

# 金属氧化物超导陶瓷 Y-123 体系烧结过程与 结构缺陷的正电子实验研究\*

陈镇平

(郑州轻工业学院数理系, 郑州 450002)

张金仓 程国生 李喜贵 章讯生

(河南师范大学物理系, 新乡 453002)

(2000 年 8 月 16 日收到, 2000 年 9 月 28 日收到修改稿)

利用正电子湮没技术, 结合 X-射线衍射和扫描电子显微镜结构分析, 对 Y-123 超导体烧结过程进行了研究, 给出了烧结时间、烧结温度对该体系结晶度和晶体结构的影响特征, 发现在 950℃ 温度烧结下, 随烧结时间的增加, Y-123 体系的正交畸变度增加, 而就整体而言, 正电子平均寿命随烧结温度和烧结时间增加而增加, 并趋于饱和. 证明在烧结温度为 920—950℃、烧结时间为 12—72 h 的实验条件下, Y-123 超导材料中的缺陷分布趋于稳定. 讨论了烧结过程中材料内部的缺陷变化特征.

关键词: 正电子寿命谱,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  超导体, 烧结过程, 晶体结构

PACC: 7400, 7470

## 1 引 言

金属氧化物  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y-123) 超导材料是一种具有正交结构的缺陷型钙钛矿陶瓷, 其正交畸变、电子结构、缺陷特征等都会影响该类材料的超导电物性性能. 正电子湮没技术 (PAT) 由于其对固体材料内部的结构缺陷、电子结构以及相变的敏感性, 在固体材料研究中发挥越来越重要的作用, 引起众多材料科学家和物理学家的很大兴趣, 成为凝聚态和材料物理领域的重要研究方向. 在金属氧化物超导材料发现后, 正电子湮没技术即被及时引入到这一研究之中, 包括其中最具代表性的 Y-123 体系, 已获得了许多研究成果<sup>[1-3]</sup>. 然而, 也正是由于正电子实验的这种敏感性, 其样品的制备工艺等相关因素都将影响到正电子湮没技术用于固体材料的研究, 对实验结果的解释产生不利影响. 为了获取有意义的正电子信息, 研究正电子寿命谱对样品制备工艺过程的依赖性, 确定一套规范的样品制备方案, 排除因制备工艺可能引起的正电子实验的离散性, 并给出详尽的解释, 以保证实验结果的可靠性是极为

重要而关键的. 迄今为止, 就正电子湮没技术用于 Y-123 体系的制备工艺过程和对寿命谱特性影响的研究工作尚未见报道. 基于 Y-123 体系结构的复杂性和该体系在高温超导机理研究中的典型代表性, 这一研究将显得尤为重要. 本文报道通过正电子湮没技术, 结合 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 结构分析对 Y-123 体系烧结工艺依赖关系的研究结果, 给出了 Y-123 体系的结晶度、晶体结构与烧结时间和烧结温度之间的关系, 证明在烧结温度为 920—950℃、烧结时间为 12—72 h 的实验条件下, Y-123 超导材料的结构特征和正电子寿命谱具有很好的时间稳定性、温度稳定性和足够的可靠性, 为正电子湮没技术用于 Y-123 超导材料的研究提供了实验证据和基础研究资料.

