

# 快速冷却法制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系超导性质研究

薛运才, 王星辰, 郭永胜, 尹帅, 韩超杰

(郑州轻工业学院 技术物理系, 河南 郑州 450002)

**摘要:**为了探讨冷却速率对高温超导材料  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  的超导电性的影响,采用固相反应法和快速冷却法制备系列样品  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .  $R-T$  测试结果表明,随着退火速度的加快,样品的零电阻温度  $T_0$  逐渐降低,超导电性逐渐减弱,转变宽度  $\Delta T_c$  逐渐变宽,样品的超导品质逐渐变差;当急速退火时,样品完全失去超导电性. 这证明:冷却速率对超导电性有较大的影响.

**关键词:**固相反应法;快速冷却;超导电性; $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

中图分类号:TM26;O572.11

文献标志码:A

## Property research on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor system prepared by rapid cooling

XUE Yun-cai, WANG Xing-chen, GUO Yong-sheng, YIN Shuai, HAN Chao-jie

(Dept. of Tech. and Physics, Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** To understand the cooling rate effect on superconductivity of high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , solid-state reaction and rapid cooling method are used to prepare  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sample. The  $R-T$  tests showed that with the acceleration of annealing, the zero resistance temperature  $T_0$  of samples decreases, superconductivity becomes weakened, transition width  $\Delta T_c$  becomes wider, superconducting quality becomes worse. When the rapid annealing degrees, sample losses superconductivity. Cooling rate has an important impact on superconductivity.

**Key words:** solid state reaction method; rapid cooling; superconductivity;  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

## 0 引言

高温超导材料的研究一直是国家优先资助的领域之一. 金属氧化物超导体的典型代表  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) 是复杂的凝聚态体系. 该体系是具有正交结构的缺陷钙钛矿陶瓷, 超导转变温度为 90 K 左右<sup>[1]</sup>, 具有完整的  $\text{CuO}_2$  面和  $\text{Cu}-\text{O}$  链

结构, 因而成为高温超导体的典型代表和理想的研究对象<sup>[2-7]</sup>. YBCO 的制备常采用固相反应法, 在空气或氧气气氛中缓慢退火, 目的是提高样品中的氧含量. 但在空气或氧气气氛中快速退火的制备方法还鲜见报道. 为研究退火速度对体系超导电性的影响, 本文拟采用快速冷却法制备  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  系列样品, 采用标准的四引线方法测量其电阻特性的变

收稿日期:2011-09-02

基金项目:国家自然科学基金项目(10875107)

作者简介:薛运才(1964—)男,河南省修武县人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为低温及超导材料.

化,以期为进一步理解制备方法对该体系的晶体结构和超导电性的影响提供实验证据.

### 1 实验

按普通的固相反应法制备  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , 采用上海实验电炉厂的 SK2—6—12 箱式电阻炉进行烧结. 将原料  $Y_2O_3$  ( 国药集团化学试剂有限公司产, 99.99% ),  $BaCO_3$  ( 北京市红星化工厂产, 99.0% ) 和  $CuO$  ( 北京化工厂产, 99.0% ) 以一定的比例精确称量、充分研磨后, 于  $950\text{ }^\circ\text{C}$  空气气氛中预烧 24 h, 而后随炉冷却至室温. 预烧后的混合物经重新研磨后, 在 10 MPa 的压力下压成直径为 12 mm 左右、厚度为 3 mm 左右的圆形薄片, 在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  的温度下烧结 24 h, 然后按以下方法分别进行冷却.

样品 1: 在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  区间, 用 3 h 匀速降温, 在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时保持 3 h, 然后随炉自然冷却至室温.

样品 2: 在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  区间, 用 3 h 匀速降温, 温度降到  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时取出, 在空气中自然冷却至室温.

样品 3: 在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  时取出, 在空气中自然冷却至室温.

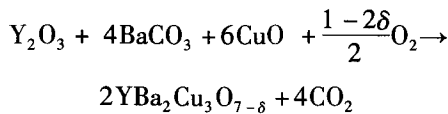
样品 4: 在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  时取出, 在空气中吹风加速冷却至室温.

