

نانو فیلامانها (CNF & CNT) و ترکیب ابررسانای ۱۲۳

صدیقه دادرسی و وحید دادمهر

آزمایشگاه پژوهشی مغناطیس و ابررسانا، گروه فیزیک، دانشگاه الزهراء، کدپستی ۱۹۹۳۸۹۱۱۷۶، تهران، ایران

چکیده

اثر آرایش نانو فیلامانهای کربنی در ابررساناهای دمای بالا سری ۱۲۳ بر روی پارامترهای ابررسانایی بررسی گردیده‌اند. نمونه‌ها با میزان آرایش ۱-۰ wt% - ۳ wt% به روش استاندارد حالت جامد ساخته شدند. داده‌های XRD تک فاز بودن نمونه‌ها را تایید می‌کند. تصاویر SEM وجود نانو فیلامانهای کربنی را که می‌تواند در تقویت ارتباطات ضعیف نقش ایفا و J_c را افزایش داده نشان می‌دهند. اندازه‌گیریهای مقاومت ویژه مقدار بهینه T_c را در مقدار آرایش ۳ wt% ارائه می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: نانو فیلامان کربنی، ابررسانای دمای بالا ۱۲۳، ارتباطات ضعیف، چگالی جریان بحرانی

۱. مقدمه

با کشف ابررساناهای دمای بالا، به ویژه ابررساناهای سرامیکی اکسید مسی، همواره تلاش جهت بالابردن چگالی جریان بحرانی J_c و بهینه دمای بحرانی T_c این مواد وجود داشته است. در سالهای اخیر، استفاده از انواع مختلف آرایش، شامل عناصر فلزی و غیر فلزی، نانو ذرات و نانوتیوبهای کربنی و ترکیبات دیگر، برای گسترش چگالی جریان بحرانی خصوصاً درون دانه‌ای و میان دانه‌ای، این ترکیبات بکار گرفته شده است. علاوه بر آن پارامترهای ابررسانایی قویاً به ترکیب شیمیایی و نوع و میزان ناخالصیها وابسته است. علاوه بر طبیعت آلاینده‌ها، روش آماده‌سازی نیز تأثیر مهمی بر ساختار و سامانه جایگزین شده ماده آلاینده در مواد ابررسانا دارد. یکی از مهمترین ابررساناهای دمای بالای اکسید مسی، ساختار $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ ($Y123$) است، که به دلیل تشکیل سریع فاز و پایداری آن، می‌تواند نقش مؤثری در کاربردهای عملی این مواد داشته باشد. با توجه به

ناهمسانگردی این مواد، چگالی جریان بحرانی J_c و میخکوبی شار در دماهای بالاتر ضعیف می‌باشد [۱]. می‌توان با میخکوبی گردابه‌ها از حرکت آنها و کاهش چگالی جریانهای بحرانی جلوگیری نمود. بنابراین لازم است که نمونه‌هایی با مراکز میخکوبی مصنوعی آماده کرد. آرایش می‌تواند بر مقدار اکسیژن نمونه و همچنین دمای گذار ابررسانایی تأثیر گذارد [۲]. اثرات کربن و دی اکسید کربن در نمونه‌های ۱۲۳-Y توسط گروههای مختلف مطالعه شده است [۳ و ۶]. مشابه جایگزینی دیگر عناصر، مقدار زیاد کربن در بلور ۱۲۳-Y، سبب فرونشانی T_c دمای گذار ابررسانایی می‌شود [۴]. یونو (Uno) و همکاران گزارش نموده‌اند که کلسینه کردن در خلأ برای کاهش غلظت کربن در ترکیبات مؤثر است و همچنین J_c چگالی جریان بحرانی به غلظت کربن بستگی دارد [۶]. در محیط ابررسانا هم، ذرات نانویی آلاینده می‌تواند به طور مؤثر خطوط شار را میخکوب نمایند و سبب افزایش چگالی

