

## HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub> 高温超导体的简易合成方法<sup>\*</sup>

杜仲廉 罗愈业 黎启业 陆 勇

(中山大学物理学系, 广州 510275)

**摘 要** 本文报导了常压下 HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub> 高温超导体的合成方法, X 光的测量结果表明超导样品的质量好, 几乎不含其它杂相, 超导转变温度为 91.5K, 零电阻温度为 83K.

**关键词** 超导电性, 高温超导体, Hg 系

**分类号** TM26

高温超导体被发现以来<sup>[1]</sup>, 人们大量的工作一直在寻找新的高温超导体系, 经过几年的努力, 几个新的高温超导家族如 YBCO, BiSrCuO, TlBaCaCuO 等不断出现, 超导转变温度也不断被刷新. 最近, Putitin 等人首次用石英管封接的办法合成了 HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub> 高温超导体<sup>[2]</sup>, 随后 Hg 系的 1212 相及 1223 相也成功地被合成<sup>[3]</sup>, 其  $T_c$  可达 135K, 去年底美国休斯敦大学 C. W. Chu 博士领导的小组已通过加压的办法使 Hg 系的  $T_c$  提高到 164K<sup>[4]</sup>. 目前为止, Hg 系的超导转变温度超过了以往所有的高温超导系统, 同时有迹象表明其  $T_c$  有可能向室温扩展, 因而 Hg 系的研究引起了人们的极大兴趣.

但是, 由于 Hg 系的超导相形成温度一般超过 650 C, 直至 850 C, 而合成材料中的氧化汞, 在 500 C 左右即大量分解成氧气及金属 Hg, 使其在大气压中合成十分困难. 以往 Hg 系高温超导相合成的方法其中之一是用石英管密封<sup>[2]</sup>, 然后外加不锈钢套保护以防爆炸等意外, 另一方法是用特殊的高温高压合成办法以合成出质量较好的高温超导体. 总的来说, 由于 HgO 的化学不稳定性及其在高温下迅速分解, 使得 Hg 系高温超导相的形成十分困难, 而且实验难以重复, 合成周期较长, 意外常有发生.

最近我们参照张永健等<sup>[4]</sup>的实验成功地合成了 Hg 系 1201 高温超导相, 其  $T_c$  为 91.5K, X 光结果显示样品含有非常高的超导相含量, 在测量灵敏度内未发现有明显的杂相存在.

### 1 实验过程

样品的制备采用固相反应法, 类似于文献[4], 用分析纯黄色或红色 HgO、无水 BaO 及 CuO, 按 121 比例(适当增加 HgO, 以弥补 HgO 分解损失部分)称重并混合研磨. 在

收稿日期: 1994-07-13

<sup>\*</sup> 国家教委高等学校博士点专项基金资助项目

<sup>①</sup> 据美国时代周刊 1993 年 10 月 18 日报导及私人通信获得的消息

实验的过程中应特别注意的是原粉的除水工作,  $\text{BaO}$  要长期保存在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  左右的烘箱或炉子中以除去水份. 混合的粉料放在有吸水剂(如沸石分子筛)的手套箱中充分研磨, 然后迅速在约  $300\text{ mPa}$  的压力下压成  $0.5\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  的长片, 再将这片状样品放在一端密封的石英管中加热到  $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ , 抽空除水约  $20\text{ h}$ . 然后把放有样品的石英管放入预热至  $700\text{ }^\circ\text{C}$  左右的管式炉中, 约  $30\text{ min}$  后取出, 并使其迅速冷却到室温. 放有样品的石英管开放的另一端用塑料管把废气排放到室外安全的地方. 在烧结过程中可以看到石英管的冷端会凝结有珠状水份及水银. 样品烧结成功与否与除水工艺密切相关.

物相分析用日本理学 D/MAX-3AX 射线衍射仪, 温度测量用校正过的实验室用铂电阻温度计.

## 2 结果与讨论

图 1 所示的是常压下烧结的长条状高温超导样品  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_x$  的 X 射线衍射图. 从其图样的形状来看, 样品的成形较好, 各特征峰强度高且窄, 说明晶粒较大、高温相较纯; 少量的杂相与本底强度差不多, 说明本方法合成的  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_x$  样品质量较好. 主要的衍射峰都可以用四方晶格指标化, 其晶格常数为  $a=b=3.860\text{ \AA}$ ,  $c=9.490\text{ \AA}$ .

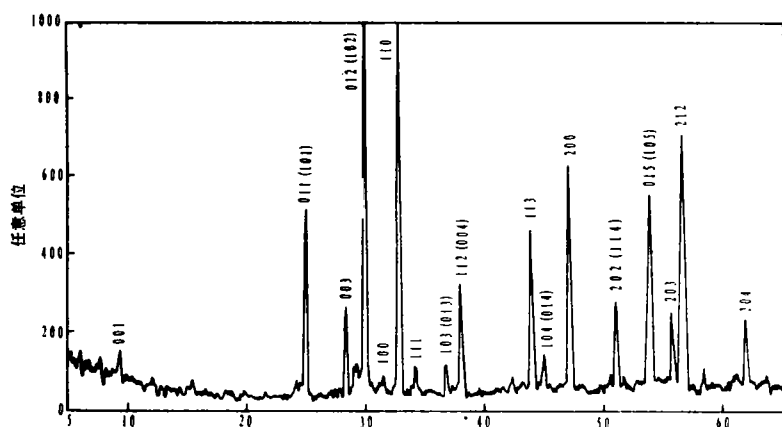


图 1 名义组分  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_x$  块状样品的 X 光衍射图  
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of sample  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_x$

图 2 是电阻温度曲线. 该曲线是第一次测量一周后再测量的结果, 两次测量的结果十分吻合, 说明样品的超导性能十分稳定. 从  $R-T$  曲线可见, 样品超导前金属性十分明显. 电阻与温度呈线性关系, 超导转变时很陡窄, 且没有呈现其他系统那种涨落现象. X 光测量结果表明样品质量比之文献 [2]、[4] 等的结果要好.

