

硝酸盐热反应法制备 Y-Ba-Cu-O 系超导材料 的反应条件与性能关系

邱家彬 庄瑞舫

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

本文用硝酸盐热反应法制备了 Y-Ba-Cu-O 系高 T_c 超导材料, 并探讨了不同的制备条件对材料结构和性能的影响, 确定了合适的制备条件, 在此条件下, 可制备出零电阻温度 T_{R=0}=90K, 转变温度 T₀=93K 的超导体材料, 经 X 射线衍射物相分析表明以 YBa₂Cu₃O_{6.5+δ} 物相为主夹杂少量非超导相, 制备过程的最高热处理温度较以氧化物和(或)碳酸盐为原料要低 100℃ 左右。

关键词: 高 T_c 超导材料 YBa₂Cu₃O_{6.5+δ} 制备及性能

引 言

Y-Ba-Cu-O 系高 T_c 超导材料通常多采用氧化物和(或)碳酸盐为原料制备^[1-8], 制备反应温度约 950℃。作者曾研究了硝酸盐热反应法制备 Y-Ba-Cu-O 系超导材料的反应机理^[9], 本文系统地研究以此方法制备该系超导材料的制备条件与超导性能的关系, 其结果对 Y-Ba-Cu-O 系超导材料的制备工艺有重要实际意义。

实 验

一、超导材料的制备

按 Y:Ba:Cu=1:2:3 (摩尔比), 准确称取 A. R. 级 Y(NO₃)₃·6H₂O, Ba(NO₃)₂ 和 Cu(NO₃)₂·3H₂O, 充分研磨均匀后, 置于瓷舟放入管式电阻炉中采用不同的热处理条件(包括不同的温度, 气氛和冷却速率等)进行处理, 制得不同性能的样品(样品的最后热处理是在压片成型后进行的)。

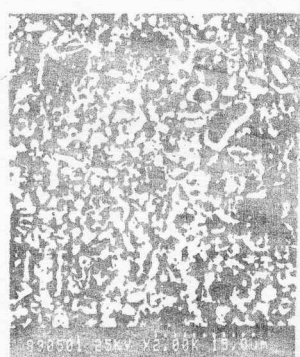
二、测试方法

- (1) 样品的物相分析采用日本 Rigaku D/Max RA 转靶 X 射线衍射仪, CuK_α 靶, 40kV, 50mA。
- (2) 样品的元素分析采用日本 Hitachi 650 扫描电子显微分析仪, 以无标样法作成分元素定量分析。
- (3) 样品电学性能测试采用标准的四引线法, 低温二极管测量温度。

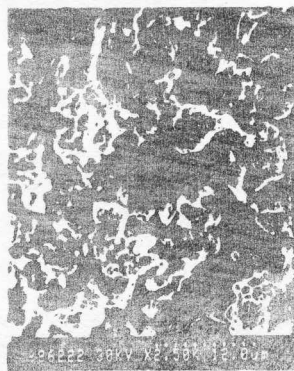
结 果 和 讨 论

一、Y-Ba-Cu-O 系超导材料的制备条件与性能关系

我们研究的超导材料制备过程主要经历下面几步: (1) 配料, (2) 充分研磨均匀, (3) 初步热处理, (4) 压片成型后再热处理。针对这几个步骤, 我们研究了样品在各种不同处理条件下结构和性能的变化。表 1 列出了不同温度制备的粉末样品实验条件, 物相分析和压片成型后再热处理样品的实验条件, 物相分析及电学性能。可以看出: 950℃ 处理的粉末样品 (Sp-0) 和其他温度下处理的样品相比较, 其非超导相 $Y_2BaCuO_5^{(10)}$ 含量明显增大, Sp-1 和 Sp-2 样品超导相含量较其他样品多, 这就提示我们制备超导材料的最高热处理温度一定要选择适当, 才能获得超导相含量高的粉末样品。实验结果表明: 在 700℃ 的热处理温度下, 就可有超导相形成, 但非超导相的含量较 850℃ 和 800℃ 的样品要多, 虽经长时间处理, 非超导相也未明显减少。四种不同温度处理的片状样品的电学性能也明显不同, 随着样品中超导相含量的减少, 零电阻温度 ($T_{R=0}$) 降低。实验中发现热处理后的粉末压片成型后不再经热处理测不出超导性, 从粉末样品压片后的 SEM 照片和压片后再经热处理的样品的 SEM 照片相比较 (图 1, 我们只给出了 800℃ 处理的样品形貌照片, 其他温度的样品有类似现象), 可以看出: “热处理后样品表面晶粒增大, 这种变化可能有助于超导材料中的弱连接。由于体材料为一多晶体, 体材料中除正交超导相外还存在其他杂相, 同时在这些晶粒与晶粒之间又存在着繁杂的晶界, 压片成型后的热处理使材料晶粒增大, 从而使对弱连结起作用的晶界发生变化, 利于超导颗粒间的导通。但是对晶界发生变化的实质以及所相应的显微结构关系有待进一步探讨。



