

· 研究简报 ·

## 88~623K区间Bi型超导块相变行为的研究\*

曾文光 杜仲廉

冯戡云

肖季驹

(中山大学物理学系) (香港大学物理系) (香港城市理工学院应用物理系)

### 摘 要

用测量内耗和膨胀曲线的方法,研究了不同烧结和热处理的BiSrCaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>试样在88~623K区间的弛豫和相变行为。讨论了这些行为与烧结工艺、热循环和有序化扩散以及零电阻温度的关系。

**关键词** 铋型超导体, 相变, 有序化, 内耗, 热处理

BSCCO高T<sub>c</sub>超导体由于不含稀土钇而引起人们的广泛关注,其晶体结构以及位错、堆垛层错、孪晶、畴界等缺陷都已被观察和研究<sup>[1]</sup>。实验结果已经证明这是一种多相陶瓷材料,仅超导相就有120K、80K和60K 3个<sup>[2]</sup>。由于这种材料的复杂性,我们在较宽的温度范围内连续测定了它的内耗(Q<sup>-1</sup>)温度(T)曲线,辅以膨胀测量方法,以便进行讨论。

### 1 试样及试验过程

化学纯Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>和CuO粉末按BiSrCaCu<sub>2</sub>名义成分配料,经充分研磨混合后在150MPa压力下压成尺寸为1.5×6.0×60mm<sup>3</sup>长条形样品3支。经1083K电阻炉烧结3小时后空冷(下称原始试样)。从室温至77K用4端电位法(恒流电流1mA,记录仪灵敏度5μV/cm,下同)测试电阻(R)温度(T)曲线,结果表明,随温度下降,电阻减少,但直至77K仍无偏离线性迹像。然后对这3个试样进行了不同的后续处理及测试。具体流程如下:

试样No.1:将原始试样再在1093K保温8小时,空冷处理,然后用4端电位法测定其R-T曲线。

试样No.2:用砂纸将原始试样磨制成尺寸为1.0×5.5×55mm<sup>3</sup>的内耗试样,在强迫振动的自动倒摆上进行内耗(Q<sup>-1</sup>)-T关系测定,整个测试过程由计算机控制,给定的条件是:应变振幅5×10<sup>-6</sup>,阶梯升温,温度间隔为6K,最高测量温度623K,频率范围为0.1~5Hz。再经室温时效7天后,用同样方法和条件测量Q<sup>-1</sup>-T关系。然后,用4端电位法测定R-T曲线。

试样No.3:原始试样再经1143K保温6小时空冷处理后(已有约1/8体积熔化粘于垫

本文1988年10月10日收到

• 国家超导研究中心和广东省科委资助项目。参加本文工作的还有张进修、林光明、梁凯峰、林志成

片上), 磨制成 $1.0 \times 5.5 \times 55 \text{mm}^3$ 内耗试样, 用试样 No.2 相同的方法测定  $Q^{-1}-T$  曲线.

### 2 结果和讨论

**2.1 处理工艺对  $T_{CO}$  的影响** 由图 1 可见, 已部分熔化的试样 No.3 仍然有  $T_{CO}$  为 79K 的超导电性, 保持原名义成分并经 1093K 8 小时烧结和空冷处理的试样 No.1, 其  $T_{CO} = 81\text{K}$ . 因此, 只要成分大体上为 1112 的比例, 经 1093K 以上足够长时间的烧结后空冷, 总可得到  $T_{CO}$  高于 77K 的 BSCCO 超导块. 另外, 未经充分烧结的原始试样在 77K 以上无电阻突变迹象, 但经最高温度为 623K 的 2 次热循环后, 在 80K 处出现电阻突降 (如图 1 b). 由于空冷淬火工艺必然使试样保留许多缺陷, 适当的低温热循环或时效将有利于烧成结构中的原子有序化扩散和结构稳定化. 这表明, 恰当的成分、温度和烧结时间是为了得到所需的超导相, 淬火是为使这个相保留到室温以下, 低温热循环则是使组织结构有序化和稳定化, 因此有利于超导相在比 77K 稍高的温度下连通而提高  $T_{CO}$ .

