C/h) و اکسیژن دهی با فلو و فشار بیشتر صورت گرفت و از دمای 400°C با سرعت 300°C/h تا دمای اتاق سرد شد تا فاز مطلوب ابرسانایی به دست آمد. برای اطمینان از جذب مقدار کافی اکسیژن، نمونه مورد نظر در حضور شار اکسیژن به مدت 2 h در دمای 700°C بازپخت شد.

نمونه B₁: تمام رژیم های حرارتی جهت کلسینه و بازپخت همانند نمونه قبل است. تنها با این تفاوت که برای دست یابی به اندازه های بزرگتر نسبت به نمونه قبل، این نمونه به مدت 8 h در دما 880°C در حضور اکسیژن کلسینه شد.

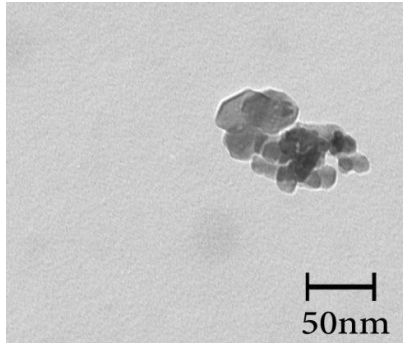
نمونه C₁: این نمونه به مدت 8 h در دمای 900°C کلسینه شد. با توجه به اینکه منشأ فرومغناطیس در نانوذرات YBCO جاهای خالی اکسیژن در سطح این نانوذرات می باشد [۳]، به منظور بهبود خواص مغناطیسی، هر کدام از نمونه های بالا دو بار به مدت 5 ساعت در دمای 700°C در خلأ نسبی $0.09 - 0.08\text{ bar}$ قرار گرفت. از طرفی کاهش اکسیژن ممکن است موجب تضعیف خواص ابرسانایی شود، لذا به منظور حفظ خواص ابرسانایی و در عین حال افزایش خاصیت فرومغناطیس، نمونه های مذکور مجدداً در حضور اکسیژن در دمای 700°C به مدت 3 ساعت بازپخت شد. نمونه های A_2 ، B_2 و C_2 پس از اجرای سه مرحله حرارتی بالا بر روی نمونه A_1 ، B_1 و C_1 به دست آمدند.

نمونه های ساخته شده جهت آنالیز فازی به وسیله الگوی پراش اشعه X (دیفرکتومتر با تیوپ مس، Cu، مدل PW180 ساخت شرکت Philips)، اندازه و توزیع ذرات با TEM دانشگاه شیراز و اندازه گیری خواص مغناطیسی توسط مغناطیس سنج با نمونه نوسانی (VSM مدل 7400 ساخت شرکت Lake Shore) مورد مطالعه قرار گرفت.

نتایج و بحث

نتایج XRD فاز ابرسانای اورتورومبیک را برای YBCO نشان می دهند. اندازه نانوذرات با استفاده از پهنای پیک ماکزیمم (0.31) و رابطه شرر تخمین زده شد. اندازه نانوبلورک A_1 ، B_1 و C_1 به ترتیب 27 ، 22 و 30 nm به دست آمد. (در تطابق با تصاویر TEM - نمونه شکل ۳) همان طور که انتظار داشتیم با افزایش دمای تکلیس، به دلیل به هم چسبیدگی ذرات، اندازه نانوبلورک ها، افزایش یافته است که سازگار با نتایج کارهای دیگران است [۴].

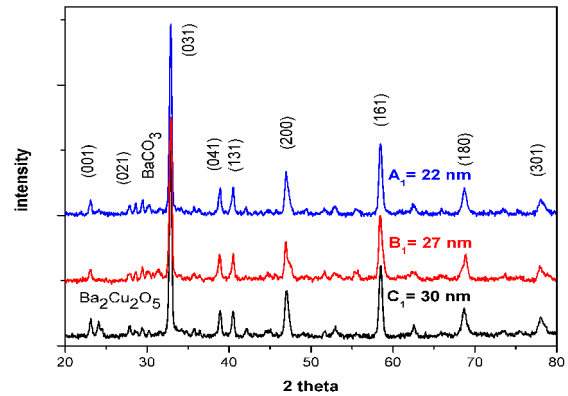
منحنی $M(H)$ در دمای اتاق، تا میدان اعمالی ماکزیمم 10 KOe \pm برای نانوذرات با اندازه های متفاوت اندازه گیری شد. با توجه به شکل ۲، همه نمونه ها در دمای اتاق خاصیت فرومغناطیس نشان می دهند. از طرفی با کاهش اندازه نانوذرات نسبت سطح به حجم نمونه افزایش می یابد. بنابراین این رابطه یعنی افزایش خاصیت فرومغناطیس با کاهش اندازه نانوبلورک منطقی به نظر می رسد.