A



B

图 1 800℃ 处理的样品压片后的扫描电镜形貌

Fig.1 SEM photographs of sample prepared under 800℃

A—pellet sample before heating treatment

B—pellet sample after heating treatment

表 1 不同温度制备的粉末样品和压片成型的片样品

Table 1 Powder Samples and Pellet Samples Prepared under Different Temperatures

powder samples			pellet samples (from the left)			
symbol of sample	the highest treating temp. (°C)	XRD result	symbol of sample	the highest treating temp. (°C)	XRD result	electrical property
Sp-0	950	123 43% 211 29% CuO 4% Y ₂ O ₃ 5% T.P. 19%				
Sp-1	850	123 68% 211 10% CuO 6% Y ₂ O ₃ 8% T.P. 8%	Sp-1(1)	850	123 76% 211 7% CuO 5% Y ₂ O ₃ 8% T.P. 4%	T ₀ = 93K T _{R=0} = 90K
Sp-2	800	123 64% 211 12% CuO 7% Y ₂ O ₃ 10% T.P. 7%	Sp-2(1)	800	123 74% 211 7% CuO 6% Y ₂ O ₃ 7% T.P. 6%	T ₀ = 94K T _{R=0} = 85K
Sp-3	750	123 57% 211 8% CuO 10% Y ₂ O ₃ 19% T.P. 6%	Sp-3(1)	750	123 65% 211 9% CuO 7% Y ₂ O ₃ 12% T.P. 7%	T ₀ = 93K T _{R=0} = 76K
Sp-4	700	123 54% 211 6% CuO 8% Y ₂ O ₃ 16% T.P. 16%	Sp-4(1)	700	123 63% 211 8% CuO 6% Y ₂ O ₃ 10% T.P. 13%	T ₀ = 92K T _{R=0} < 64K

Note: All the samples are treated in flowing O₂(30~40ml/min) and cooled down slowly.

123 = YBa₂Cu₃O_{6.5+δ} 211 = Y₂BaCuO₃ * T.P. = Transition Phase

在我们的实验条件下, 制备超导材料的合适反应温度为 800–850℃, 其制备过程的控制条件也十分重要, 我们在 850℃ 为最高热处理温度下, 采用不同的冷却方式和不同的气氛进行了比较, 参见表 2。样品的电阻–温度曲线 (R–T 曲线) 见图 2。结果表明: 采用适当的热处理气氛, 控制冷却速率可改善材料的超导性能。这是因为超导材料的组成为 YBa₂Cu₃O_{6.5+δ}, 氧的含量对正交的超导相的形成起着至关重要的作用, 如 δ=0 为纯四方相的 YBa₂Cu₃O_{6.5}, δ=0.5 为 100% 的正交相 (超导相) YBa₂Cu₃O₇, 通常 0 < δ < 0.5, 不同的实验条件导致了不同的氧含量, 从而得到不同性能的超导材料, 显然, 要使 T_{R=0} 提高, 必须使 δ 接近 0.5。氧气氛, 缓慢冷却为此创造了条件。

表 2 不同气氛和不同冷却方式制备的样品

Table 2 Samples Prepared under Different Atmosphere and Cooling Method

symbol of sample	heat treating condition	XRD result	electrical property
Sp-1(A)	850℃ in air	123 64% 211 19% CuO 10% Y ₂ O ₃ 4% T.P. 3%	T ₀ = 93K
	cooling down quickly		T _{R=0} < 64K
Sp-1(B)	850℃ in air	123 66% 211 16% CuO 11% Y ₂ O ₃ 4% T.P. 3%	T ₀ = 92K
	cooling down slowly		T _{R=0} = 68K
Sp-1(C)	850℃ in O ₂ (30~40ml/min)	123 68% 211 14% CuO 8% Y ₂ O ₃ 5% T.P. 5%	T ₀ = 94K
	cooling down quickly		T _{R=0} = 65K
Sp-1(D)	850℃ in O ₂ (30~40ml/min)	123 76% 211 7% CuO 5% Y ₂ O ₃ 8% T.P. 4%	T ₀ = 93K
	cooling down slowly		T _{R=0} = 90K

