

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中正交-四方相变的级次*

谢 晓 明 陈 廷 国

中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050

1991 年 10 月 15 日收到

研究了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 正交相和四方相中氧在 $\text{Cu}(1)\text{-O}$ 基平面上跳动引起的两低频内耗峰; 研究了在正交-四方相变过程中它们随氧含量的变化规律, 并据此分析了 YBCO 中正交-四方相变的级次, 认为在 $\sim 200^\circ\text{C}$ 该相变实际上可能是一个一级相变。

PACC: 6240; 6470; 7470V

一、引 言

自从 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 氧化物超导体被发现以来, 人们对其结构、相变和超导电性与氧含量的关系等已进行了大量的研究。结果表明, 随氧含量的减少, 超导转变温度不断降低, 至 $\delta \approx 0.6$ 时, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 发生结构相变, 由正交相转变为四方相, 同时超导电性完全消失^[1]。对 YBCO 中的正交-四方相变, 人们已进行了深入的探讨, 大多数研究表明, 该相变为二级有序-无序相变^[2]。然而, 实验中人们也观察到了大量现象表明, 该相变属一级相变^[3-5]。陈廷国等人^[6]利用低频内耗手段对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 进行了研究, 发现了两个分别由正交相和四方相中氧原子跳动引起的内耗峰。该两峰同时也为张进修等人^[7,8]和 Cost 等人^[9]所报道。谢晓明等人^[10,11]定量研究了该两峰与氧含量的关系, 认为该两峰皆为 $\text{Cu}(1)\text{-O}$ 平面上的氧跳动引起。由于内耗测试手段对晶体微结构、晶体缺陷非常敏感, 这为我们利用内耗手段研究 YBCO 中的正交-四方相变提供了一有力的工具。

二、实 验 过 程

用固相反应法制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 氧化物超导体, 内耗测试用试样尺寸通常为 $50\text{mm} \times 4\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。不同氧含量的试样通过炉冷样品在不同温度 ($400\text{—}920^\circ\text{C}$) 空气中长时间退火, 并淬入液氮或在内耗仪中不同温度 ($400\text{—}580^\circ\text{C}$) 进行真空 (20Pa) 原位退火不同时间获得。

内耗测试一部分在本所全自动葛氏真空倒扭摆上进行, 测量方式为自由衰减; 另一部分在中国科学院合肥固体物理研究所的多功能宽频摆上完成, 测试方式为强迫振动。测试温度在室温至 400°C 之间。测试频率为 $1\text{—}5\text{Hz}$ 。所得内耗曲线为等速升温测试结果。

* 国家自然科学基金和国家超导技术联合研究开发中心资助的课题。

升温速率一般为 $\dot{T} \approx 3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

三、实验结果

1. 正交相与四方相的内耗峰

图 1 曲线 *a* 为 400°C 空气中淬火试样的内耗谱。X 射线衍射 (XRD) 谱表明该试样为正交相。由图可见, 在 $T_p = 200^\circ\text{C}$ ($f \approx 1.39\text{Hz}$) 处有一较为宽化的内耗峰(称之为 P_1 峰), 该峰的行为与我们以往报道完全一致^[10], 显然该峰是由正交相中氧原子在应力诱导下的跳跃导致的。若将淬火温度提高到 920°C , 则所得试样为四方相结构, 图 1 曲线 *b* 为该试样的内耗谱, 此时内耗峰的峰温为 $T_p \approx 180^\circ\text{C}$ ($f \approx 3.13\text{Hz}$, 称之为 P_2 峰)。比较图 1 曲线 *a* 和 *b*, 可以看出与四角相对应的内耗峰(P_2 峰)的峰温明显低于正交相中的 P_1 峰。显然 P_2 峰与四方相中氧原子的跳跃有关。

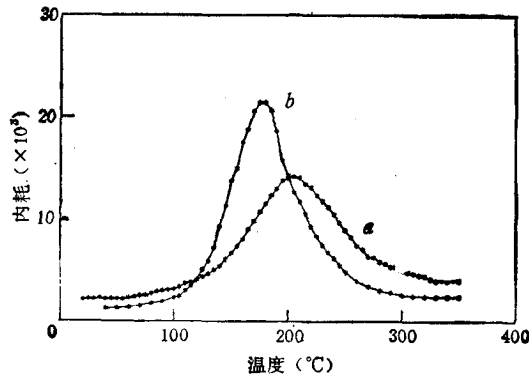


图 1

a 为 400°C 淬火所得正交相的 P_1 内耗峰 ($f = 1.39\text{Hz}$);
b 为 920°C 淬火所得四方相的 P_2 内耗峰 ($f = 3.13\text{Hz}$)

