مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۰، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۸۹
مقاله‌نامهٔ دومین کنفرانس ملی پیشرفت‌های ابررسانایی، بهمن ۱۳۸۸

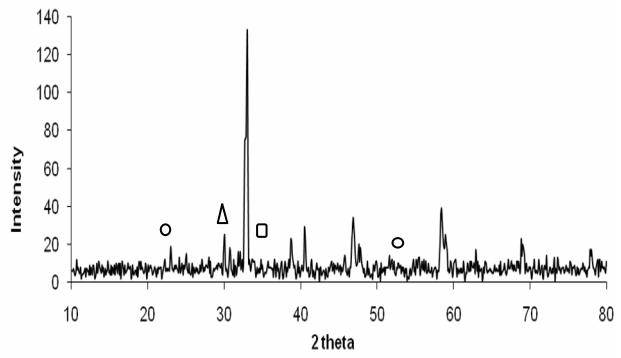
ساخت نانو ذرات ابررساناي YBCO به روش تركيبي سل- ژل، خود احتراقي

منصور فربد[۱]، محبوبه طيب طاهر[۲] و ايرج كاظمي نژاد[۱]
۱. گروه فيزيك، دانشگاه شهيد چمران، اهواز
۲. گروه فيزيك، دانشگاه آزاد اسلامي واحد علوم و تحقيقات خوزستان، اهواز
پست الكترونيكي: MahboobehTayebtaher@yahoo.com

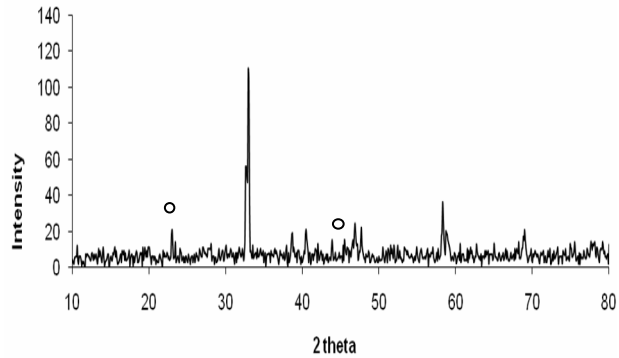
چكيده
در اين تحقيق نانو ذرات ابررساناي YBCO با استفاده از روش تركيبي سل-ژل، احتراقي با اندازهٔ متوسط ۱۰۰ نانو مترساخته شدند و اثر تغييرpH سل و تغيير دماي پخت بر تشكيل فاز ابررساناي YBCO و بر اندازهٔ ذرات اين ابررسانا مورد بررسي قرار گرفت. دو دسته نمونه از سل‌هاي با pH ، ۷ و ۵ تهيه شد. دماي پخت ۸۸۰ درجهٔ سانتيگراد انتخاب و به مدت ۵ ساعت در دماي مذكور حرارت دهي شدند. با استفاده از پراش اشعهٔ X (XRD) و ميكروسكوپ الكتروني روبشي (SEM)، نمونه‌ها مشخصه‌يابي شدند. طيف پراش اشعهٔ X و تصاويرSEM مبني بر اين بود كه نمونه با pH=۷ داراي خلوص بهتر و اندازهٔ متوسط ذرات ۲۰۰ نانو متر مي‌باشند و نمونه با pH=۵ داراي خلوص كمتر و با اندازهٔ متوسط ذرات حدود ۵۰۰ نانو متر مي‌باشند. به منظور ساخت ذراتي با اندازه كوچكتر، اثر دماي پخت بر تشكيل فاز ابررساناي ايبكو و بر اندازهٔ ذرات اين ابررسانا بررسي و از سل با pH=۷ سه دسته نمونه تهيه شد. زمان پخت ۵ ساعت انتخاب شد و سه دسته نمونه، در دماهاي ۸۰۰ ، ۸۸۰ و ۹۵۰ درجهٔ سانتيگراد حرارت دهي شدند. متوسط اندازه ذرات براي نمونه‌هاي حرارت داده شده در دماهاي ۸۰۰، ۸۸۰ و ۹۵۰ درجهٔ سانتيگراد به ترتيب ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ نانو متر اندازه‌گيري شدند.