فلزی نوعاً اکسید آهن، نیکل، کبالت و یا ترکیبی از آنها رشد داده می‌شوند [۱۱]. ما از گازهای آرگون با درجه خلوص ۹۹٫۹۹۹٪ به عنوان گاز حامل و استیلن به عنوان ذخیره کربنی (Feedstock) به نسبت چهار به یک استفاده نمودیم. برای آماده‌سازی کاتالیست با پایه از روش کاتالیست تر (Wet Catalyst) بهره بردیم. در این روش محلول مایع شامل کاتالیست به شکل نمک $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ به نسبت‌های مختلف بر روی زیر لایه کوارتز به روش چرخشی (spin coating) آماده گردید. بعد از اینکه محلول آماده شد و بر روی زیر لایه قرار گرفت با عملیات تکلیس تبدیل به نانو ذرات اکسیدی شدند. اکسیدهای فلزی پایدارند و اندرکنش کاتالیست- پایه را در دمای رشد تکمیل می‌کنند (مثلاً برای استیلن دمای 550°C انتخاب گردید). هنگام رشد، این اکسیدها به نانو ذرات فلزی تبدیل می‌شوند که در پی آن رشد نانو فیبرها یا نانوتیوبهای کربنی صورت می‌گیرد. نانو فیبرهای تولید شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

ب- ساخت نمونه‌های Y-۱۲۳ آلاییده به CNF

نمونه‌ها، از پودرهای Y_2O_3 ، BaCO_3 و CuO با خلوص بالا (۹۹/۹٪) با استکیومتری دقیق به روش واکنش حالت جامد آماده گردید. بعد از عملیات کلسینه در دمای 812°C در هوا، مخلوط پودرها با درصد‌های وزنی مختلف (۱-۰ wt %) از نانوفیبرهای کربنی ساخته شده به روش CVD آغشته شدند. برای به دست آوردن مخلوطی همگن و جلوگیری از کلوخه شدن CNT ها، با ریختن مخلوط در محلول آلی و استفاده از اولترا سوند و سپس خشک کردن، پودری یکنواخت بدست آمد که بصورت قرصهای یک گرمی با قطر ۱۰ mm و ضخامت حدود ۱mm و تحت فشار ۱۰ تن پرس گردید. عملیات کلوخه‌سازی در دمای 930°C با شارش اکسیژن خالص صورت گرفت. با توجه به شکل‌گیری فاز تتراگونال نمونه‌ها در دمای 93°C ، هنگام سرد شدن در دمای 630°C با اکسیژن‌گیری کامل نمونه‌ها، گذار O-T رخ داده و فاز ارتورومبیک ظاهر می‌شود [۱۲].

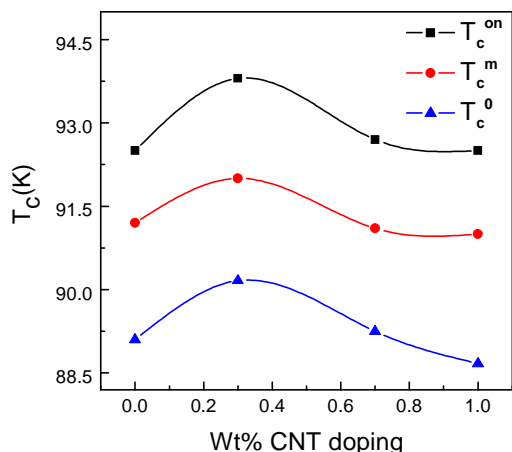
جریان بحرانی ترابردی درون دانه‌ای در میدانهای مغناطیسی اعمال شده بالا شوند. در میان ترکیبات کربنی، نانوتیوبهای کربنی، به خاطر خواص ویژه مکانیکی، الکتریکی و هندسی (قطر نانومتری)، در مقایسه با کربن معمولی می‌تواند به عنوان مراکز میخکوبی مؤثر در ترکیبات استفاده شوند و در نتیجه چگالی جریان بحرانی را بطور مؤثر افزایش دهند [۷ و ۸]. بررسی تصویربرداری مگنتوآپتیکی نشان می‌دهد که نانو تیوبهای کربنی می‌توانند مشابه نقایص ستونی که تابش یونهای سنگین ایجاد می‌کنند، عمل نمایند و در نتیجه چگالی جریان بحرانی J_c را افزایش دهند [۸]. لذا با توجه به اندازه قطر نانوتیوبهای کربنی که مطابق قطر نقایص ستونی و همچنین اگر از مرتبه طول همدوسی J_c ابررساناها باشد، می‌توان آنها را به عنوان مراکز میخکوبی مؤثر در ابررساناهای دمای بالا در نظر گرفت [۹ و ۱۰]. آنچه که در افزایش J_c مهم است علاوه بر اثرات فوق‌الذکر درون دانه‌ای، تقویت ارتباطات ضعیف دانه‌ها می‌تواند نقش موثری در افزایش J_c داشته باشد. از آنجایی که وجود اتصال الکتریکی قوی بین دانه‌ها یا خوشه‌ها، افزایش شارش جریان بین دانه‌ای را ممکن می‌سازد. منطقی به نظر می‌رسد که نانو تیوبهای کربنی بعنوان آلاینده در ترکیب Y-۱۲۳ در صورتی که بتواند ارتباطات ضعیف را تقویت کنند می‌توان افزایش J_c را انتظار داشت.