样品 5: 在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  时取出, 直接放入开水中, 然后在空气中自然冷却至室温.

样品 6: 在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  时取出, 直接放入自来水中冷却至室温.

样品 7: 在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  时取出, 直接放入液氮中冷却.

在样品制备过程中所发生的基本固相反应可表示为



### 2 结果与讨论

采用标准的四引线技术测量电阻, 电阻测试用 Agilent 公司的 34401A 万用表进行, 低温环境由 Janis 公司产的可达 10 K 的液氮 CCS—300S/202 制冷机实现, 测量结果如图 1 所示. 从中可以看出, 编号为 1, 2, 3, 4 的样品均具有超导电特性, 其中样品 1, 2 的正常态电阻随温度的降低而持续降低, 表现出金属特征, 样品 3, 4 的正常态电阻随温度的降低

变化不明显. 而编号为 5, 6, 7 的样品在大于 10 K 的测量范围内不具有超导电特性, 其中样品 7 在整个测量温度范围内, 电阻随温度的降低而持续增加, 表现出十分明显的半导体特征.

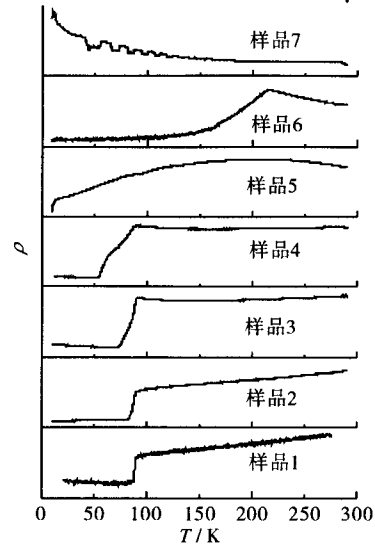


图 1 样品的电阻率与温度的关系图

为了进一步了解 4 个超导样品的超导特性, 测量 4 个超导样品的起始转变温度  $T_c$  和零电阻温度  $T_{c0}$ , 测试结果如图 2 所示.

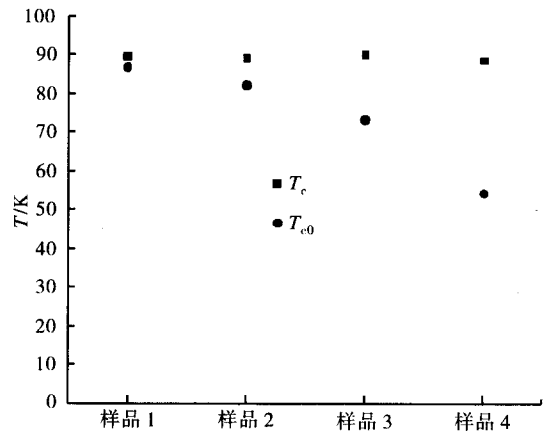


图 2 超导样品的起始转变温度和零电阻温度图

从图 2 可以看出, 超导样品 1, 2, 3, 4 的起始转变温度都在 89 K 左右, 但它们的零电阻温度分别为 86.8 K, 82 K, 73 K 和 54 K, 依次下降, 这意味着超导电性的减弱. 超导的温度转变宽度  $\Delta T_c$  ( $\Delta T_c = T_c - T_{c0}$ ) 反映了该样品超导电性的品质, 这 4 个超导样品的温度转变宽度分别为 2.7 K, 7 K, 17 K 和 34.4 K, 说明它们的超导电性的品质随温度转变宽度的增大而依次变差.