واژه‌هاي كليدي: YBCO ، روش سل ـ ژل، روش احتراقي ، XRD، SEM

۱. مقدمه
روش واكنش حالت جامد براى ساخت ابررساناهاى سرامیکی استفاده می‌شود. دو مشكل عمده، همگنی ضعیف و تخلخل بالای نمونه‌های کلوخه شده از معایب آن به شمار می‌رود[۱]. روش سل ـ ژل در جهت رفع این مشکلات، توجه زیادی را در ساخت ابررسانا به خود جلب کرده است. از مزایای این روش، کنترل خوب استوکیومتری مواد، تهیهٔ محصولاتی با خلوص بالا و تهیهٔ ذرات همگن‌تر با اندازهٔ کمتر ازمیکرومتر است[۲]. در این روش از نمک‌های نیترات فلزات با خلوص بالا و یک اسید آلی معمولا اسید سیتریک، به عنوان حلال استفاده می‌شود تا یون‌های NO_3^- حاصل از نیترات فلزات خارج شوند[۳]. اسید سیتریک، یک اسید سه ظرفیتی است که در محیط اسیدی، با ظرفیت یک شرکت می‌کند ویون‌های H_2Cit^- درمحلول غالب می‌باشند. پیوند این یون با باریم بسیار ضعیف بوده و کمپلکسی با ثابت تشکیل پایین تولید می‌کند. در نتیجه مقدار زیادی یون‌های باریم درمحلول، به صورت یون‌های آزاد وجود دارند که با تبخیر آب، رسوب نیترات باریم تشکیل می‌دهند. بنابراین برای از بین بردن رسوب pH محلول افزایش داده می‌شود[۴]. که در اثر آن یون‌های باریم کمپلکس‌های بسیار پایدارتری تشکیل می‌دهند و مقدار رسوب، کاهش می‌یابد. در تحقیق حاضر با استفاده از نیترات باریم، نیترات مس و نیترات ایتریم نانو ذرات ابررسانای ایبکو به روش ترکیبی سل-ژل،



شکل۱. الگوی XRD نمونه برای سل با pH=۵ که در دمای ۸۸۰ درجهٔ سانتیگراد پخت شده است.



شکل۲. الگوی XRD نمونه برای سل با pH=۷ ، که در دمای۸۸۰ درجهٔ سانتیگراد پخت شده است.

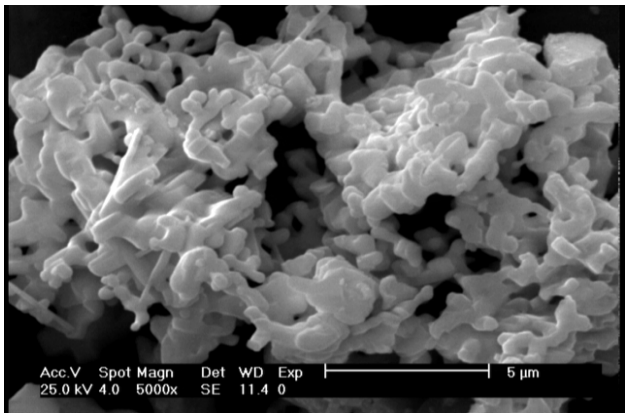
احتراقی ساخته شد. اثر تغییر pH در محلول نمک‌ها و اثر تغییر دمای پخت بر روی سل با pH= ۷ روی اندازهٔ دانه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و بررسی ترکیب نانو ذرات از طریق طیف اشعهٔ X (XRD) بررسی شد.

