

اثر هیدراکسید آمونیوم بر فرآیند ساخت ابررسانای  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  به روش سل-ژل

هادی عربی، سیما علیخانزاده و احمد امیرآبادیزاده

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند

(دریافت مقاله: ۸۵/۳/۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۵/۸/۱)

## چکیده

در این مقاله با استفاده از بررسیهای آنالیز حرارتی تفاضلی، وزن سنجی حرارتی و پراش اشعه X (XRD)، اثر افزودن هیدراکسید آمونیوم به محلول نمک نیترات فلزات در مراحل ساخت ابررسانای سرامیکی YBCO به روش سل-ژل مورد بررسی قرار می‌گیرد. دو نوع نمونه یکی بدون هیدراکسید آمونیوم و دیگری با هیدراکسید آمونیوم تهیه گردید. افزایش هیدراکسید آمونیوم از ایجاد رسوب نیترات باریوم در هنگام تشکیل ژل جلوگیری می‌کند و از بروز واکنشهای ناخواسته ممانعت کرده و برهمگنی محصول می‌افزاید. پس از خشک کردن ژل به دست آمده نمونه‌ها در دستگاه آنالیز حرارتی تا دمای  $1050^\circ\text{C}$  حرارت‌دهی شدند، تا نوع و دمای واکنشهای اتفاق افتاده در حین ساخت به طور دقیق مشخص شود. پس از واکنش اولیه در محدوده دمایی  $840^\circ\text{C}$  -  $780^\circ\text{C}$ ، فازهای  $Y_2Cu_2O_5$  و  $Y_2Cu_2O_5$  در نمونه تشکیل شدند. بازه دمایی  $900^\circ\text{C}$  -  $950^\circ\text{C}$  باعث تقویت فاز ۱۲۳ می‌شود، به طوری که در دمای  $950^\circ\text{C}$  تنها فاز ۱۲۳ در طیف اشعه X نمونه‌ها مشاهده شد. علاوه بر آن اضافه کردن هیدروکسید آمونیوم ایجاد فاز ابررسانای ۱۲۳ را در دمای پایین‌تر تسریع و تقویت می‌کند.

واژه‌های کلیدی: ابررسانای دمای بالا، YBCO، روش سل-ژل، آنالیز حرارتی تفاضلی، وزن سنجی حرارتی، (XRD)

## ۱. مقدمه

روش واکنش حالت جامد برای ساخت ابررساناهای سرامیکی استفاده می‌شود. علی‌رغم ساخت ابررساناها در مدت زمان کمتر دو مشکل عمده، همگنی ضعیف و تخلخل بالای نمونه‌های کلوخه شده از معایب آن به شمار می‌رود [۱]. روش سل-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 و تهیه ذرات همگن‌تر با اندازه زیرمیکرومتری است [۲].

در این روش، از نمکهای نیترات فلزات با خلوص بالا و یک اسید آلی معمولاً اسید سیتریک، به عنوان حلال استفاده می‌شود تا یونهای  $\text{NO}_3^-$  حاصل از نیترات فلزات خارج شوند [۳-۷]. اسید سیتریک، یک اسید سه ظرفیتی است که در محیط

اسیدی یعنی PH پایین، با ظرفیت یک شرکت می‌کند و یونهای  $\text{H}_2\text{Cit}^-$  آن در محلول غالب می‌باشند. پیوند این یون با باریوم بسیار ضعیف بوده و کمپلکسی ( $\text{BaH}_2\text{Cit}^+$ ) با ثابت تشکیل "پایین را تولید می‌کند. در نتیجه، مقدار زیادی یونهای باریوم در محلول، به صورت یونهای آزاد وجود دارند که با تبخیر آب، رسوب نیترات باریوم تشکیل می‌دهند. بنابراین برای از بین بردن رسوب، با اضافه کردن هیدروکسید آمونیوم، PH محلول افزایش داده می‌شود [۸]. مقدار PH می‌تواند از ۶ تا ۷/۵ تغییر کند. افزایش PH باعث می‌شود که یونهای  $\text{Cit}^{3-}$  در محلول افزایش یابند که در اثر آن یونهای باریوم کمپلکسهای بسیار پایدارتری با یونهای  $\text{Cit}^{3-}$  (نسبت به یونهای  $\text{H}_2\text{Cit}^-$ ) می‌دهند و مقدار رسوب، کاهش می‌یابد [۹]. هدف از این مقاله، بررسی اثر افزودن هیدراکسید آمونیوم بر

