

硼对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 陶瓷超导体 超导性质的影响

Ch. S. Ahmad 金汴骏 黄桐凯 张义炳 顾锦模

(上海科技大学物理系低温实验室, 上海, 200180)

摘要: 制成组分为 $0 \leq x \leq 0.1$ 的超导材料 $\text{Y}_{1-x}\text{B}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. 测量了从液氮温度到室温的该材料的电阻、磁化率和比热, 并在室温下用 X 射线粉末衍射法分析了样品. 结果表明掺硼减少了超导相的构成, 引起部分非超导相. 在硼浓度低时, 没有迹象表明硼阳离子进入铜—氧面或铜—氧链.

关键词: 硼, YBaCuO 超导体, X 射线衍射法, 超导相, 非超导相.

引言

元素替代对研究新材料是很有意义的工作, 也是发现和研究新超导体的主要方法. 在 Bednorz 和 Müller 发现存在镧钡铜氧化物超导体后^[1], M. K. Wu 等用铌替代镧, 发现了临界温度达到 90K 的新超导体^[2]. 迄今在试图用其它元素 (如稀土元素) 替代铌方面做了很多工作, 用除了铈、镨、钆和铽外的其它稀土元素替代后的材料, 几乎都具有和铌钡铜氧体系同样的超导性. 用除稀土元素外的其它元素部分替代铌也获得了成功. H. Dwelk 等^[3]研究了硼能否部分替代铌. 由于 B^{3+} 的离子半径 (0.020nm) 远小于 Y^{3+} 的离子半径 (0.093nm), 实验结果认为 B^{3+} 不能替代 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导体中的 Y^{3+} . N. Pruss 等^[4]认为在接近 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 面或链处, 硼会进入晶格.

硼对超导性质的影响在技术上颇重要, 因为当前正广泛研究硼酸盐玻璃—陶瓷基体, 这种研究可能解决妨碍高 T_c 超导材料迅速商品化方面的一些问题. 本文主要讨论在组分为 $0 \leq x \leq 0.1$ 的 $\text{Y}_{1-x}\text{B}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 中, 硼的替代所引起的对材料电阻、磁化率和比热的影响.

1 实验

用固体反应法由分析纯的 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO 和 B_2O_3 粉末制备样品. 按所需的化学配比混合上述材料, 以得到 $x = 0, 0.01, 0.02, \dots, 0.1$ 的 $\text{Y}_{1-x}\text{B}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. 把混合的

粉末在玛瑙研钵中研磨后, 在 930°C 空气中预烧 12h. 预烧后的粉末再研磨并压制成片. 样品在氧气流中以 950°C 温度烧结 15h, 然后慢慢冷却到室温. 保持细杆状 ($1 \times 0.5 \times 10\text{mm}^3$) 样品中 1mA 电流, 用标准的四探针法测量样品电阻, 用压焊的钢作欧姆接触. 用 IBM PC 微机自动控制扫描法测量比热.

2 结果与讨论

图 1 表示不同硼浓度时, 电阻随温度的变化. 它表明当温度高于临界温度时, 具有不同硼浓度的所有样品均表现出类金属的电阻行为. 这与文献[4]的结果一致. 该图也显示不同电阻曲线的斜率近似相同, 图 2 的数据是样品的临界温度, 其值取自图 1 中不同硼浓度的曲线. 其中 $T_c(R=0)$ 是样品电阻减小到零的转变温度; $T_c(90\%)$ 表示样品电阻减少到从偏离线性起电阻总减少量的 10% 时的温度; 类似地, $T_c(\text{mid})$ 定义为电阻减少到 50% 时的温度. 从图 2 清楚可见, 在 $0 \leq x \leq 0.1$ 范围, 随硼浓度增加 $T_c(R=0)$ 明显降低, 而 $T_c(90\%)$ 和 $T_c(\text{mid})$ 几乎不变. 正常态电阻和转变宽度随硼浓度增加.