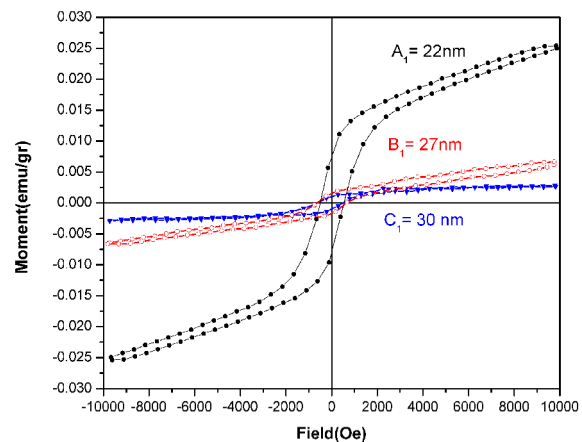
شکل ۳: تصویر TEM مربوط به نمونه A₁.

توسط ستاپ و پمپ بکار رفته تا حدودی اندک بود، لذا این رژیم حرارتی را دو بار تکرار کردیم. هرچند افزایش تهی جاهای اکسیژن منجر به افزایش خاصیت مغناطیسی می‌شود، اما کاهش مقدار اکسیژن می‌تواند خواص ابررسانایی ماده را کاهش دهد. در حالی که ما به دنبال شرایطی بودیم که این دو خاصیت را با هم داشته باشیم. در همین راستا رژیم حرارتی سوم در دمای ۷۰۰ °C به مدت ۲h در حضور اکسیژن پیشنهاد شد و همان طور که در قسمت قبل نیز اشاره شد، نمونه های A₂، B₂ و C₂ از این طریق حاصل شدند. توجه شود که عملیات حرارتی فوق کاملاً ابتکاری بوده و پیش از این در هیچ کار دیگری گزارش نشده بود. الگوی XRD مربوط به این نمونه ها را در شکل ۴ می بینید. اندازه نانوبلورک ها برای نمونه های A₂، B₂ و C₂ به ترتیب ۲۸، ۳۰ و ۳۳ nm به دست آمد. (در تطابق با تصاویر TEM-نمونه شکل ۶).

نمونه های A₂، B₂ و C₂ نسبت به A₁، B₁ و C₁ از خلوص بهتری برخوردارند، زیرا میزان فازهای Ba₂Cu₂O₅ و BaCO₃ کاهش یافته است (مقایسه شکل ۱ و ۴). عملیات حرارتی باعث افزایش اندازه ذرات شده است. این افزایش ناشی از حرارت دهی چند مرحله ای است. حلقه پسماند مغناطیسی نمونه های A₂، B₂ و C₂ در دمای اتاق در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس نمودارهای M(H) می توان گفت مقدار مغناطش اشباع تمامی نمونه ها، با وجود افزایش اندازه ذرات نسبت به نمونه های سری ۱ به طور چشم گیری افزایش یافته است. به طوری که این مقدار برای نانوبلورک ها با اندازه های ۲۸، ۳۰ و ۳۳ nm به ترتیب ۰/۰۳۴، ۰/۰۱۲ و ۰/۰۰۹ emu/gr می باشد. در نتیجه این احتمال وجود دارد که اگر بتوان به طریقی (در این جا رژیم حرارتی با وجود خلأ)



شکل ۱: الگوی XRD نمونه های A₁، B₁ و C₁.



شکل ۲: M(H) برای اندازه های متفاوت نانوذرات YBCO در دمای اتاق.

مغناطش اشباع برای نانوذرات با اندازه های متفاوت نیز با کاهش اندازه ذرات، افزایش می یابد. به طوری که مقدار تقریبی مغناطش اشباع در میدان ۱۰۰۰۰ Oe برای ذرات با اندازه ۲۲، ۲۷ و ۳۰ nm به ترتیب ۰/۰۲۶، ۰/۰۰۷ و ۰/۰۰۲۵ emu/gr می باشد. مسلماً تلاش برای افزایش خاصیت مغناطیسی این نانوذرات اقدام بسیار ارزنده ای است. از طرفی پیش بینی ها حاکی از این امر است که فرومغناطیس در نانوذرات YBCO ناشی از ناکاملی ها مخصوصاً جاهای خالی اکسیژن در سطح این نانوذرات است [۴ و ۱]. بنابراین ما تصمیم گرفتیم برای افزایش خاصیت مغناطیسی این نانوذرات، نمونه های A₁، B₁ و C₁ را تحت رژیم حرارتی با وجود خلأ نسبی ۰/۹ - ۰/۸ bar قرار دهیم. از آنجایی که خلأ تولید شده

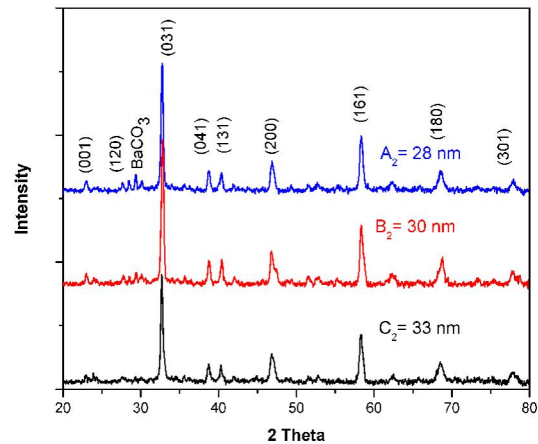
تهی جاهای اکسیژن در سطح نانوذرات را افزایش داد، خواص مغناطیسی بهبود یابد. حتی اگر در طی روش به کار رفته جهت افزایش تهی جاها، اندازه ذرات نسبت به حالت قبل بیشتر شود