صورت ژل در آید. اما به تدریج رسوب سفید رنگی تشکیل و آب محلول کاهش و ماده ژل مانند به همراه رسوب حاصل شد. هر دو نمونه ۱ و ۲ در هاون به طور مجزا به خوبی ساییده شدند. براساس تحلیل داده‌های آنالیز حرارتی، وزن سنجی حرارتی و طیف اشعه ایکس که در قسمت نتایج بحث به آن پرداخته خواهد شد. مرحله تکلیس نمونه‌ها با سرعت گرمادهی  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت دوازده ساعت انجام شد. پس از آن قرصهایی از نمونه‌ها به قطر یک سانتی‌متر با فشار پنج تن برای انجام کلوخه سازی تهیه شدند. در این مرحله نمونه‌ها حداکثر تا  $940^{\circ}\text{C}$  همراه با اکسیژن، حرارت داده شده و در این دما به مدت ۹ ساعت ثابت نگه داشته شدند. سپس، تا دمای  $700^{\circ}\text{C}$  با سرعت گرمادهی  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و پس از آن، تا دمای  $400^{\circ}\text{C}$  با سرعت  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  سرد شدند.

### ۳. نتایج و بحث

در طیف اشعه X نمونه‌ها پس از مرحله اولیه حرارت دهی، در نمونه ۲، نیترات باریوم به وضوح مشاهده شد (شکل ۲-a). در حالی که، در نمونه ۱ اثری از نیترات باریوم وجود نداشت در عوض، فازهای  $\text{BaCO}_3$ ،  $\text{Y}_2\text{O}_3$  و فلز Cu به طور نسبتاً ضعیف مشاهده شدند (شکل ۱-a). در نتیجه مشخص شد که در دمای حدوداً  $200^{\circ}\text{C}$ ، سیترات فلزات، به اکسید فلزات مربوطه تجزیه می‌شود.

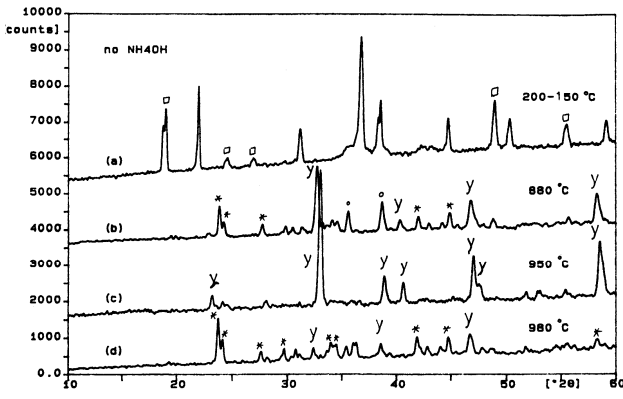
سپس به منظور تعیین رژیم حرارت دهی مراحل تکلیس و کلوخه سازی، ۹۵ میلی‌گرم از هر دو نمونه در دستگاه آنالیز حرارتی قرار گرفته و تا دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  حرارت داده شدند. بر طبق نمودارهای به دست آمده (شکل‌های ۳ و ۴)، نمودار حاصل از نمونه ۲ پیچیده‌تر بود. البته این پیچیدگی قابل پیش‌بینی بود، زیرا همان‌طوری که بیان شد، در نمونه ۱، به دلیل حضور آمونیاک تقریباً اکثر واکنشها صورت گرفته و نیتراتها و استاتها خارج شده بودند. لذا در نمودار آنالیز حرارتی نمونه ۱، پیک نسبتاً کوچکی در محدوده دمایی  $357-403^{\circ}\text{C}$  (در شکل ۳) مشاهده شد. احتمالاً این پیک ناشی از خارج شدن سیترات و

واکنشهای مراحل تکلیس و کلوخه‌سازی در فرایند ساخت ابررسانای YBCO، به روش سل - ژل با استفاده از روشهای آنالیز حرارتی تفاضلی و وزن‌سنجی حرارتی و پراش اشعه X می‌باشد.