## 2 样品与实验

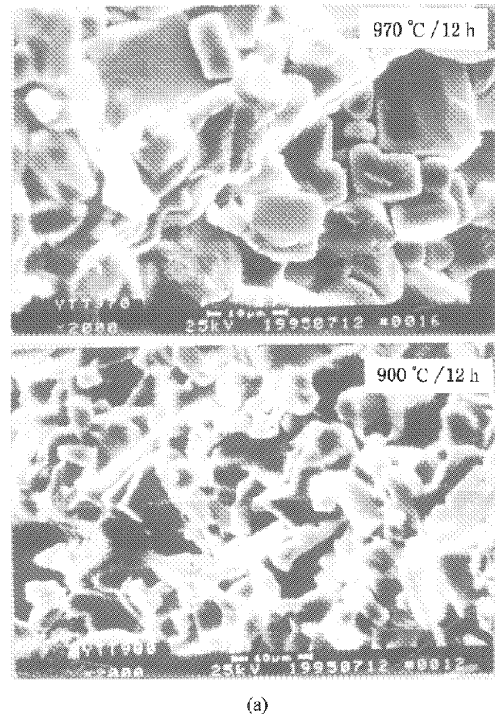
实验所用超导样品的名义组分为  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , 按普通的固态反应法制备. 实验样品分为两组, 均采用分析纯的粉末原料  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{CuO}$ . 经精确称量、充分研磨后, 两组样品分别于 920—930℃ 空

\* 国家自然科学基金 (批准号: 19874017) 资助的课题.

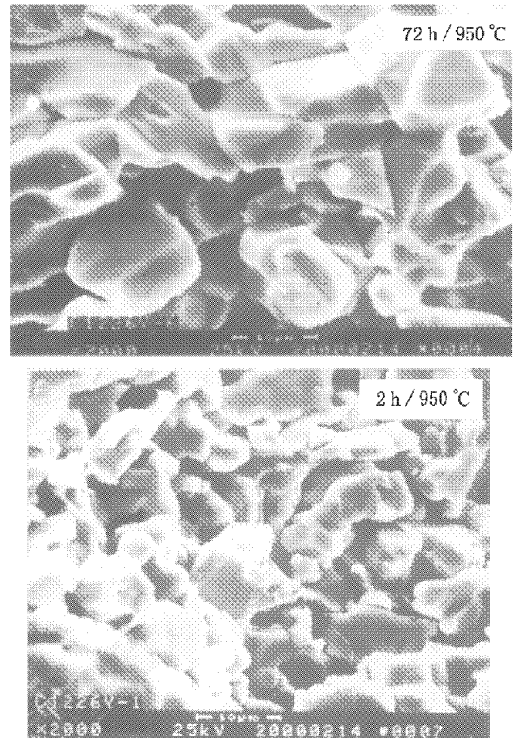
气中预烧 12 h, 而后随炉冷却至室温. 预烧后的混合物重新研磨, 在 10 MPa 压力下将其压成直径为 13 mm、厚度为 3 mm 的薄片. 第一组样品用于研究 Y-123 的结构特征和正电子寿命参数对烧结温度的依赖关系. 样品在 880—970℃ 的烧结温度范围内采用不同的温度烧结 12 h. 第二组样品用于研究其结构特征和正电子寿命参数对烧结时间的依赖关系, 样品在 950℃ 的温度下进行 2—72 h 不同时间的烧结. 然后随炉冷却至室温.  $T_c$  测量采用标准的四端引线技术, 电压测量采用 HP3457A 数字电压表, 测试精度为  $10^{-7}$  V. 样品结构分析在 MXP-AHF18 型 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ ) 和 AMRAY-1000B 型扫描电子显微镜上进行. 正电子寿命谱测量采用 ORTEC-100U 快快符合寿命系统,  $^{22}\text{Na}$  源用 MyLar 膜密封后置于两个样品之间, 采用 Pilot-U 塑料闪烁体探头, 用  $^{60}\text{Co}$  测得谱仪的时间分辨率 (FWHM) 优于 220 ps, 每个谱积分包含  $10^6$  以上的湮没事件, 以保证足够的统计精度. 经源修正后寿命谱采用 POSITRONFIT-EXTENDED 程序进行两分量解谱, 所有样品的拟合方差  $\chi^2$  优于 1.18.

