

Yb-Ba-Cu(O, F) 体系超导电性、 点阵常数和热学特性的研究

张玉苓 梁敬魁 饶光辉 成向荣 李克胜 雷 翎 郑东宁 解思深

中国科学院物理研究所

1989 年 2 月 17 日收到

本文叙述了 Yb-Ba-Cu(O, F) 体系超导体的制备, 点阵常数、单胞体积以及 T_c 随 F 加入量和 O 含量的变化。实验结果表明, 在 $YbBa_xCu_3O_{7-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 体系中, O 含量越低, T_c 越高, 点阵常数和单胞体积就越大。晶体结构分析结果证明点阵常数 a 与 b 的差值愈大的正交相结构, 其超导性能愈好, 表明一维 Cu-O 链结构对高 T_c 超导机制有重要作用。

PACC: 7470; 6110; 7470D; 7400

一、引 言

众多作者均报道了用镧系元素替代钇^[1,2], 其超导特征没有多大改变。具有畸变有序钙钛矿型结构的超导体, 对其超导性起主要作用的是 Cu-O 原子键合为五面体四方单锥和平面四方体^[3,4]。Cu-O 配位多面体的改变, 可使 T_c 改变。F⁻ 和 O²⁻ 具有相同的电子构型和相近的离子半径, 用 F⁻ 部分取代 O, 使 Cu 的周围环境发生变化, 试图提高 T_c 。在 Y-Ba-Cu(O, F) 体系中, Ovshinsky 等人^[5]获得零电阻为 155K 的高温超导体, 但其稳定性差。Bhargava 等人对此体系的热处理过程进行了研究, 发现通过热处理可改进其超导电性, T_c 由 95 K 可增加到 130 K 以上^[6]。为了提高 Yb-Ba-Cu-O 体系超导体的超导电性, 也以掺入 F⁻ 的方式制备此系列超导体。本文叙述了 Yb-Ba-Cu(O, F) 体系超导体的制备, 点阵常数、单胞体积和超导电性随 F 加入量变化的不同, 以及超导电性与相对 O 含量的关系。

二、样品制备和实验

以 Yb₂O₃ (纯度 99.99%), BaO (分析纯), BaF₂ (分析纯) 和 CuO (分析纯) 粉末为原料, 按不同比例混合, 经研磨、压饼, 在 980—1000°C 烧结 24h, 其中一类在流动 O₂ 气氛下完成, 另一类在空气中烧结, 随炉冷至室温。所制备的成份见表 1。

用标准的四引线法, 交流磁化率法测量块状样品的超导电性, 样品的物相分析和结构测定主要使用单色四重聚焦 Guinier-de Wolff 相机和 STADI-PL/2 型自动步进扫描衍射仪, CuK_α, Si 作内标。

热学特性测定采用国产 LCT-2 型热分析仪, 同时观察试样 DTA, TG 和 D-TG 曲线。

三、结果与讨论

1. F 加入量对 T_c 的影响

按 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\delta\text{F}_{2x}$ 配比 $x = 0, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0, 1.6$ 和 2.0 , F 以 BaF_2 的形式加入, T_c 测量结果见表 1. 由表 1 可知, 不同 F 加入量的样品其超导转变温度变化不大. 当 F 加入量为 0.8 克原子时, 超导起始转变温度较高, 为 91.3K, 零电阻为 82.5K, 但 F 加入量继续增加时 ($x \geq 1.0$), 超导转变温度降低, 甚至呈非超导性. 从该系 X 射线

表 1 F 加入量对 T_c 的影响

氟加入量 (克原子)	T_{on} (K)	T_{zero} (K)	$T_c(x)$ (K)
0	89.6	81	81
0.4	90.2	82	84
0.8	91.3	82.5	未测
1.4	90.2	80.4	79.8
2.0	88.6	80.2	未测
3.2	85	53	未测
4.0	不超导	不超导	不超导