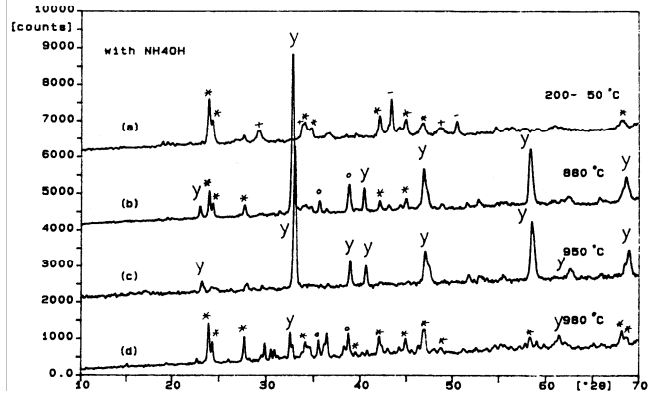
### ۲. ساخت نمونه‌ها

برای تهیه ابررسانای YBCO به روش سل-ژل، از نمکهای نیترات فلزات با خلوص بالا  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ،  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  و اسنید سیتریک  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  به عنوان مواد اولیه استفاده شد. پس از توزین دقیق، مواد به مقدار مناسب، آنها را به طور جداگانه با کمی آب مقطر حل کرده و سپس با یکدیگر مخلوط می‌کنیم. بالون حاوی مخلوط کل در داخل حمام آب و روی یک همزن مغناطیسی تا درجه حرارت حدود  $70-85^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد. پس از مدتی، رسوب سفید رنگ نیترات باریوم در محلول که آبی رنگ بود، مشاهده شد. برای از بین بردن رسوب، با اضافه کردن هیدروکسید آمونیوم، PH محلول را افزایش داده و تقریباً به ۷ (با دقت ۰/۱ واحد PH) رساندیم. به این ترتیب، مقدار رسوب به حداقل رسید. پس از آنکه، یک ماده ژل مانند حاصل شد. مواد به دست آمده را در داخل یک بشر ریختیم تا در دمای حدوداً  $100^{\circ}\text{C}$  آب باقی‌مانده تبخیر و سفت شود. پس از آن نمونه به دست آمده در بوتله چینی قرار گرفته و تا حداکثر،  $200^{\circ}\text{C}$  در کوره حرارت داده شد تا گازهای سمی آن خارج شوند. این گازها در اثر واکنش اسید سیتریک با هیدروکسید آمونیوم تولید می‌شوند. در اثر این واکنش، ابتدا سیترات آمونیوم  $[(\text{NH}_4)_3(\text{Cit})^-]$  تولید می‌شود. سپس سیترات آمونیوم تولید شده با نیترات فلزات واکنش می‌دهد. در اثر تجمع و فشار ناشی از خروج گازها، انفجاری کوچک در ماده رخ داد و سپس نمونه به دست آمده (نمونه ۱) به صورت پودری قهوه‌ای رنگ درآمد.

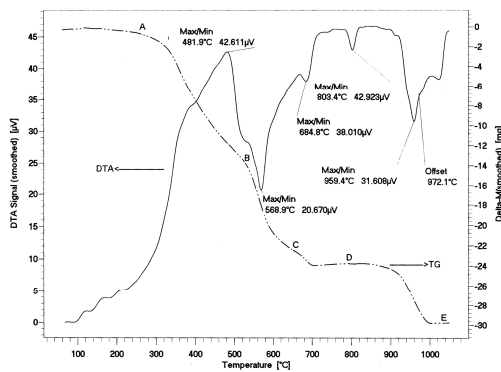
به منظور بررسی اثر رسوب، نمونه دیگری مشابه روش بالا تهیه شد، اما این بار به نمونه، آمونیاک اضافه نشد (نمونه ۲). این نمونه نیز روی همزن به آرامی حرارت دهی شد تا به