Note: 123 = YBa₂Cu₃O_{6.5-δ} 211 = Y₂BaCuO₅ T.P. = Transition Phase

从图 2 可以看出: 四种不同条件下制备的样品电学性能 (R-T 关系) 明显不同, 四种样品的转变温度 (T₀) 差别不大, 为 92K~94K, 但零电阻温度 (T_{R=0}) 差别很大, 变化范围从小于 64K 至 90K。其中 Sp-1(A) 和 Sp-1(C) 为两个快速冷却的样品, 在转变温度 (T₀) 之前, 电阻随温度的降低而升高, 表现出半导体性质, 它们的零电阻温度都很低, 分别为 < 64K 和 65K。Sp-1(B) 和 Sp-1(D) 为两个慢速冷却的样品, 在转变温度 (T₀) 前表现出金属性 (电阻随温度降低而减小), 二者 T_{R=0} 都比前二个样品高, 但差别很大, 其中 Sp-1(B) 样品的 T_{R=0} = 68K, 而 Sp-1(D) 的 T_{R=0} = 90K, 说明不同气氛 (即不同氧气氛) 对样品吸收氧生成 1, 2, 3 超导相的影响很大。从图 2 的 R-T 曲线还可看到同在氧气中制备的 Sp-1(C) 和 Sp-1(D) 样品, 在转变温度 (T₀) 以后曲线都迅速下降, 但快速冷却的 Sp-1(C) 在到达零电阻温度之前, 曲线斜率变

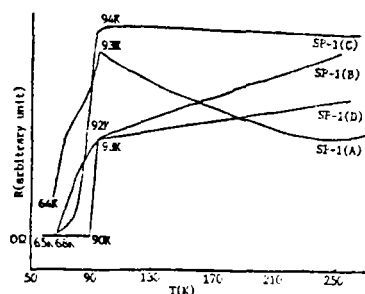


图 2 Sp-1(A), Sp-1(B), Sp-1(C) 和 Sp-1(D) 样品的 R-T 曲线

Fig. 2 R-T curves of sample Sp-1(A), Sp-1(B), Sp-1(C) and Sp-1(D)

小, 结果 $T_{R=0}=65\text{K}$, 而 Sp-1(D) 无此现象 (即曲线斜率不变); $T_{R=0}=90\text{K}$, 而在空气气氛中制备的 Sp-1(A) 和 Sp-1(B) 样品在转变温度以后曲线的斜率都较小 (和 Sp-1(D) 相比)。关于影响转变温度 (T_0) 后 R-T 曲线形状和斜率的机理还待进一步深入研究。从上述实验结果我们认为以相应硝酸盐为原料制备 YBCO 的合适条件为处理温度 $800\sim 850^\circ\text{C}$ 并在氧气氛 ($30\sim 40\text{ml/min}$) 中缓慢冷却。

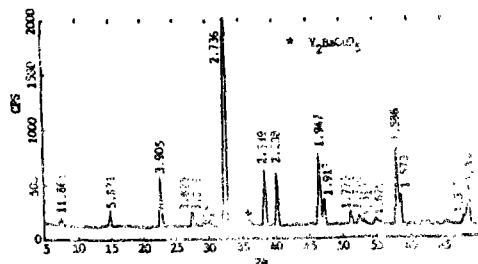


图3 超导材料的 X 射线衍射图

Fig.3 X-ray diffraction pattern of superconducting material

SEM 测试表明超导材料的组成 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ (摩尔比), 可以 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5\pm\delta}$ 表示。经 X 射线物相分析表明主要由正交的超导相⁽⁵⁾组成 (图3)。空气中久置的样品, 可观察到 BaCO_3 的衍射线条, 说明 Y-Ba-Cu-O 超导相易受空气中 CO_2 和 H_2O 的作用而生成 BaCO_3 , 这与我们对 Y-Ba-Cu-O 超导膜样品的电子能谱 (XPS) 研究结果相符⁽¹¹⁾。