### 3 结果与讨论

电阻测量和 XRD 实验结果表明所有样品具有良好的超导电特性 ( $T_c = 91\text{—}92\text{K}$ ) 和良好的 Y-123 正交结构. 利用 SEM 对样品的表面形貌进行了观测, 图 1 给出了 12 h 烧结时间条件下不同温度烧结样品和 950℃ 烧结温度条件下不同时间烧结样品的 SEM 结构分析的典型结果. 可以看到, 就同组样品比较而言, 烧结温度较低或烧结时间较短的样品晶粒较小, 小尺度空洞较多, 表明材料结晶不充分. 随烧结温度或烧结时间的增加, 样品的晶粒逐渐增大, 小尺度空洞的数目减小而出现大尺度的空洞 (小空洞的聚集!). 就晶粒尺度而言, 说明烧结温度过低或烧结时间过短不利于样品晶粒的生长, 从样品的显微结构照片可以清楚地看到这一变化. 图 1(a) 中烧结温度为 900℃ 的样品, 其表面具有网状形态, 空洞率很大, 结晶度差, 块状晶粒很少, 而烧结温度为 970℃ 的样品已有大量的块状晶粒的形成. 图 1(a) 所示烧结温度为 970℃ 的样品和图 1(b) 所示 2 h 烧结样品晶粒的尺度以及空洞分布却比较接近, 而图 1(b) 所示 72 h 烧结样品的晶粒最大, 空洞尺度亦大, 空洞率相对较小. 由此看来, 相对较高的烧结温



(a)



(b)

图 1 (a) 不同温度烧结和 (b) 不同时间烧结样品的 SEM 结构图

度以及较长的烧结时间有利于样品晶粒的长大, 特别是适当的烧结温度对提高材料的品质及物理性能是必要的. 对烧结工艺研究的相关工作也证明<sup>[4]</sup>,

烧结温度为  $700^{\circ}\text{C}$  时, Y-123 混合物开始具有超导电性, 这意味着 Y-123 超导相的产生. 随烧结温度的提高, Y-123 相含量增加, 超导转变温度  $T_c$  亦增高, 在  $820^{\circ}\text{C}$  形成  $T_c = 92\text{ K}$  的单相 Y-123 超导体. 这也说明烧结温度对材料的物理性能和超导电性起着关键的作用. 从本实验可以看到, 对同一组样品, 在完全相同的实验条件下, 仅烧结温度或烧结时间的不同就使样品的晶粒形态及缺陷尺度发生了很大变化, 这可能反映了烧结温度较低或烧结时间较短的样品成相过程剧烈, 各组分元素在不同的烧结温度或烧结时间下化学反映的速度和程度可能不同, 使其结晶程度和缺陷浓度发生了大的变化. 特别是 Y-123 超导材料对氧比较敏感, 不同的烧结温度或不同的烧结时间使氧在晶粒形成过程中扩散的速度不同, 导致 Y-123 系统的氧含量 ( $7 - \delta$ ) 不同. 为此详细考察了样品的 XRD 结构分析实验结果, 图 2 给出样品的 013 峰和 103/110 峰间距随烧结时间的变化. 可以看到, 随烧结时间增加, 两峰间距亦增大, 这表明样品的正交畸变度是随烧结时间延长而增加. 就 Y-123 体系的理想结构而言, 其完整的单胞中含有 7 个氧, 而在实际样品内部往往是缺氧型的, 故该材料的氧含量在名义组分上常被表示成  $(7 - \delta)$  的形式, 这里  $\delta$  常称之为氧缺陷. 结合 Kwok 等人对 Y-123 体系不同氧缺陷  $\delta$  的研究结果<sup>[5]</sup>, 证明该体系氧含量通常在 6.0—7.0 之间, 氧含量强烈地依赖于样品的制备过程, 尤其是制备时的降温过程, 并且随氧含量的增加正交畸变度增加, 而正交畸变度将会直接影响材料的超导性能<sup>[6,7]</sup>. 通常认为适当的烧结温度和足够的烧结时间是保证 Y-123 体系充分吸氧的基本条件, 因此烧结温度低或烧结时间短的样品氧缺陷  $\delta$  较大 (即氧含量较小), 使得系统的正交畸变度下降. 这里随烧结时间增加两峰间距的