根据 Meng 的实验及结果<sup>[3]</sup>,  $\text{Hg}$  系的成相过程是通过粉料中的  $\text{HgO}$  分解后的  $\text{Hg}$  蒸汽扩散并与其它成分进行固态反应后形成. 因此, 样品需经过氧化处理而改善  $T_c$ . 我们的实验结果表明, 样品在大气压下烧结约半小时后在空气中淬火而无需氧化, 即可得到超导样品, 说明  $\text{Hg1201}$  成相过程中应存在未分解的  $\text{HgO}$ , 在固态扩散过程中即与其他成分产生化学反应而形成  $\text{Hg1201}$  相. 如果烧结时间过长, 样品中的  $\text{HgO}$  全部分解成

Hg 及 O, 而样品中又被密封在石英管中, 随着温度的缓慢下降, 则会产生如 Meng 的实验结果那样, 通过 Hg 蒸汽的扩散然后产生固态反应而形成含 Hg 的高温超导相.

在反复的实验过程中, 我们发现原料中吸附的水份会严重影响 Hg 系超导相的形成. 在烧结过程中, 在石英管的冷端内表面上会发现附有水银珠及水珠. 水银珠的出现是由于 HgO 在高温下迅速分解所致, 而水珠则是由于商品的 BaO 及 CuO 等化学药品中含有水份, 同时在研磨的过程中也会吸附一些水份. 当把压片待烧的  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_x$  放在 200~300 C 的炉中长时间抽真空去除水份后则容易烧成超导相, 如果不经这一除水工艺则难以合成高温超导相, 这一除水过程约需 20 h.

在我们的实验条件下, 最佳的烧结温度是 680~690 C, 时间是 20~30 min. 如果用红色 HgO 则温度可降低约 20 C, 同一工艺, 如果时间短或长了样品都不超导, 这一实验结果与文献 [4] 等的分析是一致的, 即时间短了超导相未形成, 烧结时间太长, 则不稳定的超导相又逆向反应而被分解破坏了.

实验结果表明, 只要掌握好除水过程, 合适的温度及烧结时间是在常压下合成质量好的 Hg 系 1201 相的, 适当的氧化过程会使其超导性能更加优良.

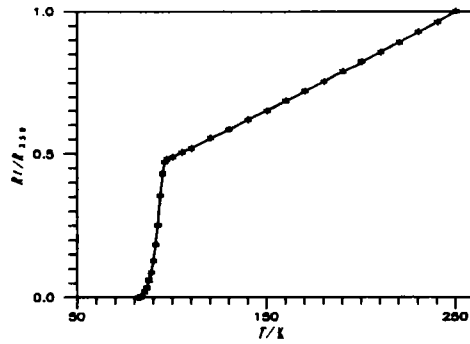


图 2 名义组分  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_x$  的  $R-T$  关系图

Fig. 2 Temperature dependence of resistance for sample  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_x$ .

### 参 考 文 献

- 1 Bednory J G, Müller K A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z Phys B*, 1986, 64: 189~193
- 2 Putilin S N, Antipov E V, Chmaissem O, et al. *Nature*, 1993, 362: 226
- 3 Meng R L, Beauvais L, Chu C W, et al. Synthesis of the high-temperature superconductors  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  and  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . *Physica C*, 1993, 216: 21~28
- 4 张永健, 阮可青, 汪成友等. 常压下 Hg 系 1201 相超导铜氧分子的合成. *低温物理学报*, 1994, 16 (3): 179~182

## A Simple Synthesis Method of High $T_c$ Superconductor $\text{HgBa}_2\text{CuO}_x$ at Normal Pressure

Du Zhonglian<sup>\*</sup> Luo Yuye Li Qiye Lu Yong

**Abstract** High temperature superconductor  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_x$  with  $T_c = 91.5\text{K}$  was synthesized by a simple method at normal pressure. X-ray pattern indicated that the sample exhibited a good quality with nearly — pure Hg-1201. The process of solid reaction is discussed.

**Keywords** superconductivity, high  $T_c$  superconductor, Hg—based

· 简 讯 ·

### 自锁模掺钛蓝宝石激光器产生 45 飞秒的稳定脉冲

中山大学激光与光谱学研究所李伟良、丘志仁、彭文基、余振新在国产化的自锁模掺钛蓝宝石激光器的研究上取得了较大进展,实现了稳定的连续工作几小时的自锁模激光运转,并且重复性好。激光器的谐振腔采用典型的“又”字型四镜腔,腔内群速度色散的补偿用两对石英棱镜实现。此激光器无需任何的附加锁模调制和起动器件,在调整好激光之后,只需快速改变一下补偿石英棱镜的插入量,然后复原,就能实现稳定的锁模运转,并自己维持。用自相关方法测得输出脉冲的时间宽度为 45fs,平均功率 70mW。光谱测量显示主光谱峰的带宽为 13.7nm,对应的脉宽与带宽乘积约为 0.288,而理论变换极限值是 0.278,表明锁模输出脉冲比较接近变换极限。

该项目受国家科委攀登计划及广东省自然科学基金资助,激光器全部用国产元件造成,其泵浦源氩离子激光器是南京电子管厂提供,掺钛蓝宝石激光棒由上海光机所提供,其他元件均由该研究所设计和自行加工。

据了解,这是迄今为止国内在相同的实验条件下所获得的最好研究成果。

(张 文)

<sup>\*</sup> Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275