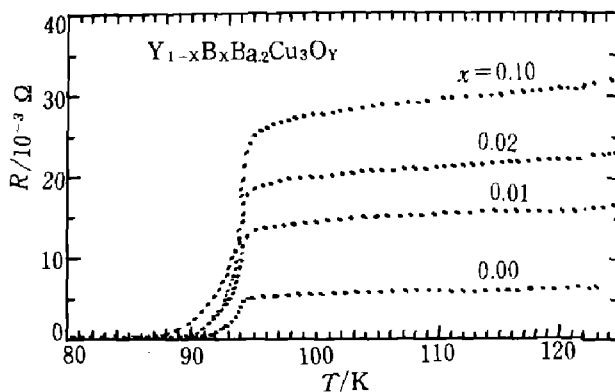


图 1 不同硼掺杂浓度 x 下电阻 R 随温度 T 变化关系

Fig. 1 Temperature dependence of resistance for different boron concentrations

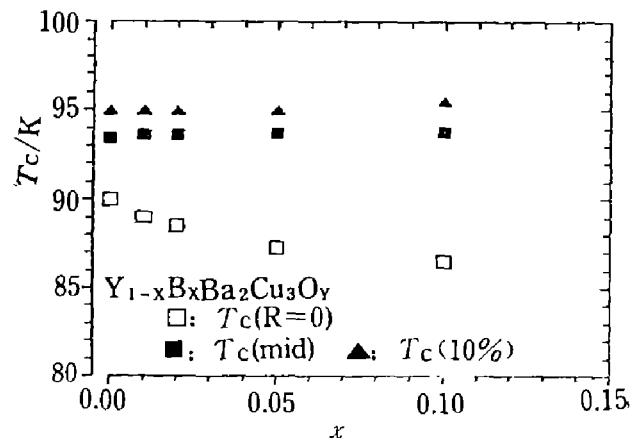


图 2 临界温度 T_c 与 x 的关系 (T_c 用电阻测定)

Fig. 2 Dependence of T_c on x (T_c is determined by resistance measurements)

图 3 的曲线是不同硼浓度的比热测量结果, 图 3 表明了比热随温度的变化, 也显示出我们如何根据这些数据, 用构成一个理想的陡的熵守恒不连续跃迁得到比热跳跃 $\Delta C(T_c)/T_c$. 对高 T_c 超导材料, T_c 附近的转变自然有些模糊. 比较图 3 中所有曲线, 在转变温度处比热跳跃 $\Delta C(T_c)/T_c$ 随硼浓度增加而减少. 这说明样品中的超导相因掺硼而减少.

图 4 的数据是在不同硼浓度时, 由交流磁化率和比热测量得到的 T_c . 这两组数据表明, 虽然硼浓度从 0.0 到 0.1 变化, 但 T_c 几乎不变, 并对应于图 2 中电阻测量得到的 $T_c(\text{mid})$. X 射线粉末衍射测量结果示于图 5. 其中 (a), (b) 和 (c) 分别为 $x = 0, 0.01$ 和 0.1 的衍射图象. 通过比较衍射图象图 5, 我们能看到: 与 (a) 和 (b) 相比, (c) 中的杂质衍射峰稍多一些, 显然杂质相明显存在于含硼的样品中. 随 x 增加, 迈斯纳 (Meissner) 信号