نتیجه گیری

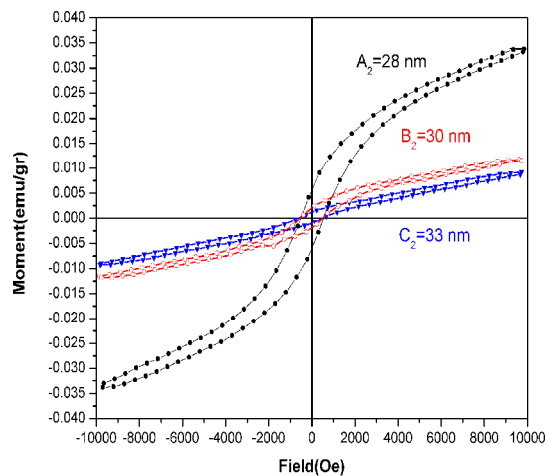
وابستگی آشکاری بین اندازه و خاصیت فرومغناطیس نانوذرات در دمای اتاق وجود دارد. به طوری که افزایش خاصیت فرومغناطیس هم زمان با کاهش اندازه نانوذرات رخ می دهد. اما علاوه بر عامل کاهش اندازه، برای افزایش خاصیت فرومغناطیسی، تأثیر رژیم حرارتی با وجود خلأ و سپس اکسیژن بسیار قابل توجه است. به طوری که با وجود افزایش اندک اندازه نانوذرات پس از رژیم حرارتی، خاصیت فرومغناطیس به طور چشم گیری برای همه نمونه ها افزایش یافت. حضور اثر فرومغناطیس به طور قطع ناشی از تهی جاهای اکسیژن و پیوندهای درگیر در نواحی سطحی نانوذرات است. به عبارتی توزیع مجدد بار به خاطر جاهای خالی اکسیژن اتفاق می افتد که بیشتر در نزدیک سطح ذره رایج و متداول است. با کاهش اندازه نانوذرات، سطح و به دنبال آن اثرات سطحی افزایش و در نتیجه خاصیت فرومغناطیسی ذرات بیشتر می شود.

مرجع ها

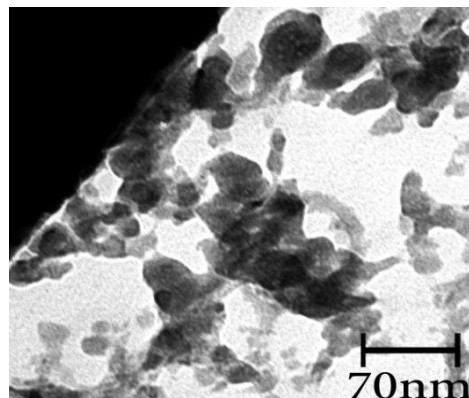
- [۱] Shipra, A. Gomathi, A. Sundaresan, C.N.R. Rao; "Room-temperature ferromagnetism in nanoparticles of superconducting materials"; *Solid State Communications* **142**, (2007) 685-688.
- [۲] A. Sundaresan, C.N.R. Rao; "Implications and consequences of ferromagnetism universally exhibited by inorganic nanoparticles"; *Solid State Communications* **149**, (2009) 1197-1200.
- [۳] A. Sundaresan, C.N.R. Rao; "ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles"; *Nano Today* **4**, (2009) 96-106.
- [۴] S. K. Hasanain, Naureen Akhtar, Arif Mumtaz; "particle size dependence of the superconductivity and ferromagnetism in YBCO nanoparticles"; *Nanopart Res* **13** (2010).
- [۵] X.L. Xu, J.D. Guo, Y.Z. Wang, A. Sozzi; "synthesis of nanoscale superconducting YBCO by a novel technique"; *Physica C* **371**, (2002) 129-132.
- [۶] E Blinov y, V G Fleisher y, H Huhtinenz; "Preparation of one to three unit cell thick YBCO powders and investigation of their magnetic and microwave properties"; *Supercond. Sci. Techno* **10**, (1997) 818-824.
- [۷] J. Raittila, H. Huhtinen, P. Paturi, Yu.P. Stepanov; "Preparation of superconducting YBCO nanopowder by deoxygenation in Ar before final oxygenation"; *Physica C* **371**, (2002) 90-96.



شکل ۴: الگوی XRD برای نمونه های A_2 ، B_2 و C_2 .



شکل ۵: منحنی $M(H)$ نمونه های A_2 ، B_2 و C_2 .



شکل ۶: تصویر TEM مربوط به نمونه A_2 .