۲. ساخت نمونه‌ها

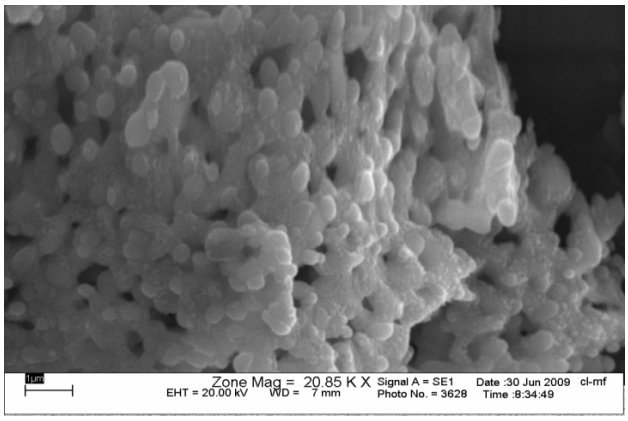
برای تهیهٔ ابررسانای YBCO به روش ترکیبی سل ـ ژل احتراقی، از نمک‌های نیترات مس ۳ آبه، نیترات ایتریوم ۶ آبه، نیترات باریوم و اسید سیتریک به عنوان ماده‌های اولیه استفاده شد. پس از توزین دقیق مواد به مقدارمناسب، آنها به طور جداگانه در آب مقطر حل شدند و سپس با یکدیگر مخلوط شدند. مخلوط حاصل در یک ارلن دو دهانه ریخته شد و بر روی یک همزن مغناطیسی در حین هم خوردن تا ۸۰ درجهٔ سانتیگراد حرارت داده شد. پس ازمدتی رسوب سفید نیترات باریوم در محلول آبی رنگ مشاهده شد، با اضافه کردن هیدروکسید آمونیوم pH محلول افزایش داده شد و به این طریق دو محلول یکی باpH= ۵، و دیگری با pH=۷ تهیه شد. با افزایش pH میزان رسوب کاهش و رنگ آبی محلول تیره شد. با ادامهٔ حرارت دهی محلول‌ها تا دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در حین هم خوردن، با تبخیر آب سل به ژل تبدیل شد. در این زمان دمای محلول تا ۲۵۰ درجهٔ سانتیگراد افزایش داده شد. ژل در اثر احتراق (سوختن خود به خودی) حجیم شد و پودر سیاه – قهوه‌ای به‌وجود آمد. نمونه‌ها در هاون، به طور جداگانه آسیاب شدند. نمونه‌ها برای مدت ۵ ساعت در دمای ۸۸۰ درجهٔ سانتیگراد حرارت دهی شد. سپس نمونه‌ها دوباره به طورجداگانه آسیاب شدند سپس به منظور بررسی اثر دمای پخت، پودر حاصل از نمونه تهیه شده با pH=۷ به سه قسمت تقسیم شد و این نمونه‌ها در کوره با آهنگ یکسان ۶ درجه در دقیقه به ترتیب به دماهای ℃ ۸۰۰، ۸۸۰، ۹۵۰ رسانده شد و سپس نمونه‌ها در مدت زمان یکسان ۵ ساعت در دماهای مذکور حرارت دهی شدند. سپس نمونه‌ها در همان دما از کوره خارج شده و به طور جداگانه در هاون آسیاب شدند.

۳. نتایج و بحث

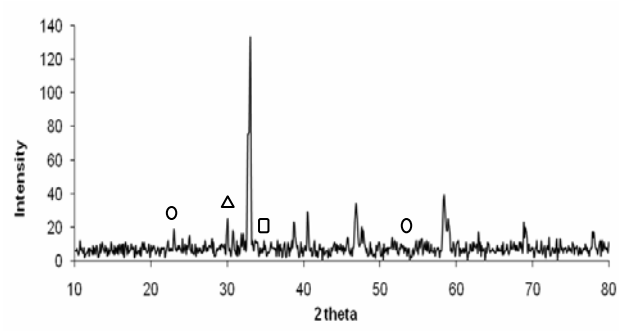
به منظور تعیین ساختار نمونه‌های به‌دست آمده از سل‌های با pH متفاوت، طیف پراش XRD این محصولات تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱، طیف پراش اشعهٔ X، برای نمونهٔ سنتز شده در دمای ۸۸۰ درجهٔ سانتیگراد با pH=۵ و شکل۲، طیف پراش اشعهٔ X، برای نمونه سنتز شده در دمای ۸۸۰ درجه سانتیگراد با pH=۷ را نشان می‌دهند. در طیف پراشXRD نماد ○ معرف $BaCO_3$، نماد Δ معرف Y(۲۱۱) و نماد □ معرف Y_2O_3 می‌باشد. با مقایسهٔ شکل‌های ۱ و۲ با طیف استاندارد YBCO، ملاحظه می‌گردد که فاز ابررسانای ایبکو برای هردو مقدار pH تشکیل شده ولی درآنها اثراتی از فازهای ناخالصی $BaCO_3$، Y(۲۱۱) و Y_2O_3 مشاهده می‌شود. برای نمونه با pH=۷ فاز ابررسانای ایبکو با خلوص بیشتری تشکیل شده و در طیف