تا کنون گزارشی از آلایش ترکیب Y-۱۲۳ با نانوتیوبهای کربنی ارائه نشده است. در این مقاله با بررسی نمونه‌های کپه‌ای Y-۱۲۳ آلاییده با نانوتیوبهای کربنی ساخته شده به روش CVD، بدنبال نقش CNT ها به عنوان ارتباطات ضعیف و در نتیجه افزایش چگالی جریان بین دانه‌ای J_c و تعیین مقدار بهینه آلایش CNT و تاثیر آن بر پارامترهای ابررسانایی هستیم.

۲. جزئیات تجربی

الف- ساخت نانو تیوبهای کربنی (CNT)

برای ساخت نانو تیوبهای کربنی از روش CVD استفاده نمودیم. نانوتیوبها با تجزیه هیدروکربنها بر روی کاتالیستهای اکسید



شکل ۳. نمودار دماهای بحرانی در نمونه‌های خالص و آلییده با CNT.

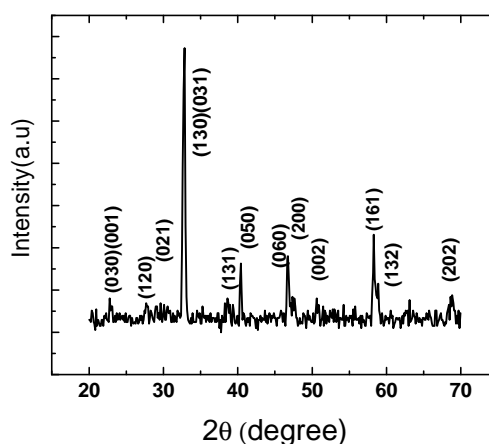
شکل ۴. تصاویر SEM نمونه‌های خالص و آلییده Y123 را

نشان می‌دهد. به وضوح می‌توان دید که در نمونه‌های آلییده به CNT، علاوه بر اینکه دانه‌های رشد یافته به یکدیگر جوش خورده، CNT ها سبب تقویت ارتباطات مرز دانه‌ای گردیده‌اند، که می‌تواند افزایش چگالی جریان بحرانی J_c را نتیجه دهد. از طرفی از مقایسه این شکلهای، افزایش سطح تماس دانه‌های مجاور مشاهده می‌شود که می‌تواند افزایش J_c را به دنبال داشته باشد که مؤید تأثیر کربنهای تولید شده از تجزیه CNT در دمای بالا بر سطح تماس دانه‌ها و افزایش J_c نمونه‌هاست.

مشکل اساسی در استفاده از CNT برای آلیش نمونه‌ها، مسئله ناپایداری شیمیایی CNT ها در دماهای بالا در واکنش با اکسیژن می‌باشد. از آنجایی که دمای رشد نانو تیوبها 550°C است، دمای اعمال اکسیژن برای اکسیژن‌گیری نمونه‌ها از دمای 550°C تا دمای اتاق انجام شد، تا از اکسیژن‌گیری کامل نمونه‌ها، اطمینان حاصل شود.



شکل ۱. نانولوله‌های کربنی که به روش CVD تهیه شده‌اند.



شکل ۲. طیف پراش اشعه X نمونه‌های $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$.

دمای بحرانی نمونه‌های ساخته شده با درصد‌های وزنی متفاوت آلیش CNT به روش چهار میله‌ای اندازه‌گیری شدند.

۳. نتایج و تحلیل داده‌های تجربی

خصوصیات و کیفیت ساختاری نمونه‌ها بوسیله طیف پراش پودری x و تصاویر SEM بررسی شدند. شکل‌گیری تک فاز ارتورومبیک نمونه‌های Y-123 با استفاده از پراش پودری پرتو x (XRD) در شکل ۲ نشان داده شده است.