2. P_1 峰与 P_2 峰的退火时效

众所周知, YBCO 中的氧含量减少时, 将发生正交-四方相的转变, 因此可利用 P_1 峰

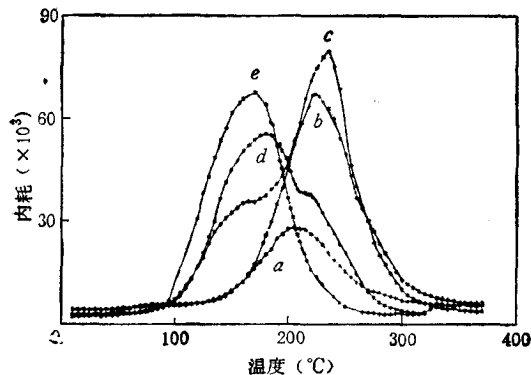


图 2 炉冷正交相试样在原位真空时效过程中 P_1 峰和 P_2 峰的变化 ($f \approx 1.5\text{Hz}$, 所有曲线均为升温测量结果)

a 为炉冷试样; *b* 为 400°C 保温 30 min; *c* 为 *b* + 580°C 保温 1.5h (指试样经 *b* 处理后再在 580°C 保温 1.5h, 以下类同); *d* 为 *c* + 580°C 保温 2.5h; *e* 为 *d* + 580°C 保温 2h

P_2 峰增高(见图 2 曲线 *d*) 并超过 P_1 峰, 表明试样中已有大量正交相转变为四方相。当时效结束时, 在内耗谱上仅存 P_2 峰。此时卸下试样进行 XRD 分析, 表明试样已完全转变为

和 P_2 峰随氧含量而变化的规律来研究相变过程。图 2 曲线 *a* 为空气炉冷试样的内耗曲线, 其峰温 T_{p1} 位于 200°C ($f \approx 1.5\text{Hz}$) 左右, 其行为基本上同于图 1 曲线 *a*。当该试样在真空 400°C 中退火 30min 后, P_1 峰峰高增加同时峰温向高温侧移动, 如图 2 曲线 *b* 所示, 显然这是由于氧含量减少引起的。随着真空退火时间的延长, 氧含量进一步减少, P_1 峰峰温上移且峰高进一步增高 (见图 2 曲线 *c*), 但值得注意的是, 在低温侧 180°C 处, P_2 峰开始显露, 表明此时试样中已有局域区(可能在颗粒壳层)出现四方相, 当继续时效时, P_1 峰开始下降,

四方相。

3. 淬火的影响

业已知道, YBCO 的氧含量随温度变化, 当在空气中淬火温度高于 700°C 时, 将由正

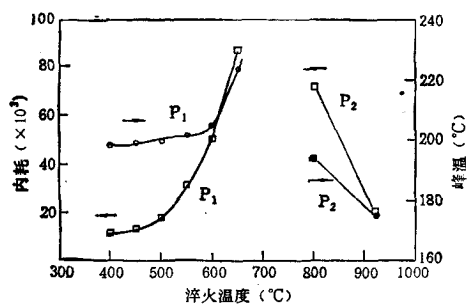


图 3 不同温度(400—920 $^{\circ}\text{C}$)淬火试样的 P_1 峰和 P_2 峰的峰高和峰温(频率已校正至 $f = 1\text{Hz}$)