T_{on} 为起始转变温度; T_{zero} 为零电阻温度; $T_c(x)$ 为交流磁导率转变温度

表 2 不同 F 加入量的单胞体积和点阵常数

氟加入量 (克原子)	点阵常数 (\AA)			单胞体积 V (\AA^3)	T_{zero} (K)
	a	b	c		
0	3.795	3.805	11.666	168.456	81
0.4	3.799	3.804	11.662	168.532	82
0.8	3.805	3.816	11.655	169.229	82.5
2.0	3.787	3.805	11.676	168.246	80.2

衍射结果同样表明, 超导相衍射强度明显减弱, 并出现较强的 BaF_2 和 CuO 谱线. 由此可知, F 以 BaF_2 的形式存在, 由于生成大量的 BaF_2 和其他相, 减少超导相的含量, 造成超导转变温度降低, 以致观察不到超导性.

2. 不同 F 加入量的 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\delta\text{F}_{2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) 的点阵常数和单胞体积与 T_c 的关系

由表 2 可知, 在 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\delta\text{F}_{2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) 体系中, 在相同烧结条件下, 随 BaF_2 加入量的递增, 当 $0 \leq x < 1$ 时, a 值递增, c 值递减, 单胞体积增大. 掺 F 量为 2 克原子的样品其 a 值和单胞体积均小于不掺 F 的样品. 另外可知, 单胞体积愈大, T_c 增高.

3. 点阵常数、单胞体积 V 及 T_c 同 O 含量的变化

将 81K 的 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品和 82.5K 的样品在 O_2 中退火以增加样品中的 O 含量, 然后对样品进行热重分析测其相对 O 失去的数目, 这仅能给出相对 O 含量的变化, 如表 3 所示. 77 K 样品 (2') 的 O 的失重约占样品总重量的 1.9%, 相当于每个晶胞释放 O 约 0.89 个原子. 不超导样品 (1') 失重约占样品总重量的 2.2%, 相当于每个晶胞释放 O 约

表3 通氧退火对样品 T_c 、晶胞参数和氧含量的变化

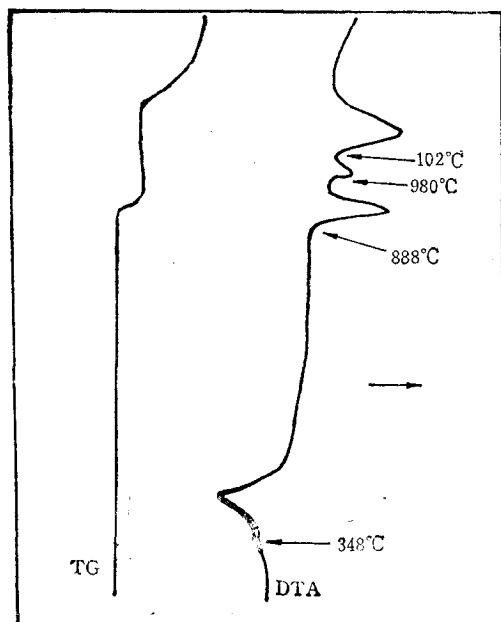
样号	T_{zero} (K)	单胞体积 $V(\text{\AA})^3$	晶格常数 (\AA)			失重 (%)	每个单胞失O 数(克原子)
			a	b	c		
1	81	168.456	3.795	3.805	11.666	1.75	0.82
1'	不超导	161.144	3.763	3.769	11.362	2.2	1.03
2	82.5	169.229	3.805	3.816	11.655	1.8	0.84
2'	77	162.626	3.757	3.750	11.543	1.9	0.89

注: (')为通氧退火后的同一样品

表4 不同气氛烧结对 T_c 的影响

空 气 烧 结		通氧烧结 T_{zero} (K)
单胞体积 $V(\text{\AA})$	T_{zero} (K)	
169.229	82.5	75.4
168.532	82	80.4
168.456	81	60
168.246	80.2	不超导