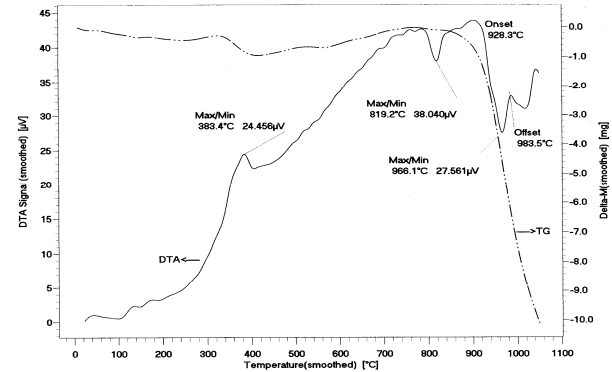
شکل ۲. طیفهای اشعه X نمونه ۲ بعد از حرارت‌دهی تا  $980^{\circ}\text{C}$ : (d) ،  $950^{\circ}\text{C}$ : (c) ،  $880^{\circ}\text{C}$ : (b) ،  $250-200^{\circ}\text{C}$ : (a)  $Ba(NO_3)_2$  (□)  $BaCO_3$  (\*),  $Y_2O_3$  (+),  $CuO$  (·),  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (y)



شکل ۱. طیفهای اشعه X نمونه ۱ بعد از حرارت‌دهی تا  $980^{\circ}\text{C}$ : (d) ،  $950^{\circ}\text{C}$ : (c) ،  $880^{\circ}\text{C}$ : (b) ،  $250-200^{\circ}\text{C}$ : (a)  $BaCO_3$  (\*),  $Y_2O_3$  (+),  $CuO$  (·),  $Y_2Cu_4O_8$  (o),  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (y)



شکل ۴. نمودار آنالیز حرارتی و وزن‌سنجی حرارتی نمونه ۲.



شکل ۳. نمودار آنالیز حرارتی و وزن‌سنجی حرارتی نمونه ۱.

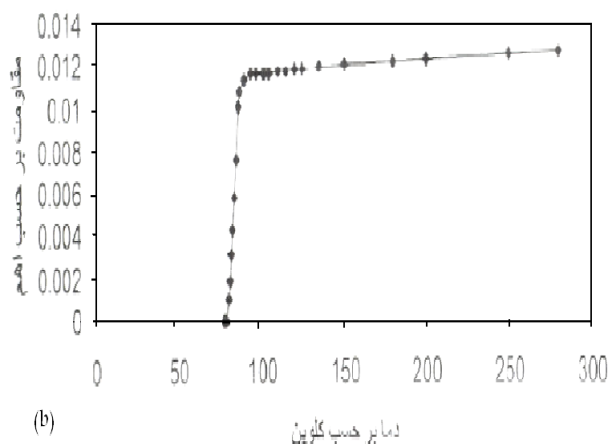
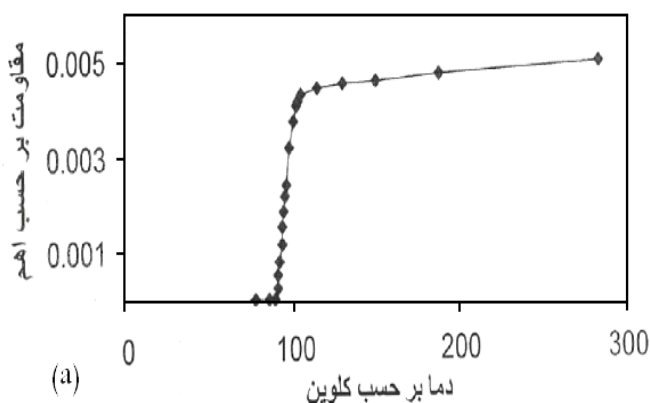
می‌باشد. در هر دو نمونه، در محدوده دمایی  $780-840^{\circ}\text{C}$  پیکی مشاهده شد که تغییر وزنی در آن رخ نمی‌دهد. برای تعیین واکنش انجام شده در این دما، مقداری از نمونه ۱ را تا دمای بعد از این قله ( $820^{\circ}\text{C}$ ) در کوره حرارت دادیم و سپس طیف اشعه ایکس آن گرفته شد. در طیف اشعه X به دست آمده مقدار کمی ماده  $Y_2Cu_4O_8$  مشاهده شد، علاوه بر آن، فازهای  $BaCO_3$  و  $CuO$  به مقدار کم و همچنین، فاز ۱۲۳ به وضوح دیده شدند. بنابراین مشاهده می‌شود در مقایسه با روش واکنش حالت جامد در روش سل-ژل، واکنشها سریع‌تر صورت گرفته و فاز ۱۲۳ زودتر تشکیل می‌گردد. همچنین، از  $Y_2O_3$  اولیه اثری مشاهده نشد زیرا واکنش اکسید ایتروم و اکسید مس به فاز ۱۲۳ و کمی فاز  $Y_2Cu_4O_8$  تبدیل می‌شود.