正好相反。

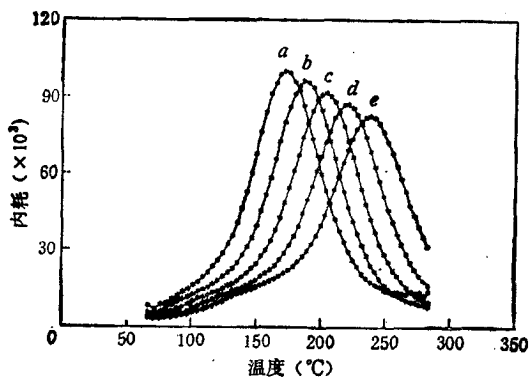
4. P_1 峰与 P_2 峰的激活能

P_1 峰与 P_2 峰的激活能可以方便地用变频法测得。利用 Arrhenius 关系, 峰温 (T_p) 处的弛豫时间 $\tau_p = \tau_0 \exp(H/kT_p)$, 对于 Debye 型弛豫峰, $\ln(\omega\tau_p) = 0$, 即

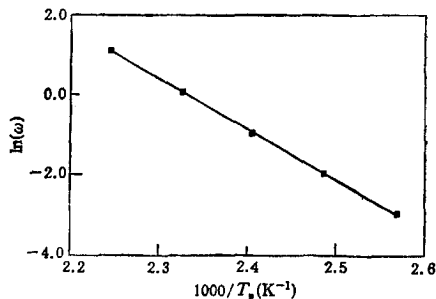
$$\ln(\omega\tau_0) + \frac{H}{kT_p} = 0 \quad \text{或} \quad \ln(\omega/\nu_0) + \frac{H}{kT_p} = 0. \quad (1)$$

根据(1)式, $\ln(\omega)$ 与 $1/T_p$ 应成一直线关系。由该直线的斜率和截矩, 可以方便地求得弛豫过程的激活能 H 和 τ_0 因子。

图 4(a) 为 650°C 空气淬火样品(正交相)在各种不同的频率下的内耗曲线。由图 4(a)可见, 峰温随测试频率的增加向高温侧移动。峰高逐渐下降符合 Curie-Weiss 关系。



(a) 不同频率下测得的 650°C 淬火所得正交相的 P_1 峰
a 为 $f = 0.05\text{Hz}$; b 为 $f = 0.139\text{Hz}$; c 为 $f = 0.387\text{Hz}$; d 为 $f = 1.078\text{Hz}$; e 为 $f = 3.000\text{Hz}$



(b) 650°C 淬火正交相 P_1 峰的频率响应曲线
 T_p 为峰温, ω 为测量圆频率

利用图 4(a), 作 $\ln(\omega)-1/T_p$ 图, 如图 4(b) 所示, 根据(1)式可求得 650℃ 淬火对应的 P_1 峰的激活能 $H = 1.26\text{eV}$, 指前因子 $\nu_0 = 5.78 \times 10^{12}\text{s}^{-1}$. 其它淬火温度试样所测得的峰高、峰温、激活能、指前因子均列于表 1 中.

表 1 P_1, P_2 峰的峰高、峰温、激活能和频率因子

T_q	400	450	500	550	600	650	800	920
T_p	197.7	199.0	199.5	202.4	205.9	230.0	186.4	168.7
$Q_{\max}^{-1}$	11.4	13.2	18.0	31.2	50.4	87.0	72.0	20.0
$H(\text{eV})$	1.03*	1.03	1.03	1.03	1.10*	1.26	1.41	1.16
$\nu_0 \times 10^{10}$	5.0*	15.8	31.0*	50.0	200.0	578.0	3.13×10^3	1.0×10^4

*表示该值为估计值(内插估计值); T_p 值已校正至 $f = 1\text{Hz}$.

四、讨 论

1. P_1 和 P_2 峰的本质

Jorgensen 等人的中子衍射结果指出, 除非温度很高 ($> \sim 900^\circ\text{C}$), YBCO 中的氧缺陷主要存在于 $\text{Cu}(1)\text{-O}$ 基平面上. 根据缺陷对称性分析, 我们已经指出 P_1 峰为一级反应型内耗峰^[10], 即为外应力作用下氧原子在 $\text{O}_A\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$ 和 $\text{O}_B\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$ 位置之间的重新分布引起, 其弛豫强度可表达为

$$Q_{\max}^{-1} = K|\delta S_{11}| = K \frac{V_0 C_A C_B}{(C_A + C_B)kT} (\lambda_1 - \lambda_2)^2 = \frac{C_0 C_A C_B}{(C_A + C_B)}, \quad (2)$$

$$C_0 = K \frac{V_0 (\Delta\lambda)^2}{kT}.$$

而弛豫时间 τ 为

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{AB}} + \frac{1}{\tau_{BA}} = \nu_0 e^{-\frac{H_A}{kT}} + \nu_0 e^{-\frac{H_B}{kT}}, \quad (3)$$