增大

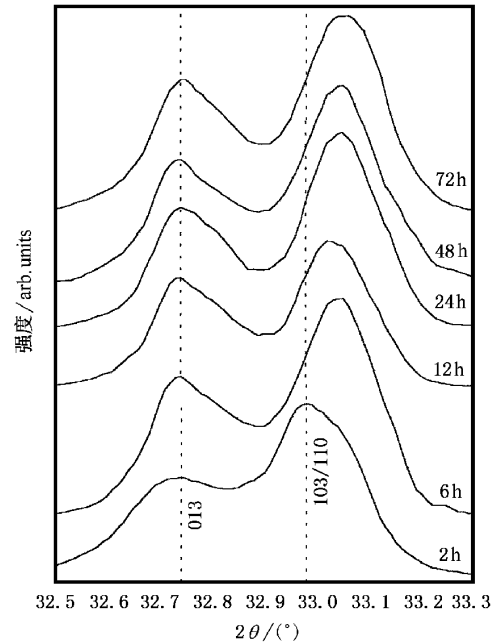


图 2 Y-123 样品的 013 峰和 103/110 峰间距随烧结时间的变化

表明样品的氧含量是随烧结时间的增加而增加的. 由此可见, 制备工艺对材料的结构和超导电物理性能产生了重要影响, 对 Y-123 超导体制备工艺的相关研究也证实了这一点<sup>[4,8,9]</sup>. 但对本实验而言, 在制备样品时除烧结温度或烧结时间不同外, 其他实验条件完全相同, 各样品氧含量的增加是有限的, 故使得  $T_c$  值没有出现可观测到的变化. 亦即 XRD 和 SEM 实验证明, 适当的烧结温度和足够的烧结时间对材料结构改善和性能优化是必须的. 具体就烧结过程而言, 在温度为  $920\text{—}950^{\circ}\text{C}$ 、烧结时间为 12—72 h 的实验条件下, Y-123 超导材料的结构和超导电物理性能均表现出较好的温度稳定性和时间稳定性.