نیتراهای باقی‌مانده می‌باشد که کاهش جرم اندکی را نشان می‌دهد. اما در نمونه ۲ (در شکل ۴) یک پیک بزرگ در محدوده دمایی  $520-300^{\circ}\text{C}$  مشاهده شد که با کاهش جرمی در حدود ۱۴ میلی‌گرم (از نقطه A تا B) همراه است، این پیک در اثر تجزیه کمپلکس سیترات فلزات می‌باشد که در اثر این واکنش، گاز  $CO_2$  خارج می‌شود.

پیک دیگری در محدوده دمایی  $620-550^{\circ}\text{C}$  در نمونه ۲ اتفاق می‌افتد که در اثر واکنش نیترات باریوم با یون سیترات و تولید کربنات باریوم می‌باشد که در اثر آن، گاز  $NO_2$  و  $CO_2$  خارج شده و کاهش جرمی در حدود ۸ میلی‌گرم (از نقطه B تا C) در آن رخ می‌دهد. پیک سوم در ماکزیمم دمایی  $685^{\circ}\text{C}$ ، ناشی از خارج شدن تمام نیتراهای و سیتراهای باقی‌مانده

جدول ۱. فازهای به دست آمده از پراش اشعه X نمونه‌های ۱ و ۲ در دماهای مختلف.

دما (°C)	نمونه (۱) با $\text{NH}_4\text{OH}$	نمونه (۲) بدون $\text{NH}_4\text{OH}$
۱۵۰-۲۰۰	$\text{BaCO}_3, \text{Cu}, \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
۸۲۰	$\text{BaCO}_3, \text{CuO}, \text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5, 123$	$\text{BaCO}_3, \text{CuO}, \text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5, 123$
۸۸۰	$123, \text{BaCO}_3, \text{CuO}$	$123, \text{BaCO}_3, \text{CuO}$
۹۵۰	۱۲۳	۱۲۳
۹۸۰	$\text{BaCO}_3, 123, \text{CuO}$	$\text{BaCO}_3, 123, \text{CuO}$



شکل ۶. نمودار تغییرات مقاومت بر حسب دما (a) نمونه ۱ و (b) نمونه ۲.

مقایسه طیف دو نمونه، مشاهده شد که، نمونه ۱، قله‌های با شدت بیشتری نسبت به نمونه ۲ دارد. در شکل‌های ۳ و ۴، قله نسبتاً بزرگی در محدوده دمایی  $980-1020^\circ\text{C}$  وجود دارد که مربوط به تجزیه فاز ۱۲۳ است. برای بررسی دقیق‌تر، نمونه‌های ۱ و ۲ تا دمای  $980^\circ\text{C}$  حرارت داده شده و طیف اشعه X آنها بررسی شدند که فازهای  $\text{BaCO}_3$  و  $\text{CuO}$  به وضوح مشاهده شدند شکل‌های (۱-d) و (۲-d). بنابراین در این قله، فاز ۱۲۳ به  $\text{BaCO}_3$  و  $\text{CuO}$  تجزیه می‌شود. در جدول ۱، نتایج به دست آمده از طیف‌های اشعه X نمونه ۱ و ۲ در دماهای مختلف خلاصه شده است.

علاوه بر تحلیل نمونه‌های ساخته شده با اشعه X، آنالیز حرارتی و وزن سنجی، خاصیت ابررسانایی با اندازه‌گیری دمای بحرانی نمونه‌های ۱ و ۲ نیز به طور کمی اندازه‌گیری شد. شکل ۶ مقاومت نمونه ۱ را در درجه حرارت‌های مختلف نشان می‌دهد. مطابق شکل، شروع دمای بحرانی حدود  $92\text{K}$  است.