قله‌های پراش یافته، با شاخصهای ارتورومبیک مشخص شده است. حضور قله‌های (030) ، (001) ، (120) ، (021) ، (130) ، (031) ، (131) ، (050) ، (060) ، (200) ، (002) ، (161) ، (132) و (202) در الگوی پراش، شکل‌گیری فاز Y-123 را مشخص می‌کند و ثابتهای شبکه $a = 3/8185 \text{ \AA}$

جلوگیری می‌شود. با مشاهده تصویرهای SEM حضور CNT ها در نمونه‌ها و ارتباطات قوی بین دانه‌ها مشخص می‌باشد. مسئله قابل توجه در رابطه با میزان آرایش کربن و CNT در نمونه‌ها این است، که در آرایشهای زیاد (CNT بیشتر از ۵ درصد وزنی)، قرصهای ساخته شده ورقه ورقه می‌شدند و اندازه‌گیری مقاومت ویژه الکتریکی تراپردی را با اشکال مواجه می‌کردند. بنابراین برای آرایشهای زیاد، پیشنهاد می‌شود که روشهای دیگر ساخت، از قبیل روش ذوب و یا از روش سل-ژل استفاده نمود.

۴. نتایج

اثر آرایش نانو فیلامانهای کربنی در ابررساناهای دمای بالا سری ۱۲۳ بر روی پارامترهای ابررسانایی بررسی گردیده‌اند. نمونه‌ها با میزان آرایش ۱wt% - ۰.۰ به روش استاندارد حالت جامد ساخته شدند. داده‌های XRD تک فاز بودن نمونه‌ها را تایید می‌کند. دمای گذار ابررسانایی در مقدار آرایش ۳/۰ wt % مقدار بهینه خود را می‌پذیرد و تصاویر SEM وجود نانو فیلامانهای کربنی را که در تقویت ارتباطات ضعیف نقش ایفا می‌کنند و سبب افزایش چگالی جریان بحرانی می‌شوند، را نشان می‌دهند.

قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه الزهرا تشکر می‌کنند.



شکل ۴. تصاویر SEM نمونه‌های بدون آرایش (بالا) و با آرایش CNT (پایین).

CNT ها، در دمای بالای 600°C ، داخل مخلوط ابررسانا کپسوله می‌شوند (encapsulation) [۱۳]، یعنی CNT ها می‌توانند درون دانه‌ها قرار گیرند و بدین طریق واکنش بین CNT با اکسیژن محدود شده و از سوختن CNT ها نسبتاً

مراجع

1. M R Koblischka, S L Huang, K Fossheim, T H Johansen, H Bratsberg, *Physica C* **300**(1998)207-211.
2. A Mellekh, M Zouaoui, F Ben Azzouz, M Annabi, M Ben. Salem, *Solid State Communications* **140** (2006)318-323.
3. A Yamamoto, K Hirose, Y Itoh, T Kakeshita, S Tajima, *Physica C* **421**(2005)1-9.
4. Y Yamada, T Miura, Y Koike, I Hirabayashi, H Ikuta, U Mizutani, *Physica C* **341-348**(2000) 603-604.
5. V J Kennedy, A Markwitz, A Bubendorfer, N Long, N Dytlewski, *Current Applied Physics* **4**(2004)292-295.
6. N Uno, N Enomoto, Y Tanaka, H Takami, *Jpn. J. Appl. Phys. Soc.* **27**(1988) L1003.
7. K Fossheim, E D Tuset, T W Ebbesen, M M J Traacy
8. S Huang, M R Koblischka, K Fossheim, T W Ebbesen and T H Johansen, *Physica C* **311**(1999) p.172.
9. T W Ebbesen, P M Ajayan, *Nature* **358**(1992)220.
10. T W Ebbesen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24**(1994)235.
11. H Terrones, T Hayashi, M Munoz-Navin, M Terrones, Y A Kin, N Grobert, R Kamalakaran, J Dorants-Davila, R Escudero, M S Dresselhouse and M Endo, *Chem. Phys. Lett.* **343** (2001)241.
12. S Dadras, M Hekmat, M R Safari, V Daadmehr, *Iranian Journal of Physics Research.* **6**, No.3 (2006) 201-208.
13. W K Yeoh, J Horvat, S X Dou and P Munroe, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **15**, No.2 (2005) 3284.