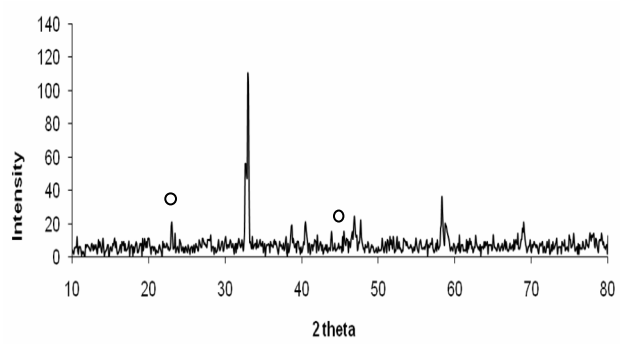
شکل۳. تصویر SEM نانو ذرات ابررسانای ایبکو برای سل با pH=۵ پخت شده در دمای ۸۸۰ درجهٔ سانتیگراد.



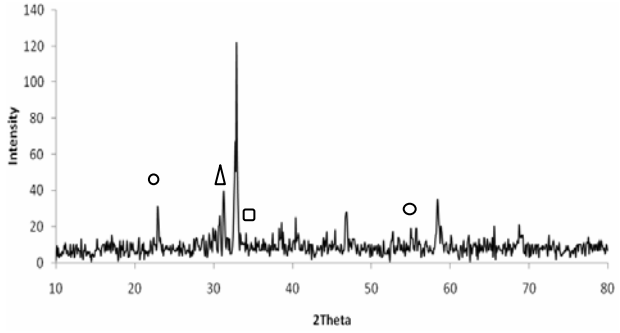
شکل۴. تصویر SEM نانو ذرات ابررسانای ایبکو برای سل با pH=۵ پخت شده در دمای ۸۸۰ درجهٔ سانتیگراد.



شکل۵. الگوی XRD نمونه پخت شده در دمای ۸۰۰ درجهٔ سانتیگراد.



شکل۶. الگوی XRD نمونهٔ پخت شده در دمای ۸۸۰ درجهٔ سانتیگراد.

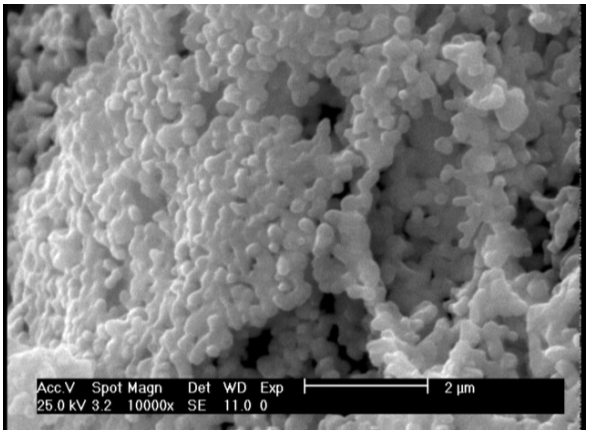


شکل۷. الگوی XRD نمونه پخت شده در دمای ۹۵۰ درجهٔ سانتیگراد.