其中 C_0 为与氧浓度无关的常数; C_A, C_B 为氧原子在 O_A 和 O_B 位置的占有率; V_0 为缺陷体积; $\Delta\lambda$ 为氧原子位于 O_B 位置和 O_A 位置时应变张量椭球沿 b 方向分量的差; ν_0 为指前因子; H_A 和 H_B 分别为氧原子处于 O_A 和 O_B 位置时的势垒高度.

对 P_1 峰的指认, 目前国际上尚存在一定的分歧. Cost 等人^[9]提出该峰可能有两种机制, 一种为重分布机制, 认为该峰为氧原子在 O_A 和 O_B 位置之间的重分布产生, 该机制其实与我们提出的一级反应型内耗机制一样; 另一种为重取向机制, 认为该峰为 $\text{O}_A\text{-O}_B$ 氧对在应力作用下的重取向引起. 由于 $\text{O}_A\text{-O}_B$ 缺陷对的对称性为正交(C_{2v})与晶体对称性(P_{mmm})同级, 因此根据经典的点缺陷弛豫理论, 该重取向过程不应当贡献内耗峰. 张进修等人^[7,9]对正交相的内耗峰的本质作了分析, 他们指出正交 YBCO 中存在两个内耗峰, 其中一个与氧原子在 $\text{O}(2)$ 和 $\text{O}(3)$ 位置之间的重分布有关, 而另一个峰与 $\text{O}(4)$ 位的氧空位和链上的 $\text{O}(1)$ 原子之间的交换有关, 但他们对此未作深入定量研究.

在所有这些对 P_1 峰的指认中,皆认为该峰与 YBCO 中的氧缺陷有关,考虑到以下几点理由:

(1) YBCO 中的氧缺陷位置只有 5 个: $O(1), O(2), O(3), O(4)$ 位的氧空位和 $O(5)$ 位的氧间隙。其中 $O(2), O(3)$ 和 $O(4)$ 位的氧空位浓度皆不随氧含量或处理温度而呈大的变化 ($O(4)$ 位置氧空位浓度当温度较高时变化稍大), 而只有 $Cu(1)-O$ 基平面上的 $O(1)$ 氧空位和 $O(5)$ 氧间隙随氧含量或热处理条件而明显变化, 这与 P_1 峰仅需 400°C 低真空中保温 30min 峰高即明显上升符合。

(2) 实验证实 $Cu(1)-O$ 基平面内的氧原子跳跃很容易发生。Veal 等人^[2]发现对于淬火的试样,在室温即可发生由氧原子跳动产生的有序化回复,导致 T_c 的显著变化。

(3) 文献[10]中 Xie 等人利用(2)式计算了氧在 O_A, O_B 位置之间的占有率,结果与 Jorgensen 等人由中子衍射得出的结果一致^[2]。

我们认为 Xie 等人提出的机制具有较大的合理性。

对于四方相 YBCO, O_A 和 O_B 可试为等价间隙氧位置,缺陷对称性为 C_{2v} 或 $\langle 100 \rangle$ 正交,比对应的晶体对称性 D_{4h} 要低,弹性偶极子沿基平面有 4 个等价取向,根据经典滞弹性理论,氧原子在这些位置之间的重分布可以给出弛豫型内耗峰^[13]

$$Q_{\max}^{-1} = K_1 |\delta S_{11}| = K_1 \frac{V_0 (\delta \lambda)^2}{2kT} C, \quad (4)$$

$$\tau^{-1} = 2\tau_0^{-1} e^{-\frac{H}{kT}} = 2\nu_0 e^{-\frac{H}{kT}}, \quad (5)$$