**2.2 相变峰及峰温范围** 图 2 给出的试样 No.3 的内耗不高, 形状亦较简单, 较明显的是 398K 和 563K 处出现的两个小内耗峰, 峰温基本不随频率变化, 峰高随频率增加而

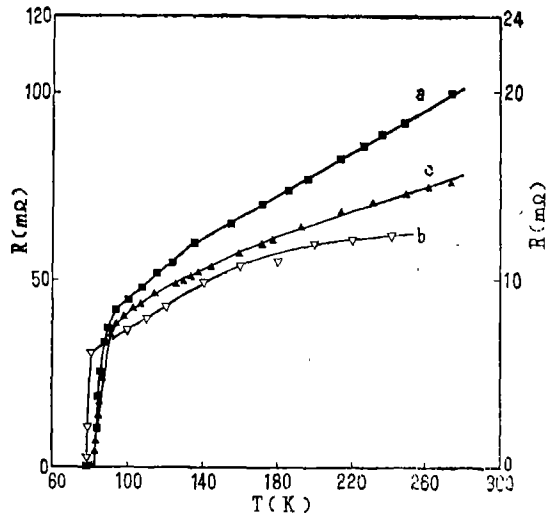


图 1 R-T 曲线. a. 试样 1, 纵座标满档  $24 \text{m}\Omega$ ; b. 试样 2, c. 试样 3, 纵座标满档均为  $120 \text{m}\Omega$

Fig.1 R-T graphs. a. Sample 1, full scale of ordinate is  $24 \text{m}\Omega$ ; b. Sample 2, c. Sample 3, full scale is  $120 \text{m}\Omega$

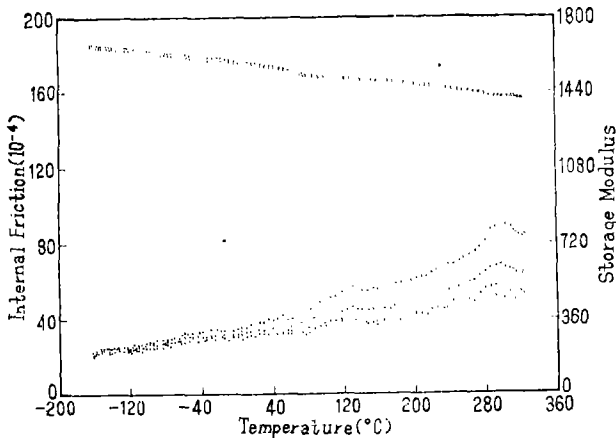


图 2 试样 3 的  $Q^{-1}-T$  曲线. 由下往上所用频率依次为 5.00, 1.357, 0.368, 0.099Hz

Fig.2  $Q^{-1}-T$  graphs of Sample 3. Frequencies used are 5.00, 1.357, 0.368, 0.099Hz respectively from bottom to top

降低, 相应地在膨胀曲线上(图 3), 曲线 b 于 413K 和 553K 有转折, 因此, 这两个峰对应于某种类相变。已有报道表明, BSCCO 高  $T_c$  超导陶瓷是平均结构为正交结构的多相材料<sup>[1]</sup>。试样 No.3 的内耗和膨胀结果指出, 在此温度区间至少有两个相变发生, 相变温度在 400K 和 560K 附近。进一步的研究有可能揭示这两个相变的机制。图 4 和图 5 呈现比较复杂内耗现象。对照图 3 的膨胀曲线(a), 它在 378K, 438K 和 533K 都有转折, 可以推测图 4 和图 5 的  $Q^{-1}$ -T 曲线中, 都叠加有在上述 3 个温度附近的相变内耗, 进一步的测量有可能将这 3 个相变内耗峰区分开来以便使内耗曲线简化。显然, 由于试样 No.2 的烧结时间短, 固相反应不充分, 杂相以及各种缺陷较多, 它比试样 No.3 多一个相变峰, 且内耗现象较复杂。

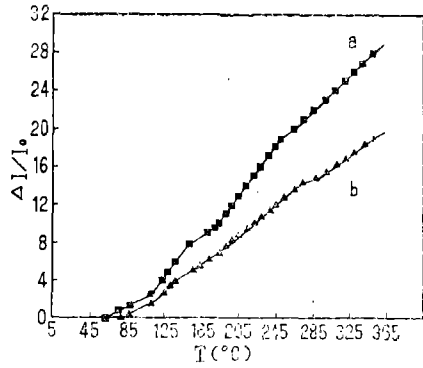


图 3  $\Delta l/l_0$ -T 关系。a. 试样 2 第二循环后测得; b. 试样 3 第一循环后测得

Fig.3  $\Delta l/l_0$ -T graphs.  
a. sample 2, after the second thermal cycle;  
b. Sample 3, after the first thermal cycle