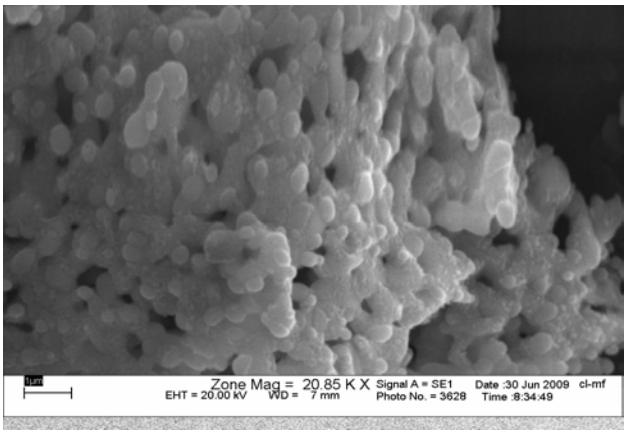
آن فقط ناخالصی کمی مربوط به $BaCO_3$ مشاهده می‌شود.

با مقایسهٔ شکل‌های ۱ و ۲، نمونهٔ پخت شده در دمای ۸۸۰ درجهٔ سانتیگراد با سل pH=۷ با ناخالصی کمتر، مناسب‌تر برای بررسی اثرات حرارتی انتخاب شد. شکل ۳ و ۴ به ترتیب تصاویر SEM نانوذرات ابررسانای ایبکو برای سل با pH=۵ وسل با pH=۷ که در دمای ۸۸۰ درجهٔ سانتیگراد به مدت ۵ ساعت پخت شده است را نشان می‌دهد. با توجه به مقیاس داده شده روی تصاویر، اندازهٔ میانگین ذرات پخت شده برای سل با pH=۵، ۵۰۰ نانومتر و برای سل با pH=۷، ۲۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که pH سل می‌تواند در کنترل اندازهٔ ذرات و دانه‌ای بودن آنها مؤثر باشد. به طوری که افزایش pH باعث کاهش اندازهٔ ذرات ودانه‌ای‌تر شدن آنها می‌شود.

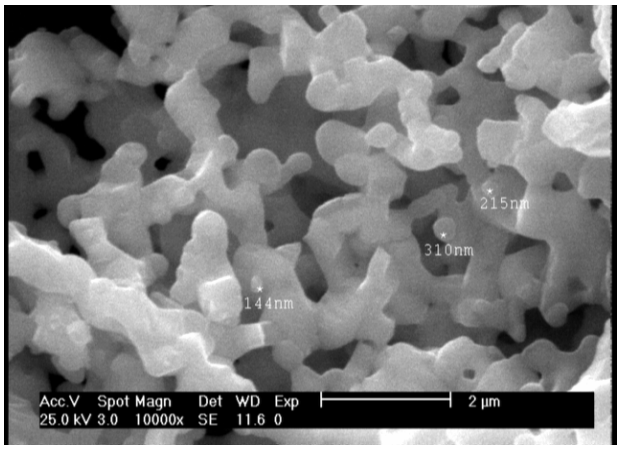
به منظورتعیین ساختار نمونه‌های به‌دست آمده ازتغییردمای پخت بر روی پودر حاصل از نمونهٔ تهیه شده با pH=۷ ، طیف پراش XRD این محصولات تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. شکل۵ ، ۶ و۷ به ترتیب طیف XRD نمونه‌های پخت شده در دمای ۸۰۰ ، ۸۸۰ و ۹۵۰ درجهٔ سانتیگراد به مدت زمان ۵ ساعت را نشان می‌دهند. ملاحظه می‌گردد که در تمام دماها فاز ایبکو تشکیل شده است. در نمونهٔ پخت شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد (شکل ۵)، اثراتی از فازهای ناخالصی $BaCO_3$،



شکل۸. تصویر SEM نمونه سنتز شده در دمای ۸۰۰ درجهٔ سانتیگراد.



شکل۹. تصویر SEM نمونه پخت شده در دمای ۸۸۰ درجهٔ سانتیگراد.



شـکل ۱۰. تـصویرSEM نمونـه پخـت شـده در دمـای ۹۵۰ درجـهٔ سانتیگراد.

