

· 研究简报 ·

(CuTe)O₃ 对 YBa₂Cu₃O_y 织构生长的影响*

何振辉 杜仲廉 陆 勇 黎启业 张进修
(中山大学物理学系)

摘 要 用熔融织构法生长 YBa₂Cu₃(CuTe)_xO_y 系列, 实验结果表明, 生长过程中 (CuTe)O₃ 的参与有助于 YBa₂Cu₃O_y 织构的形成, Te 可能具有俘获 O 的能力。

关键词 高温超导体, 织构, 元素替代

在高温超导体的研究中, 提高高温超导体的临界电流密度 J_c 是实现强电应用的前提。已有研究表明, 只有克服多晶样品中晶界间的弱连接, 才有可能提高 J_c ; 而样品的织构化是提高高温超导体临界电流密度的途径。文献报导的 J_c 已较高, 尤其是在高场下的特性 (如 $J_c(77\text{K}, 1\text{T}) = 4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^4 \text{A/cm}^2$) 已初步满足某些实用要求^[1,2]。这种工艺的弱点之一是生长工艺复杂、周期长, 要求严格等, 因而妨碍其实用化。

文献[3]曾报导用一般的固相反应法合成含 Te 化合物的 YBCO, 发现 J_c 的增加是改善晶界的弱连接所致, 这种样品有较高的致密度, 且其电性质对水不敏感, 与织构样品相似。本文探讨含 Te 化合物的 Y-Ba-Cu-O 的织构生长工艺及其样品的结构和性能, 使 YBa₂Cu₃O_y 的织构形成工艺简化。

1 样品制备

以分析纯 Y₂O₃, BaCO₃, CuO, 和 TeO₂ 粉末为原料, 首先分别合成以下两种粉末: ① YBa₂Cu₃O_{7- δ} , ② CuTeO₃^[3], 然后把这两种粉末按所需比例混合成 YBa₂Cu₃(CuTe)_xO_y 粉末 (其中 $x = 0.0, 0.05, 0.1$), 对混合物研磨均匀, 压成约 $40 \times 5 \times 2 \text{mm}^3$ 的长条, 在 O₂ 气氛下, 950℃ 左右烧结 12h。

织构生长与熔融结构法相似, 把样品置于 1100℃ 的管式炉内烧 1~3h, 然后放置在温度梯度为 6℃/cm 到 20℃/cm 的温区内, 从约 980℃ 始以 5℃/h 的速率降温至 950℃, 再以 11℃/h 的速率降至约 930℃, 然后随炉冷却至室温, 整个过程都在 O₂ 气氛下进行, 炉温及其变化通过国产 DWT-702 控温仪分别自动、手动控制。

对上述原始样品 (未经任何热处理) 作以下测量: X 射线衍射用日本产理学 D/mak-III A 型 X 射线衍射仪, SEM 用日本产日立 S-520 型, 电阻-温度关系在样品表面用四引线法完成。

2 实验结果及讨论

在温度梯度约为 6℃/cm 的区间内, 样品没有出现多级衍射线, SEM 看到各种取

本文 1992 年 3 月 13 日收到

• 国家超导联合研究开发中心和中山大学科研基金资助项目

向的大晶片(图1a), 这说明在低温度梯度区间内没有形成织构。

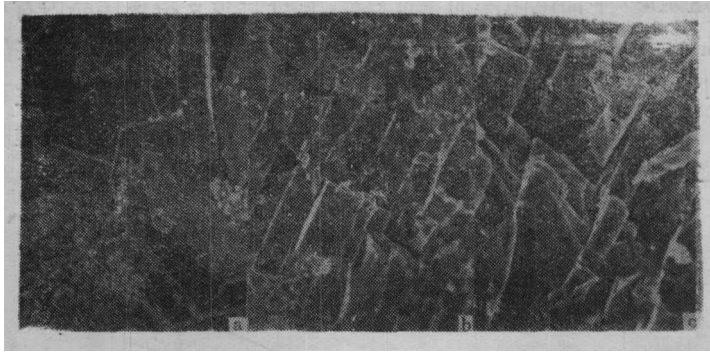


图1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3(\text{CuTe})_{0.1}\text{O}_y$ 的SEM形貌