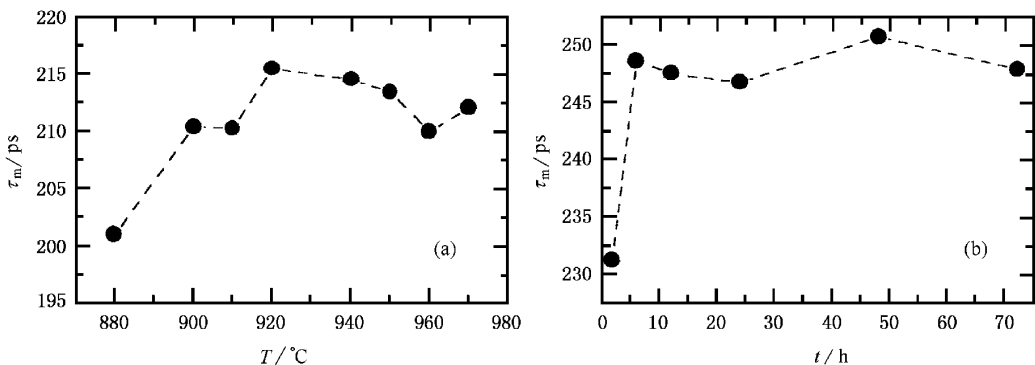


图 3 正电子平均寿命  $\tau_m$  随 (a) 烧结温度  $T$  和 (b) 烧结时间  $t$  的变化规律

图 3 给出两组样品正电子平均寿命  $\tau_m$  随烧结温度和烧结时间变化的实验结果. 由图 3(a) 可以看出, 第一组样品的平均寿命从整个趋势看, 在 920°C 前迅速上升, 在 920—950°C 之间达到饱和值, 约为 214 ps, 在 950—970°C 时略有下降. 而在第二组样品中(图 3(b)), 烧结时间在 2—6 h 范围内, 平均寿命  $\tau_m$  急剧增加, 由 231 增至 249 ps, 其变化量达 18 ps, 继续延长烧结时间,  $\tau_m$  基本不变, 其值约为 248 ps. 大家知道, 氧化物超导体是在反铁磁绝缘体中掺杂而形成的, 在这种多晶体材料中存在多种缺陷, 因此在氧化物超导体中可能存在多种正电子寿命成分. 通常情况下采用两态俘获模型进行分析解谱<sup>[10]</sup>, 该模型认为, 在凝聚态物质中, 正电子的湮没过程可分为自由态的本征湮没和缺陷态的俘获湮没. 前者主要反映正电子在材料内部完整晶格点阵中的湮没过程, 它可给出材料内部电子密度的分布和结构细节; 按照局域密度近似<sup>[11]</sup>, 在凝聚态物质中一些空位型缺陷常成为有效的正电子陷阱, 这些缺陷包括空位、空位团、位错及微空洞等, 它们都将俘获正电子, 这就是所谓的在缺陷俘获态的湮没过程. 从正电子实验角度, 两者通常用  $\tau_1, I_1$  和  $\tau_2, I_2$  表示, 分别对应于自由态和缺陷俘获态的正电子湮没寿命和强度. 正电子平均寿命为

$$\tau_m = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2. \quad (1)$$

平均寿命  $\tau_m$  将从整体上很好地反映正电子在材料内部完整晶格点阵中的本征湮没和在缺陷俘获态中的湮没过程, 具有普遍的稳定性和可靠性, 从而给出有关材料内部电子结构和缺陷分布的细节. 对 Y-123 体系这样复杂的晶体结构, 精确计算缺陷的尺度是很复杂的, 按照 Lu 等人对 Y-123 体系缺陷性

质的研究<sup>[12]</sup>, 这里正电子寿命  $\tau$  可表示为

$$\tau^{-1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_+(r) \rho_-(r) \mathrm{d}r, \quad (2)$$

其中  $r$  为正电子和电子的位置坐标,  $\rho_+(r), \rho_-(r)$  分别为该处的正电子和电子密度. 从图 3 中  $\tau_m$  随烧结温度与烧结时间的变化特征可知, 烧结温度较低或烧结时间较短的样品中, 短的正电子平均寿命一方面反映了样品中高的电子密度, 另一方面也表示材料中存在较多的缺陷, 使得俘获率变大, 说明材料中晶粒的生长不完整. 随烧结温度的提高或烧结时间的延长, 相应的寿命值增加并逐渐达到饱和, 反映了样品中电子密度和缺陷浓度的减小. 结合 SEM 实验结果中空洞的变化可以推断, 在微观缺陷上可能发生了小尺度缺陷的聚集, 形成了电子密度较小的大尺度缺陷, 且浓度逐渐减小并趋于饱和, 晶体结构趋于稳定. 图 3(a) 中  $\tau_m$  在 950—970°C 温度范围内随烧结温度的提高略有下降可能与样品的烧结温度和 Y-123 相的熔点过近有关. 这里提及的熔点是指 Y-123 相的包晶反应温度, Y-123 样品的熔点为 1014°C, 从分子反应动力学来看, Y-123 体系的高温成相过程为



即当烧结温度接近熔点时, 伴随有液相的出现, 会影响到材料的晶体结构, 产生多余的杂相<sup>[4]</sup>, 这些杂相使得正电子寿命变短. 值得注意的是, 这里饱和区域  $\tau_m$  的大小与一般正电子实验中 Y-123 系统的特征寿命相一致<sup>[13, 11-15]</sup>, 这从另一侧面证明了在烧结温度为 920—950°C、烧结时间为 12—72 h 的实验条件下, Y-123 体系超导物理性能和结构缺陷的稳定性以及正电子实验结果的可靠性,  $\tau_m$  的变化反