二、结论

(1) 以硝酸盐为原料制备 Y-Ba-Cu-O 系超导材料的合适反应温度为 $800\sim 850^\circ\text{C}$, 较以氧化物及碳酸盐为原料要低 100°C 左右, 这是一个很有利的方面, 而且制得的超导粉末粒度较以氧化物为原料要细。

(2) 实验结果表明, 反应温度, 热处理气氛及冷却速率均影响超导相的形成, 从而决定了材料之性能。一般在通 O_2 下热处理并缓慢冷却有利于超导相的形成, 上述条件控制得好能提高材料中超导相的含量, 但还不能获得均匀单一的超导相, 往往夹杂着少量其他非超导相 (如 Y_2BaCuO_5 , Y_2O_3 和 CuO 等)。

(3) 上述方法制得的超导材料粉末压片后未经再热处理测不出超导性, 必须经过合适温度下的热处理才能测出超导性。X 射线衍射物相分析表明压片的样品在热处理前后均已形成超导相。SEM 观察表明热处理前后表面形貌有显著变化, 这说明压片成型后的样品只有经过合适温度和条件热处理后超导材料中的弱连接才能加强, 无论是我们制备的膜样品⁽¹¹⁾, 还是体材料样品, 虽均夹杂非超导相, 只要超导相达到一定比例, 并有一定程度的弱连结, 就能表现出超导性, 但达到零电阻的温度 ($T_{R=0}$) 与材料中超导相的含量关系很大。

(4) 超导材料在空气中久置, 表面可出现 $\text{BaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 物相, 超导性能也被破坏, 这是因为材料表面易和空气中水和 CO_2 作用的缘故, 故要保持 Y-Ba-Cu-O 系超导材料的稳定, 必须采取保护措施使表面不与 H_2O 和 CO_2 作用。

致谢: 朱育平, 林承毅, 杨森祖, 程其恒等同志对本工作曾给以热情协助, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Williams, J. M., Beno, M. A., Carlson, K. D., *Acc. Chem. Res.*, **21**, 2 (1988).
- [2] Greedan, J. E., Oreilly, A. H., Stager, C. V., *Phys. Rev. B*, **35**(16), 8770 (1987).
- [3] Engler, E. M., Lee, V. Y., Naggai, A. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**(9), 2848 (1987).
- [4] Harris, D. C., Hewiton, T. A., *J. Solid State Chem.*, **69** (1), 182 (1987).

- [5] Cava, R. J., Batlogg, B., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1676 (1987).
- [6] Schuller, I. K., Hinks, D. G., Beno, M. A., *Solid State Commun.*, **63**(5), 385 (1987).
- [7] Hojaji, H., Barkatt, A., Hein, R. A., *Mat. Res. Bull.*, **23**(6), 869 (1988).
- [8] Nishinara, T., Takata, M., Yamashita, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L606 (1987).
- [9] Zhuang, R. F., Qiu, J. B., Zhu, Y. P., *J. Solid State Chem.*, **86**(1), 125 (1990).
- [10] 周虹、钱明伦、钱逸泰等, 硅酸盐通报, **7** (11), 1 (1988) .
- [11] 庄瑞舫、邱家彬、蔡士德, 无机化学学报, **4** (4), 1 (1988) .

RELATION BETWEEN REACTION CONDITIONS AND PROPERTIES OF Y-Ba-Cu-O SUPERCONDUCTING MATERIAL PREPARED BY THERMO-REACTION METHOD FROM NITRATES

Qiu Jiabin Zhuang Ruifang

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210008)

The present paper deals with the procedure of preparing Y-Ba-Cu-O superconducting materials from nitrates and the effect of different experimental conditions on their structure and properties. The results show that the suitable highest treating temperature (800–850℃) is much lower than that from oxides and / or carbonates. By using a suitable procedure, we can prepare the Y-Ba-Cu-O superconducting material with transition temperature (T_0) about 93K and zero resistance temperature ($T_{R=0}$) 90K.

The structure determined by X-ray diffraction shows that the main phase is rhombic crystal of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ mixed with few other phases (Y_2BaCuO_5 , CuO , Y_2O_3 , etc.).

Keywords: high T_c superconductor preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ from nitrate