Fig.1 The SEM micrographs of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3(\text{CuTe})_{0.1}\text{O}_y$

- a. 生长温度梯度为 $6^\circ\text{C}/\text{cm}$, b. 生长温度梯度为 $20^\circ\text{C}/\text{cm}$, 放大300倍,
c. 生长温度梯度为 $20^\circ\text{C}/\text{cm}$, 放大780倍

在温度梯度约为 $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的区间内, X射线衍射显示: $x=0$ 的样品没有多级衍射线; $x=0.05$ 的样品有不明显的(001)多级衍射线, 而 $x=0.1$ 的(001)多级衍射线则非常明显, 见图2。SEM发现, $x=0.1$ 的样品在接近表面的截面处存在明显的层状结晶微结构(见图1b,c)表明此区域内晶粒取向生长, 在远离样品表面($d>0.5\text{mm}$)及底面, 却很难找到这么明显的层状结晶, 但其微结构仍有别于粒状的烧结体样品。这说明织构更易于在表面生成。此外, SEM还发现样品内部存在不少微裂痕。

对在温度梯度为 $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ 下生长出来的原始样品(未经过任何热处理)作电阻测量。表面的室温电阻从几欧姆到几十欧姆, 底面则近乎绝缘体, 打磨表面后, 电阻一般为几百欧姆。室温电阻的大小在一定程度上可以反映出样品氧含量的高低, $R(T)$ 曲线的测量结果见图3, $x=0$ 的样品为弱金属性, 在 77K 以上的温区不超导; $x=0.05$ 的样品与多晶烧结样品的相似, 即在超导转变之前的几十

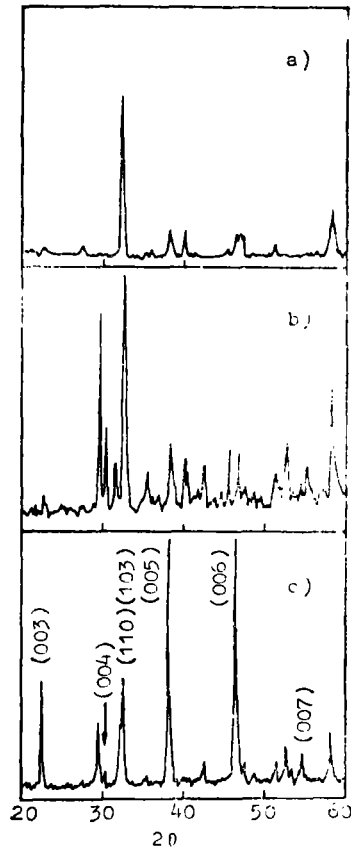


图2 样品表面的X射线衍射图

Fig.2 The X ray diffraction patterns of the samples' surface

- a. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, b. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3(\text{CuTe})_{0.05}\text{O}_y$,
c. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3(\text{CuTe})_{0.1}\text{O}_y$

K开始偏离线性 $R(T)$ 关系, $T_{c0} = 88\text{K}$; $x = 0.1$ 的样品在超导转变前一直保持着很好的线性 $R(T)$ 关系, 这是 a - b 平面电阻率的特征⁽⁴⁾。它进一步支持该样品内有取向织构的结论, 该样品 $T_{c\text{mid}} = 90\text{K}$, 但一台阶状的“转变脚”使 $T_{c0} = 86\text{K}$, 若降低测量电流, 则此转变脚会变小(在测量精度范围内消失)。这进一步说明超导仅发生在样品表面的一薄层内。此外, 微裂痕的存在亦可以是转变脚出现的原因之一。可以推断, 在消除样品内部的微裂痕之前, 输运临界电流密度 J_{CT} 不会较高。