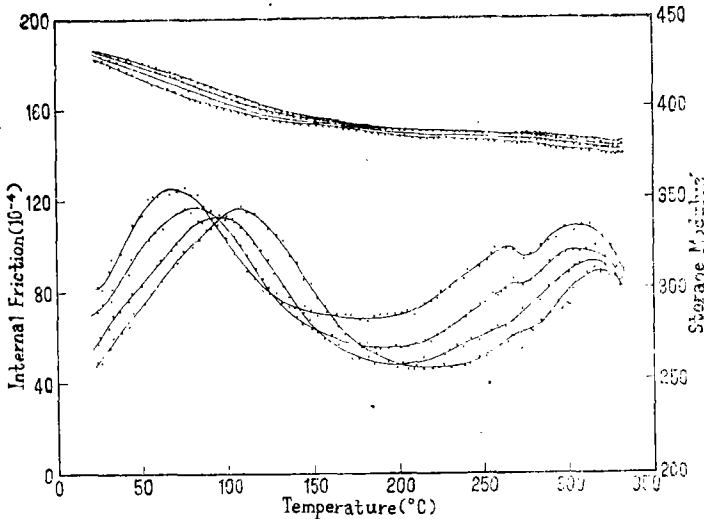


图 4 试样 1 的  $Q^{-1}$ -T 曲线。所用频率与图 2 同

Fig.4  $Q^{-1}$ -T graphs of sample 1. Frequencies used are the same as in that of Fig.2

2.3 323~373K 温区的内耗峰是一个涉及有序化扩散过程的弛豫峰 由图 4, 5 可见, 除了在 378K 附近因叠加了一个相变峰外, 在 323~373K 温区的内耗现象是一个与热激活有关的弛豫型内耗峰, 根据弛豫型内耗理论<sup>[3]</sup>: 弛豫时间  $\tau = \tau_0 \exp(H/kT)$ ,  $H$  是过程激活能,  $k$  是玻尔兹曼常数, 内耗峰出现于  $\omega\tau = 1$  的温度( $\omega$  是圆频率),  $Q^{-1} = \Delta/2$ ,  $\Delta$  是弛豫强度, 而当引起弛豫的点缺陷间存在交互作用时,  $\Delta$  的倒数正比于  $(T -$

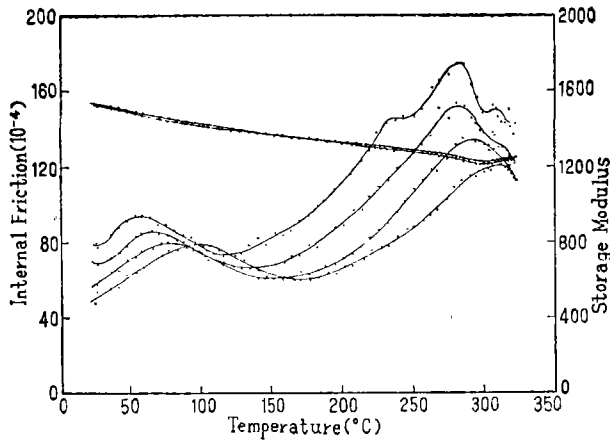


图5 试样2的 $Q^{-1}$ -T曲线, 所用频率与图2同

Fig.5  $Q^{-1}$ -T graphs of sample 2. Frequencies used are the same as in that of Fig.2

$T'_c$ ), 此处  $T'_c$  是自发有序温度,  $RT'_c$  是使点缺陷自动呈现某种有序状态的 交互作用能。据此理论, 取头 3 个峰来计算(取 4 个峰计算  $\tau_0$  和  $H$  也一样, 但  $\Delta$  因叠加了相变峰无法计算), 有关参量值是: 第一次热循环的  $H = 1.11\text{eV}$ ,  $T'_c = 124\text{K}$  (见图 6, 由  $\Delta^{-1}$ -T 关系外推至  $\Delta^{-1} = 0$ ); 第二次热循环时的  $H = 1.16\text{eV}$ ,  $T'_c = 209\text{K}$ 。比较这两次循环的  $H$ ,  $\Delta$ ,  $Q^{-1}$  与频率等关系可见,  $H$  随循环而略增,  $\Delta$  下降;