Y(۲۱۱) و Y_2O_3 در نمونهٔ پخـت شـده در دمـای ۸۸۰ درجـهٔ سانتیگراد (شکل ۶) اثرات ناخالصی $BaCO_3$ و در نمونه پخت شده در دمای ۹۵۰ درجهٔ سانتیگراد (شکل ۷) نیز اثرات فازهای ناخالصی $BaCO_3$، Y(۲۱۱) و Y_2O_3 مشاهده می‌شود. با مقایسهٔ شکل‌های ۵ ، ۶ و۷ خالص‌تـرین نمونـه، نمونـه سـنتز شـده در دمای ۸۸۰ درجهٔ سانتیگراد می‌باشد.

شکل‌های ۸ ، ۹ و ۱۰ به ترتیـب تـصاویر SEM نـانو ذرات ابررسانای ایبکو در دماهای ۸۰۰ ، ۸۸۰ و ۹۵۰ درجهٔ سانتیگراد را نشان می‌دهند. باتوجـه بـه مقیـاس داده شـده روی تـصاویر، اندازهٔ میانگین ذرات پخت شده در دمای ۸۰۰ درجهٔ سانتیگراد، ۱۰۰ نانو متر، دردمای ۸۸۰ درجهٔ سانتیگراد ۲۰۰ نانو متـر و در دمای ۹۵۰ درجهٔ سانتیگراد ۴۰۰ نانو متر می‌باشد. نتـایج نـشان داد که دمای پخت مـی‌توانـد در کنتـرل انـدازهٔ ذرات و دانـه‌ای بودن آنها مؤثر باشد. به طوری کـه کـاهش دمـا باعـث کـاهش اندازه ذرات و دانه‌ای‌تر شدن آنها می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانو ذرات ابررسانای ایبکـو بـا انـدازهٔ متوسـط ۱۰۰ نانو متر ساخته شد. نتایج به دست آمده مبنی براین است که افزایش pH درخلـوص فـاز ابررسـانای ایبکـو و همچنـین انـدازهٔ ذرات ایـن ابررسـانا مـؤثر مـی‌باشـد. بـا اسـتفاده از بررسی‌های اشعهٔ X و تصاویر SEM نمونهٔ پخت شده دردمای ۸۸۰ درجهٔ سانتیگراد با pH=۷ دارای خلوص بهتـری بـوده و قله‌های مربوط به Y(۱۲۳) بـا شـدت بیـشتری مـشاهده شـد. اندازهٔ ذرات این نمونه در حدود ۲۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. همچنین نتایج به دست آمده برای بررسی اثر دمای پخت نشان می‌دهد که دمای پخت مـی‌توانـد در انـدازهٔ نـانو ذرات مـؤثر باشد. با استفاده از بررسی‌های XRD و تصاویر SEM می‌توان نتیجـه گرفـت کـه نمونـهٔ پخـت شـده در دمـای ۸۸۰ درجـهٔ سانتیگراد خلوص بیشتری نسبت به دو نمونـهٔ سـنتز شـده در دمای۸۰۰ و ۹۵۰ درجهٔ سانتیگراد داشته در حـالی کـه نمونـهٔ پخت شده در دمای ۸۰۰ درجهٔ سانتیگراد دارای ذرات ریزتری با اندازه در حدود ۱۰۰ نانو مترمی‌باشد. پس دمای پخـت نیـز پارامتری است که در کنترل انـدازهٔ ذرات ابررسـانا مـی‌توانـد نقش مؤثری داشته باشد.

مراجع

1. R S Liu, W N Wang, C T Chang and P T Wu, *J. App. Phys* (1989) L2155-L215.
2. H K. Lee, H C Kwon, I S Kim and J C Park, *J. Appl. Phys*. **63**, 2(1988) 568.
3. X Li, V AgarwaL, M Liu, W S Reesjr, *J. Mater. Res.* **5**, 11(2000)2393-2399.
4. M Ragabi, *Ph. D. Thesis*, University of Manchester (1990).