1.03 个原子。77K 样品 (2') 的 O 的失重比不超导样品 (1') 少。在退火后, 样品中的 O 含量是相同的。因此可见, 77K 样品 (2') O 含量比不超导样品中少。表 3 也表明, 77K 样品的单胞体积比不超导的样品 (1') 大; T_c 愈高, 单胞体积愈大, O 的失重愈少。这可解释为: 由于 O 含量愈少, 在样品中 Cu^{3+} 愈少, Cu^{3+} 离子半径比 Cu^{2+} 离子半径小, 所以单胞体积就愈大。

图1 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的 DTA, TG 曲线

我们做了另一实验: 相同配比的两系列样品, 一类在空气中烧结, 另一类在流动 O_2 气氛下烧结。时间、温度均相同, 以观测 O_2 气氛对 T_c 的影响, 结果如表 4 所示。随 O 含量的增加, T_c 降低, 甚至观察不到超导电性。这说明改变合成工艺条件, 通 O_2 对 T_c 的提高不利。在本实验过程中, 不同通 O_2 流量实验, 均未提高 T_c 。

4. 热学特性和高温衍射

样品的差热、热重分析实验结果见图 1。Yb-Ba-Cu-O 体系在 348°C 左右均出现放热变化。在 DTA 曲线上, 888°C 开始有大的吸热峰, 在 TG 曲线上相应地伴有失重现象, 在 980°C 以下, 此吸热失重现象呈可逆变化, 这说明样品中 O 含量的可逆变化, 同于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 等超导材料, O 含量对其超导性能有重要影响。另外, 发现在 980°C 有吸热峰、不失重, 这是由于样品本身含有第二相共晶反应的结果。 1025°C

左右出现大吸热峰。也伴有失重现象,这是由于 CuO 的分解所致。

对图 1 中出现的 348°C 放热变化,我们相应作了高温衍射实验,分别拍摄在 100°C, 450°C, 然后降至室温的 Guinier-Lenne X 射线衍射照片,结果表明,样品本身具有的类同 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导相结构无明显变化。由此可以认为差热曲线中 348°C 放热峰的出现,可能由于样品中存在非晶态到晶态的晶化作用所致,因而它是不可逆的。

- [1] E. M. Engler, V. Y. Lee, A. L. Nazzari, R. B. Beyers, G. Lim, P. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 109 (1987), 2848.
- [2] S. Hosoya, S. Shamoto, M. Onoda and M. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26(1987), L325; L456.
- [3] P. H. Hor, L. Gao, R. L. Meng, *Phys. Rev. Lett.*, 58(1987), 911.
- [4] Y. Le. Page, T. Siegrist, S. A. Sunshine, *Phys. Rev.*, B36(1987), 3617.
- [5] S. R. Ovshinsky, R. T. Young, D. D. Allred, G. Demaggio and G. A. Van der Leeden, *Phys. Rev. Lett.*, 58(1987), 2579.
- [6] R. N. Bhargava, S. P. Herko and W. N. Oshorna, *Phys. Rev. Lett.*, 59(1987), 1468.
- [7] 杨频,科学通报,21(3)(1976),136.

THE SUPERCONDUCTIVITY, LATTICE PARAMETER AND THERMAL CHARACTERISTICS OF THE Yb-Ba-Cu(O, F) SYSTEM

ZHANG YU-LING LIANG JING-KUI RAO GUANG-HUI CHENG XIANG-RONG
LI KE-SHENG LEI LING ZHENG DONG-NING XIE SI-SHEN

Institute of Physics, Academia Sinica

(Received 17 February 1989)

ABSTRACT

Superconductive samples with compositions of $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_{2x}\text{O}_{7-x-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) have been prepared. The variations of T_c , lattice constants and cell volume with the fluorine dose have been described. We report an experimental observation of an increase of T_c with a decrease of the oxygen content in the $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_{2x}\text{O}_{7-x-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$). Therefore with the content of oxygen increasing, the lattice constants and cell volume of the superconductor become larger. The higher T_c , the larger is the value of lattice constants ($b - a$) of the orthorhombic structure. It has been shown that the M-Cu-O or Cu-O part of the systems may have an essential role on the superconductivity.

PACC: 7470;6110;7470D;7400