式中各量的意义同(2)和(3)式。

由(4)式可以看出,该内耗峰的高度与氧含量成正比,这与我们的内耗实验结果完全一致,说明对该四方相内耗峰的指认是合理的。

2. YBCO 中的正交-四方相变

对(2)和(3)式给出的正交相中的 P_1 内耗峰的弛豫时间和弛豫强度取极限 $C_A = C_B = C$; $H_A = H_B = H$, 实际晶体的对称性由正交相过渡到四方相,此时(2)和(3)式变为

$$Q_{\max}^{-1} = K \frac{V_0 (\delta \lambda)^2}{2kT} C, \quad (2')$$

$$\tau^{-1} = 2\nu_0 e^{-\frac{H}{kT}}. \quad (3')$$

比较(2'),(3')式与(4),(5)式,发现两组表达式在形式上完全相同。这说明,如果 YBCO 中的正交-四方相变为二级相变;则随氧含量的改变 P_1 峰和 P_2 峰的弛豫强度(峰高)和弛豫时间(峰温)应实现连续过渡。然而我们的实验结果并非如此,因为从图 2 和图 3 中可以清楚地看出,至少就峰温而言,当样品由正交相过渡为四方相时发生了突变。虽然本实验中所用的试样为多晶试样,在处理过程中表面和内部可能出现不均匀性,但该不均匀性不会改变在氧含量变化过程中 P_1 峰和 P_2 峰的变化(峰高和峰温)趋势。

根据经典滞弹性理论,内耗峰的峰温由峰的激活能和指数前因子 ν_0 决定,符合 Arrhenius 关系,对于 P_2 峰由(5)式

$$\tau^{-1} = 2\nu_0 e^{-H/kT} = 2\nu_0^* e^{\Delta S^*/k_c - H/kT},$$

其中 ν_0^* 为氧原子振动频率, ΔS^* 为氧原子越过能量鞍点时所引起的熵变。

由表 1 中数据可以看出, 当试样由正交相逐渐转变为四方相时, 激活能 H 和指前因子 ν_0 皆发生了突变。施天生等人^[14] 的红外结果指出, YBCO 从正交相转变为四方相时, Cu(1)-O 面上的氧原子的振动频率 ν_0^* 变化很小且连续的, 所以 ν_0 的突变只能缘于 ΔS^* 项, 虽然 ΔS^* 由 O 相到 T 相的突变本身并非指晶体的熵变, 然而由该突变我们可以推断晶体本身的熵在 O-T 相变过程中也发生了突变。由此可知, YBCO 的 O-T 相变可能并非人们一般所认为的那样为二级相变, 而是一个一级相变, 至少在 $\sim 200^\circ\text{C}$ 左右是一级相变。

对 YBCO 的相图人们已进行了大量的研究, 结果虽各不相同, 但以 Wille 等人^[15] 的结果较为典型(如图 5 所示)。由图 5 可以看出, YBCO 相图中存在三个热力学稳定相 OI, OII 相和 T 相, 对于本文中内耗峰出现的温区 $T \approx 273\text{K} + 200\text{K} = 473\text{K}$, 由相图可见, 随氧含量的降低, 分别发生 $\text{OI} \rightarrow \text{OII}$ 的二级相变和 $\text{OII} \rightarrow \text{T}$ 的一级相变。

我们以前的研究已经指出, 并非所有的正交相中的氧原子皆可以跳动从而产生内耗峰, 氧原子的跳动只能发生在氧空位附近^[10]。由于 YBCO 中的氧空位具有很强的有序化倾向, 结合 Wille 等人的相图, 进一步推测正交相中的 P_1 峰并不是 OI 相中的孤立氧空位附近的氧原子的跳动产生的, 而是空位有序相 OII 相中的氧原子的跳动引起的。我们的结果同时还说明 Wille 等人标出的 OI 相与 OI + OII 相共存相区的边界线可能并不准确, 试样在更高的氧浓度下即可进入 OI 与 OII 相的共存状态。

五、结 论

1. 本文研究了 YBCO 中的 P_1 和 P_2 两低频内耗峰, 认为 P_1 峰为空位有序相 OII 中 Cu(1)-O 平面上的氧原子的跳动引起; 而 P_2 峰为四方相中 Cu(1)-O 平面上的氧原子在外应力作用下的重取向引起。

2. YBCO 正交相向四方相的过渡过程中, 正交相 P_1 峰向四方相 P_2 峰过渡时, 峰温发生了突变。该突变暗示 YBCO 中的正交-四方相变可能为一级相变 ($T \approx 200^\circ\text{C}$)。该结论与有关相图报道一致。

