

· 研究简报 ·

 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ 在烧结过程中的四方→正交转变与超导电性林光明 张进修 黄清珠*
(物理学系) (测试中心)

摘 要

利用高温X射线原位测定法直接测定配比为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ 的物料在升温、保温和降温的烧结过程中超导相结构的形成, 四方→正交转变及其对烧结产物超导性能的影响。实验表明在升温到 880°C 时首先形成过渡的立方结构相, 然后发展为层状四方钙钛矿结构。随着高温保持时间的延长, 四方结构向正交结构转变。在降温至 600°C 附近, 还发生第二次四方→正交转变。上述二次四方正交转变均对超导性能产生影响。

关键词 铜钙钛矿, 高 T_c 超导体, X 射线衍射, 四方正交转变。

在 $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ 系中 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ 是该系中重要的超导相, 通常认为它具有正交钙钛矿结构。Li Guoxun⁽¹⁾ 认为烧结升温至 750°C 时已形成 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ 相, 但 Zhang Fuzhong 等⁽²⁾ 认为该相形成温度应在 880°C 以上, 但他们均未给出详细的实验结果。此外, 一些研究工作认为高温烧结后冷却至 700°C 附近, 由于氧原子有序化导致产生结构的四方→正交的转变, 该转变对超导性能有重要的影响^(3,4), 但亦未见有关于这种转变的详细实验结果。本文报道用高温X射线原位测定法直接观察整个烧结过程结构形成与四方→正交转变过程, 并讨论这些相变对最终烧结产物超导性能的影响。

1 实验方法

实验用混合氧化物粉末用纯度为99.99%的 Y_2O_3 , 99.9%的 BaCO_3 和99.5% CuO 粉按一定的配比制成混合酸溶液后分解沉淀制成, 并于 800°C 煅烧1小时。煅烧后的混合氧化物粉末被压成 $\phi 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ 小片供实验使用。

为研究烧结时固相反应和超导相的形成过程, 采用了 DTA 和高温 X射线原位测试方法。DTA 是在 PE 公司的 DTA—170 型差热仪上进行。高温 X射线测试是在理学 D/MAX—ⅢA 衍射仪及其高温附件上进行。测试时升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{分}$, 降温速率在 500°C 前约 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 。也采用加热到一定温度后急冷固定高温结构, 然后在标准

本文于1987年12月收到

* 罗裕基、肖海青、杜仲廉、戚廉参加部分实验工作

试样台上测试的方法。此外还用S—520 扫描电镜及其附件 EDAX—9100 能谱仪进行形貌观察和成分分析。

超导性能的测定采用通常的直流四端点法,用压钢和焊接方法引出电极^[6]。

2 实验结果与讨论

图1是YBa₂Cu₃O_{9-x}物料的DTA测量结果。它表明在升温中在805°C, 935°C和960°C附近出现了吸热峰。高温X射线衍射表明,它们分别相应于BaCO₃结构变化和YBa₂Cu₃O_{9-x}立方结构、四方钙钛矿结构的形成等过程。