在  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  结构中存在 Cu—O 链和 Cu—O 面,  $b$  轴方向的 Cu(1)—O(1) 形成铜氧链, 铜氧链是超导的电荷库区. 与  $a$ — $b$  面平行的 Cu(2)—O(2)—O(3) 形成铜氧面, 是超导电发生的场所. 对于  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  理想结构, 其完整的单胞中含有 7 个氧, 而实际样品内部往往是缺氧型的, Cu—O 链中的 O(1) 位的氧不稳定, 很容易进出, 它的逸出对应着  $\delta$  的增加 (即氧含量的减少),  $\delta$  常称为氧缺陷, 该体系的氧含量通常在 6.0 ~ 7.0 之间.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  的超导电性对氧含量非常敏感<sup>[8]</sup>, 特别是制备时的降温过程, 不同的退火方法使氧在晶体形成过程中扩散的速度不同, 导致样品的氧含量 ( $7 - \delta$ ) 不同. 在制备的 7 个样品中, 前期的烧结过程完全相同, 仅仅是退火过程不同, 而退火速度随样品编号增加而增加. 样品 1 采用通常的退火方法, 在 500 °C 时保持 3 h, 然后随炉自然冷却至室温, 其超导转变温度和转变宽度与以往制备的样品相同<sup>[3-4,8]</sup>. 样品 2 在温度降到 500 °C 时取出, 直接在空气中自然冷却至室温, 冷却速度略有加快导致氧含量略有降低, 所以其零电阻温度略有降低, 转变宽度略有增加. 样品 3 在 950 °C 时取出, 直接在空气中自然冷却至室温, 冷却速度比样品 2 加快, 导致其氧含量进一步降低, 所以其零电阻温度进一步降低至 73 K, 转变宽度进一步增加至 17 K. 由于样品 4 退火过程是在 950 °C 时取出, 在空气中吹风加速冷却至室温, 冷却速度比样品 3 快得多, 导致其氧含量进一步降低, 所以其零电阻温度迅速降低至 54 K, 转变宽度进一步增加至样品 3 的 2 倍, 达到 34.4 K, 反映了该超导样品的品质下降很多. 样品 5, 6, 7 在 950 °C 时取出, 直接放入开水、自来水或液氮中, 样品没有吸氧的机会, 因而严重缺氧, 所以不具有超导电性. 由于 Cu—O 链中的 O(1) 位的氧不稳定, 很容易进出, 所以样品缺氧是由于铜氧链中的 O(1) 位的氧减少所致, 而铜氧链是超导的电荷库区, 这就影响了超导电子由铜氧链向铜氧面的转移, 从而影响了样品的超导

电性.

### 3 结论

采用快速冷却的退火方法研究了样品  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  的超导电性, 发现冷却速率对超导电性有较大影响. R-T 测试结果表明: 随着退火速度的加快, 样品的零电阻温度逐渐降低, 超导电性逐渐减弱, 转变宽度逐渐变宽, 样品超导电性的品质逐渐变差. 这是由于铜氧链中的氧含量减少, 影响了超导电子由铜氧链向铜氧面的转移所致. 当退火速度急快时, 样品失去超导电性, 其电阻温度特性也变为半导体性质.

### 参考文献:

- [1] 方磊, 许业文, 徐政, 等. 高温超导的物理进展[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2005(33): 7.
- [2] 薛运才, 薛文忠, 李涛, 等.  $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  晶体结构和超导电性的研究[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2007, 22(5): 1.
- [3] 薛运才, 张蕾, 陈镇平, 等. 铜位锌替代对  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  体系超导电性的影响[J]. 低温与超导, 2010(38): 30.
- [4] 陈镇平, 苏玉玲, 薛运才, 等. 制备过程对  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  超导体输运特性、缺陷和显微结构的影响[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2002, 17(2): 8.
- [5] 张金仓, 邓冬梅, 李喜贵, 等.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.0 \sim 0.5$ ) 体系的正电子寿命谱研究[J]. 低温物理学报, 2000, 22: 135.
- [6] Ishida K, Kitaoka Y, Ogata N, et al. Cu NMR and NQR studies of impurities-doped  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_7$  ( $M = \text{Zn}$  and  $\text{Ni}$ ) [J]. J Phy Soc Jpn, 1993, 62: 2803.
- [7] Zagoulaev S, Monod P, Jegoudez J. Magnetic and transport properties of Zn-doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  in the normal state [J]. Phys Rev B, 1995(52): 10474.
- [8] 陈镇平, 张金仓, 程国生, 等. 金属氧化物超导陶瓷  $\text{Y}-123$  体系烧结过程与结构缺陷的正电子实验研究[J]. 物理学报, 2001, 50: 769.