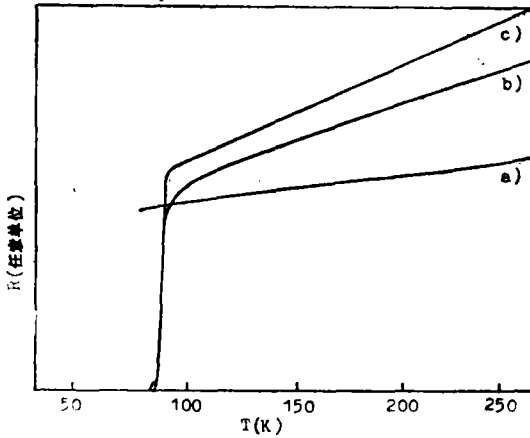


图3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3(\text{CuTe})_x\text{O}_y$ 的电阻-温度关系

Fig.3 The resistance-temperature relationship of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3(\text{CuTe})_x\text{O}_y$

从以上结果可以看到, 一定量的含Te化合物的参与是有助于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的织构形成, 其原因可能有各种, 其中之一是在熔融区有助于 Y_2BaCuO_6 (211相)的形成和细化, 而211相对织构的形成很重要⁽²⁾。这一观点有待证实, 另一种原因是, 在我们的缓慢降温区内, 含Te化合物有助于123相的生长。

本工艺的另一特点是含Te化合物的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 不需经过后处理即可在液氮点以上温区超导。我们在用固相反应法合成的多晶样品上也有相同的发现。纯123相不具备这种性质, 且其织构样品往往还要退火数天才能超导。这里的关键是氧含量, 纯 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 在其成相区内是四方相, 此相失去Cu-O链上的O, 是绝缘相。因而, 123相在成相以后常常需要在低温区(450℃), 通氧气氛下退火。从价态及其对应的离子半径判断, Te离子为+4价, 在本文的成份范围内, 它所起的作用与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$ 中的 Sn^{4+} 相似⁽⁶⁾, 它最可能取代Cu-O链上的Cu位, 由于其价态比 Cu^{2+} 高, 出于电荷平衡的需要, 它可以在周围俘获更多的 O^{2-} 离子, 这样, 在123相的成相温区内, Cu-O链上的O不那么容易失去, 这一分析还有待实验进一步证实。

与其他研究比较, 我们的试样做得过厚、过大, 但工艺却较简单。结果表明, 含Te化合物 $(\text{CuTe})\text{O}_3$ 的参与很可能简化 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 织构样品的生产工艺。

参 考 文 献

- 1 Liu X H, Liu F S, Mou H L *et al.* Chinese Phys Lett, 1991, 8(Supplement):19
- 2 Yang Jianchao, Tang Xiande, Xiong Shougao. Chinese Phys Lett, 1991, 8 (Supplement):23
- 3 曾文光, 林长净, 冯晋云. 中山大学学报(自然科学版), 1991, 30(2):153
- 4 Stormer H L, Levi A F G, Balwin K W *et al.* Phys Rev, 1988, B38:2472
- 5 He Zhenhui, Zhang Han, Xia Jianshong *et al.* Physica, 1990, C165:166

The Effects of $(\text{CuTe})\text{O}_3$ on Texture Processing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

He Zhenhui* Du Zhonglian Lu Yong Li Qiye Zhang Jinxiu

Abstract Series of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3(\text{CuTe})_x\text{O}_y$ (Where $x=0, 0.05, 0.1$) samples are grown with the technique of partial melting process. The measurements of the X-ray multidiffraction lines of (001), the crystalline layers microstructure detected by SEM, and the linear relationship between resistance and temperature in the normal state are carried out. The results indicates that the addition of $(\text{CuTe})\text{O}_3$ contributes to the formation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ textures. The T_c values of the as-prepared samples (without any heat treatment performed) show that Te may trap oxygen around, which probably simplifies the texture processing.

Keywords high T_c superconductor, texture, element substitution

* Department of Physics, Zhongshan University