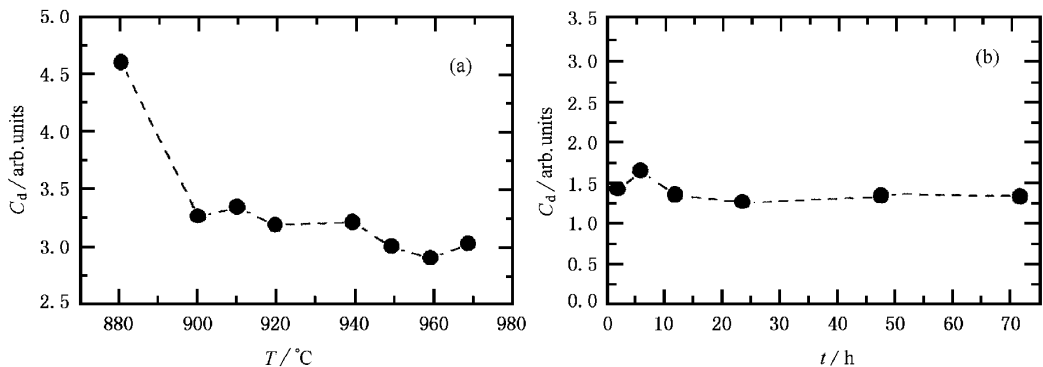


图 4 缺陷浓度  $C_d$  随 (a) 烧结温度  $T$  和 (b) 烧结时间  $t$  的变化

应了因烧结条件引起的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  系统正电子寿命变化的普遍特征.

基于正电子实验对缺陷的敏感性,为了看出烧结过程对材料内部缺陷的影响,利用简单俘获模型 (STM)<sup>[6]</sup> 从正电子实验结果,直接估算了材料中缺陷浓度  $C_d$  随烧结温度和烧结时间的变化(图 4), 可以看到,在 12 h 烧结的实验条件下,就不同的烧结温度而言,880°C 温度烧结样品中缺陷浓度最大,在烧结温度为 880—900°C 的烧结温度范围内,随烧结温度的提高,缺陷浓度急剧下降,继续提高烧结温度,缺陷浓度略有减小,这一点可以从前述关于小尺度缺陷的聚集给以理解.而对 950°C 烧结条件下不同烧结时间样品而言(图 4(b)),样品的缺陷浓度  $C_d$  在整个烧结时间范围内没有明显变化,这一点从正电子平均寿命的变化(增加!)似乎难以理解,然而注意到上述 XRD 的实验结果(图 2),随烧结时间的增加,样品的氧含量增加,结合作者等人最近关于氧缺陷的研究结果<sup>[6]</sup>,这种氧含量增加表现为氧缺陷的减少,由于 Y-123 体系的正交畸变结构特征,最终导致体系的有效缺陷浓度增加(参见文献 [6]图 5),可能正是由于这一增加,抵消了随烧结时间增加而引起的缺陷聚集所表现出的缺陷浓度减小,从而在整体上表现出不变的缺陷浓度.这一结果反映了

Y-123 体系烧结过程中缺陷变化的一般特点.

## 4 结 论

利用正电子实验手段,结合 XRD 和 SEM 结构分析,系统研究了  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  超导体系的正电子寿命谱和结构特征与制备工艺之间的关联,讨论了制备工艺对材料结构特征和正电子湮没参数的影响.结果表明,在  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  超导体系的材料制备过程中,由于烧结温度和烧结时间的不同,材料的微观结构和正电子寿命参数存在较大差异,对 12 h 较低温度烧结(低于 920°C)的第一组样品或 950°C 短时间(短于 12 h)烧结的第二组样品,晶粒生成较小,结晶度较差,样品中存在较多小尺度缺陷,正电子平均寿命较短,随烧结温度或烧结时间的增加,整体而言,在微观缺陷上可能发生了小尺度缺陷的聚集,形成了电子密度较小的大尺度缺陷,且浓度逐渐减小并趋于饱和,晶体结构趋于稳定,正电子平均寿命增加并趋于饱和.证明在烧结温度为 920—950°C、烧结时间为 12—72 h 的烧结条件下,Y-123 超导材料的结构特征及超导物理性能均表现出较好的稳定性,正电子实验结果具有很好的稳定性和可靠性.