自发有序温度  $T'_c$  上升。这表明循环促进了有序化。因此, 这是一个涉及有序化扩散过程的弛豫峰, 其机制可能是试样中的诸成分在已烧成结构中排成有序化的层状结构。

可以认为, 热循环促进了结构有序化, 因而导致于 80K 处 R-T 曲线突变的出现。而具有  $T_c^0 = 79\text{K}$  的试样 No.3 由于已完成了有序化过程, 这个低温峰基本消失 (图 2)。

在 YBCO 中有  $T'_c$  高,  $T_{co}$  高的规律<sup>[4]</sup>, 本文的 BSCCO 也有类似结果, 进一步研究这个低温峰的特征对如何提高  $T_{co}$  是有意义的。

2.4 高温峰的特点 图 4, 5 中 560K 附近的内耗峰比较复杂。但当频率较低时, 温峰基本不随频率而变, 当频率增大时, 低频内耗峰峰温有所移动, 高频  $Q^{-1}$  峰则基本没有移动, 而图 2 中相应内耗峰的峰温则基本无频率效应, 这一特点可以用有序化的

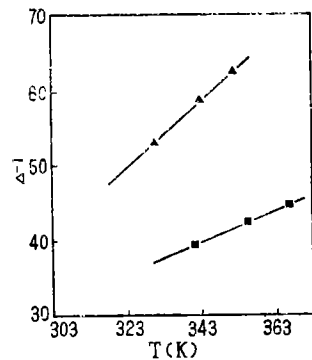


图6  $\Delta^{-1}$ -T 关系。□ 对应于试样 1 第一次循环,  $\Delta$  对应于试样 2 第二次循环

Fig.6  $\Delta^{-1}$ -T graphs.

- , Sample 1, the first thermal cycle;
- $\Delta$ , Sample 2, the second thermal cycle

扩散来解释: 频率低(峰温度为560K左右), 有序化的扩散速度赶得上界面运动, 表现出相变峰的特征, 峰温不随频率而移动; 频率高, 原子扩散跟不上相界的运动而只能来回跳动, 因而表现出某些弛豫特征, 峰温随频率升高而移向高温。对于有足够烧结温度及保温时间的试样No.3由于其结构已有序化, 因此只有相变峰。另外, 高温峰比低温峰要高的图5的超导性能比较好, 表明高温峰是一个在已经有序化或大部分有序化才出现的过程, 高温峰的高度与低温峰高度之比愈大, 对超导愈有利。

### 3 结 论

88~623K温区的BSCCO超导块至少在400K和560K附近有类相变发生; 未经充分烧结的试样在323~373K温区所呈现的内耗现象是涉及结构有序化过程的弛豫型内耗, 由此估算的 $T_c'$ 愈高, 出现超导转变的温度也愈高。有序化内耗峰消失或其高度低于500K附近的相变内耗峰时, BSCCO在77K以上出现超导转变, 不高于623K的热循环有利于有序化扩散, 有利于80K超导相的连通。

### 参 考 文 献

- [1] Veblen D R et al., *Nature*, 332(1988), 24, 332
- [2] 陈立泉等, 高温超导体, 全国超导学术会议论文集, 宝鸡稀有金属加工研究所, 1988, 2, 430
- [3] Nowick A S et al., *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic, 1972
- [4] 张进修等, 高温超导体, 全国超导学术会议论文集, 宝鸡稀有金属加工研究所, 1988, 1, 230

## A Study of Internal Friction and Phase Transition Characteristics in the Range of 88~623K for BSCCO Superconductor

Zeng Wengguang\* Peter C.W.Fung Siu Gueigu Du Zhonlain

### Abstract

The behaviors of internal friction and phase transition in the range of 88~623K for BSCCO superconductor are studied by means of determining the curves of internal friction-temperature and the curves of expansion-temperature coefficient. The behaviors in relation to the treatment history for the samples as well as to the temperature of zero resistance are discussed.

**Keywords** Bi-type superconductor, phase transition, ordering, internal friction, heat-treatment

\*Department of Physics, Zhongshan University