همچنین باتوجه به داده‌های آنالیز حرارتی در هر دو نمونه (شکل‌های ۳ و ۴)، در محدوده دمایی  $960-900^\circ\text{C}$  یک قله مشاهده شد. در این مرحله، هر دو نمونه، تا دمای قبل از شروع این قله ( $880^\circ\text{C}$ )، در کوره حرارت داده شدند. در طیف اشعه X نمونه‌ها (شکل‌های ۱-b و ۲-b)، فاز ۱۲۳ و مقدار بسیار کمی  $\text{BaCO}_3$  و  $\text{CuO}$  مشاهده شدند. با مقایسه دو طیف، فاز ۱۲۳ در نمونه ۱ قوی‌تر و فازهای  $\text{BaCO}_3$  و  $\text{CuO}$  ضعیف‌تر از نمونه ۲ می‌باشند. در نتیجه، استفاده از هیدروکسید آمونیوم در روش سل-زل، علاوه بر از بین بردن نترات باریم در داخل مواد، در ایجاد فاز ۱۲۳ نیز مؤثر می‌باشد.

در منحنی‌ها نمونه‌های ۱ و ۲ پیک در محدوده حدوداً  $950^\circ\text{C}$  مربوط به واکنش  $\text{BaCO}_3$  و  $\text{CuO}$  باقی‌مانده و تشکیل فاز ۱۲۳ می‌باشد. بنابراین هر دو نمونه تا دمای پایانی این پیک (حدوداً  $950^\circ\text{C}$ ) در کوره، حرارت داده شدند. پراش اشعه X دو نمونه (شکل‌های ۱-c و ۲-c)، تنها فاز ۱۲۳ را نشان داد. از

بر آن استفاده از هیدروکسید آمونیوم در روش سل-ژل باعث می‌شود که همگنی مواد در مراحل اولیه ساخت بهتر حفظ شود و دمای بحرانی را نیز افزایش می‌دهد. همچنین، مشخص شد که با استفاده از روش سل-ژل، دمای مرحله تکلیس  $900^\circ\text{C}$  و دمای کلوخه سازی را نیز می‌توان تا حد  $940^\circ\text{C}$ ، و با مدت زمان کمتر پخت، نظر گرفت که نسبت به روش واکنش حالت جامد کاهش دارد [۱۰]. در بازه دمایی  $980-1020^\circ\text{C}$  ماده  $123$  به  $\text{CuO}$  و  $\text{BaCO}_3$  تجزیه می‌شود.

در حالی که در نمونه ۲ که بدون افزایش هیدراکسید آمونیوم تهیه شد، شروع دمای بحرانی حدود  $85\text{ K}$  به دست آمد.

#### ۴. نتیجه گیری

اضافه کردن هیدروکسید آمونیوم در محلول، باعث افزایش ظرفیت اسیدسیتریک و در نتیجه، افزایش واکنش بین مواد اولیه می‌شود. فاز  $123$  سریع‌تر تولید خواهد شد، به طوری که در دمای  $880^\circ\text{C}$  نمونه با هیدروکسید آمونیوم، دارای قله‌های  $123$  قوی‌تری نسبت به نمونه بدون آن در همان دما می‌باشد. علاوه

#### مراجع

6. S Grigoryan, A et al., *J. Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) 1202-1206.
7. V A Drozd, I L Baginski, S A Nedilko and V S Melnikov, *J. Alloys and Compounds*, **84** (2004) 44-50.
8. C Chu and B Dunn, *J Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) C-375 C-377.
9. M Ragabi, Ph.D Thesis, University of Manchester (1990).
۱۰. هادی عربی، سیما علیخانزاده و احمد امیرآبادی‌زاده "سیزدهمین کنفرانس بلورشناسی و کانی شناسی ایران" دانشگاه کرمان، بهمن‌ماه ۱۳۸۴.
1. R S Liu, W N Wang, C T Chang and P T Wu, *J. Appl. 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** No. 11 (2000) 2393- 2399.
4. A Baranauskas, D Jasaitis, A Kareiava, R Haberkorn and H P Beck, *J. European Ceramic Society*, **21** (2001) 399-408.
5. R Suryanarayanan, R Nagaragan, H Selig and L Ben-Dor, *J. Physica C* **361** (2001) 40-44.