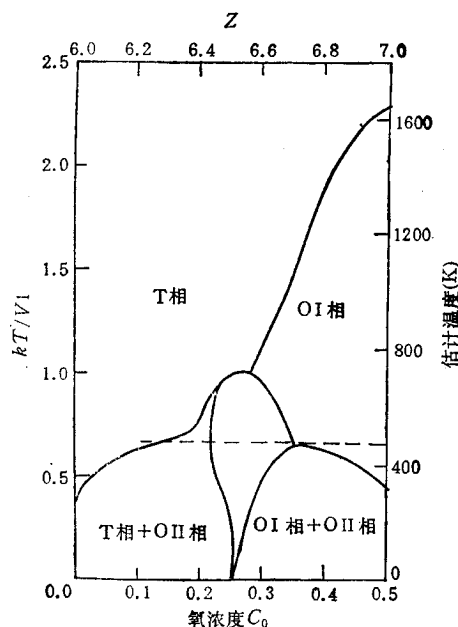


图 5 Wille 等人计算所得的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 相图 $C_0 = (Z - 6)/2$, $V1$ 为最近邻氧对之间的作用能, 引自文献[15]

部分工作在中国科学院合肥固体物理研究所内耗与固体缺陷联合开放研究实验室完成,在此致谢.

- [1] R. J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S. M. Zahurak and D. Werder, *Phys. Rev. B* **36** (1987), 5719.
- [2] J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D. G. Hinks, L.S. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Rietman, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang and M.S. Kleevis, *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 3608.
- [3] L.R. Testardi, W.G. Moulton, H. Mathias, H.K. Ng and C.M. Rey, R. J. Kennedy, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 8816.
- [4] Y. Hariharam, A. Bharati, M. D. Janewadkar, D. Vasnmathi, V. S. Sastry and T. S. Radhakrishnaman, *Physica*, **C162—164** (1988), 887.
- [5] L.Rebelsky, J.M. Tranquada, G. Shirane, Y. Nakazawa and M. Ishikawa, *Physica*, **C160** (1989), 190.
- [6] T.G. Chen, J.H. Zhang, J. Huang, M.J. Yang, Y. Chen, X.M. Xie, T. W. Li, L. M. Xie, *Chinese Phys. Lett.*, **5**(1988), 185.
- [7] J.X. Zhang, G.M. Lin, K. F. Liang, P. C. W. Fung and G. G. Siu, *J. Phys.: Condens. Mater.*, **1**(1989), 6939.
- [8] L.X. Zhang, G.M. Lin, W.G. Zeng, K.F. Liang, Z.C. Lin, G.G. Siu, M.J. Stokes and P. C. W. Fung, *Supercond. Sci. Technol.*, **3**(1990), 113;163.
- [9] J.R. Cost J.T. Stanley, *J. Mater. Res.*, **6**(1991), 232.
- [10] X.M. Xie, T.G. Chen, Z.L. Wu, *Phys. Rev.*, **B40** (1989), 4949.
- [11] 谢晓明, 博士论文(中国科学院上海冶金研究所, 1989).
- [12] B.W. Veal, A.P. Paulikas, Hoydoo You, Hao Shi, Y. Fang, J.W. Downey, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 6305.
- [13] A.S. Nowick and B.S. Berry. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (Academic Press, New York and London, 1972).
- [14] T.S. Shi Y.G.Zhao, P.X.Cai, H.F. Gu and L.M. Xie, *Phys. Stat Sol.(b)*, **148**(1988), 715.
- [15] L.T. Wille, A. Berera and D. de Fontaine, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 1065.

ON THE ORDER OF THE ORTHORHOMBIC-TETRAGONAL PHASE TRANSITION IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

XIE XIAO-MING CHEN TING-GUO

Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050

(Received 15 October 1991)

ABSTRACT

Two low frequency internal friction peaks, one induced by oxygen jumping in the Cu(1)-O basal planes in the orthorhombic phase and the other in the tetragonal phase, were systematically studied. The order of orthorhombic-tetragonal phase transition was analysed based upon the internal friction data. It was inferred that the transition, generally considered as second order, may actually be first order, at least near 200°C.

PACC: 6240; 6470; 7470V