- [1] Y. C. Jean, J. Kyle, H. Nakanishi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1069.
- [2] E. C. von Stetten, S. Berko, X. S. Li *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 2198.
- [3] J. C. Zhang, S. X. Cao, F. Q. Liu *et al.*, *Phys. Rev.*, **B48** (1993), 16830.
- [4] Y. K. Du, G. C. Che, S. L. Jia *et al.*, *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, **16** (1994), 7 (in Chinese) [杜玉扣、车广灿、贾顺莲等,低温物理学报, **16** (1994), 7].
- [5] W. K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa *et al.*, *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 106.
- [6] J. C. Zhang, Y. J. Cui, D. M. Deng *et al.*, *Phys. Lett.*, **A263** (1999), 452.
- [7] H. J. Ye, B. Li, Z. F. Li *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **47** (1998), 1361 (in Chinese) [叶红娟、李 标、李志锋等,物理学报, **47** (1998), 1361].
- [8] C. N. Rao *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **20** (1987), 228.
- [9] K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **154** (1989), 2352.
- [10] W. Brandt, *Positron Annihilation* (Academic Press, New York, 1967); P. Hautojarri, *Positron in Solids* (Springer-Verlag, New York, 1979).
- [11] W. Brandt, J. Reinheimer, *Phys. Lett.*, **A35** (1971), 109.
- [12] X. Lu, S. J. Wang, Y. C. Jean *et al.*, *Phys. Rev.*, **B45** (1992), 7989.
- [13] Y. C. Jean, S. J. Wang, H. Nakanishi *et al.*, *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 3994.
- [14] J. C. Zhang, F. Q. Liu, G. S. Cheng *et al.*, *Phys. Lett.*, **A201** (1995), 70.
- [15] J. C. Zhang, F. Q. Liu, J. Z. Liu *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **44** (1995), 929 (in Chinese) [张金仓、刘凤奇、刘军政等,物理学报, **44** (1995), 929].
- [16] B. Bergersen, M. Scott, *Solid State Commun.*, **7** (1969), 1203.

# STUDY OF THE SYNTHESIS PROCESS AND STRUCTURAL DEFECTS IN Y-123 SUPERCONDUCTING SYSTEMS BY POSITRON EXPERIMENT\*

CHEN ZHEN-PING

(*Department of Mathematics and Physics, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China*)

ZHANG JIN-CANG CHENG GUO-SHENG LI XI-GUI ZHANG XUN-SHENG

(*Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453002, China*)

(Received 16 August 2000; revised manuscript received 28 September 2000)

## ABSTRACT

Using positron annihilation, X-ray diffraction and scanning electron microscopy experiments, the structural characteristics and preparation techniques for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  systems are systematically studied. The results show that, for the samples sintered at  $950^\circ\text{C}$ , the orthorhombic disorder increases with the duration of sintering time. On the whole, with the increase of sintering temperature and time, the positron lifetime increases until it reaches a saturation value. It is proved that, under the condition of  $920\text{--}950^\circ\text{C}$  for  $12\text{--}72$  h, the structural characteristics and superconductivity of Y-123 have good stability. The changes of defect with the sintering temperature and time are also discussed. This experimental results indicate that the positron experiment shows good stability and reliability.

**Keywords** : positron lifetime spectrum,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductor, sintering procedure, crystal structure

**PACC** : 7400, 7470

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874017).