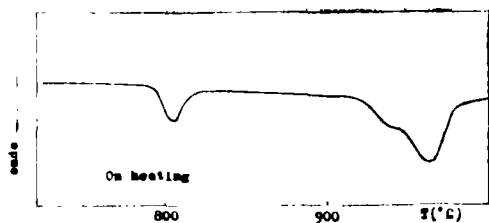


图1 YBa₂Cu₃O_{9-x} 物料升温时的DTA图

Fig.1 DTA Graph for YBa₂Cu₃O_{9-x} on heating

图2是YBa₂Cu₃O_{9-x}试样加热至750°C, 880°C立即急冷后的X线衍射

花样(CuK_α辐射,下同)。图3为试样在加热、保温和冷却过程中(013)(103)(110)晶面衍射线连续变化的高温X射线原位测试结果。由图2可见,750°C急冷后的衍射花样(与高温衍射结果相同)仍然是原始物料CuO, BaCO₃和Y₂O₃的混合衍射花样;880°C急冷后在混合物衍射花样上出现了新的衍射线组,经鉴别属于晶格常数 $a = 3.875 \text{ \AA}$ 的立方结构衍射线,表明这时形成了新的立方有序结构,但这种结构是过渡性的。由图3可见,随着温度继续上升至960°C附近,该立方结构的(110)线开始分裂为(103)(110),表明此时发展为四方结构。随着高温保持时间延长,两晶面衍射相对强度发生变化,相应于结构的四方→正交转变。在降温阶段的初期,四方相的相对量

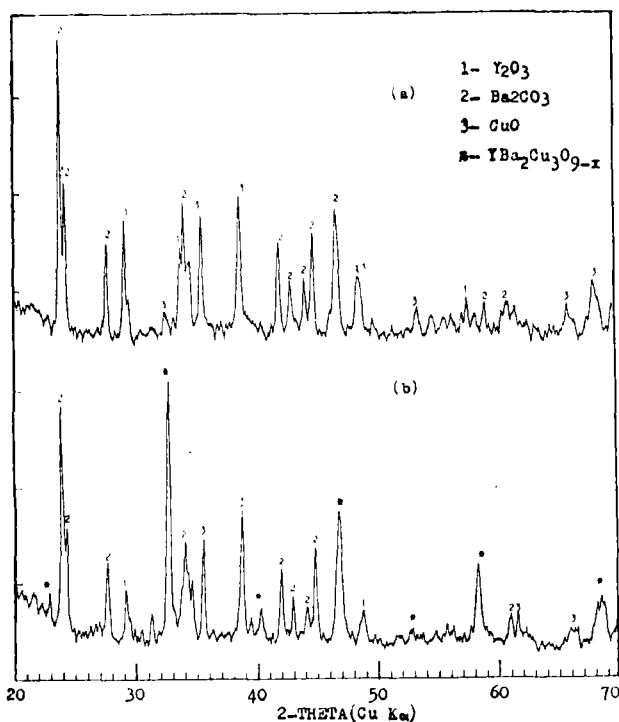


图2 升温时过渡立方相的形成

(a) 750°C 急冷

(b) 880°C 急冷

Fig.2 Formation of cube structure during sintering on heating
(a) 750°C A.C.
(b) 880°C A.C.

参 考 文 献

- [1] Li Guoxun et al., *Proce. of the Beijing international workshop on high T_c Superconductivity*, 29 June—1 July (1987).
[2] Zhang Fuzhong et al., *ibid.*
[3] Tang Youqi et al., *ibid.*
[4] E.M.Engler et al., *ibid.*
[5] 张进修等, 中山大学学报(自然科学版), 1987, 3, 99.

Tetragonal to Orthorhombic Transition During Synthesis and Superconductivity in YBa₂Cu₃O_{9-x}

Lin Guangming Huang Qingzhu Zhang Jinxiu

Abstract

The transformation processes during synthesis have been studied with in situ high temperature X-ray diffraction for YBa₂/Cu₃/O_{9-x}/oxide. Formation of superconducting phase with high zero-resistance temperature above 90K is developed from a series of transformation. On heating, a transitive cubic phase appears at 880°C at first. It then transforms into tetragonal until 900°C. As extension of holding time at 960°C, tetragonal structure transforms into orthorhombic gradually. On cooling, a second orthorhombic transition occurs at 600°C. Zero-resistance superconductivity temperature T_c increases from 77.0 K to 91 K as holding time at 960°C extends from 2 hr. to 6 hr. followed by cooling at same condition. It shows that, superconductivity has been affected by two kinds of orthorhombic transition occurred at high temperature and during cooling stage respectively.

Keywords cuprates, high T_c superconductor, X-ray diffraction, tetragonal to orthorhombic transition