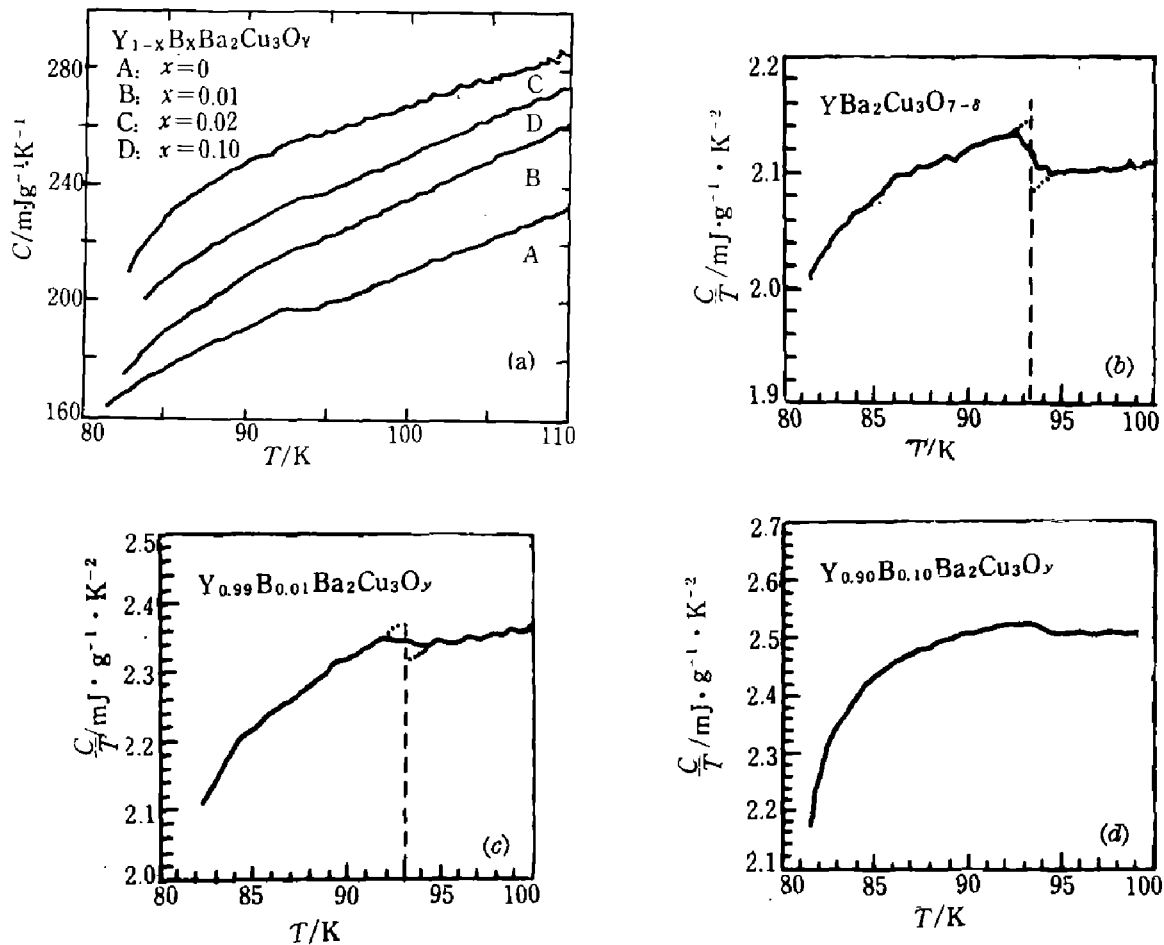


图3 不同 x 值的比热 C 与温度 T 的关系 (a) 及 $x = 0.00$ (b), $x = 0.01$ (c), 和 $x = 0.1$ (d) 时的 C/T 与温度的关系

Fig. 3 (a) Specific heat versus temperature for different values of x in a selective range of temperature. C/T vs temperature for $x = 0$, $x = 0.01$, and $x = 0.1$ shown in (b), (c) and (d), respectively

的迅速减弱和比热跳跃的减小, 暗示样品超导相的比例随硼浓度增加而减少. X 射线衍射结果表明含硼样品存在杂质相, 从比热结果显然可见该相不是超导相. 正是由于样品中存在这种杂质相, 使零电阻温度 T_c ($R = 0$) 降低, 转变宽度加宽. 另一方面由电阻测量 T_c (min) 和 T_c (90%) 及由磁化率和比热得到的临界温度不随硼浓度增加而改变. 这表示硼只使部分超导相退化. N. Pruss 等的结果表明, 当 x 大于 0.1 时, 正常态电阻表现出类半导体行为. 硼浓度越高, 半导体行为越明显^[3]. 他们认为在他们的实验中, 硼阳离子进入晶格, 导致铜价比 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 的平均值减少, 犹如样品中氧含量能调节铜价比一样. 在我们的研究范围 (即 $0 \leq x \leq 0.1$), 从比热测量曲线可知, 在转变温度时, 比热跳跃值 $\Delta C(T_c)/T_c$ 从 $x = 0.00$ 时为 $45\text{mJ}/\text{mol}\cdot\text{K}^2$ 降到 $x = 0.10$ 时为 $15\text{mJ}/\text{mol}\cdot\text{K}^2$. 该值的减少表示样品中存在相当多的未知相. 然而, 图 1 中正常态电阻曲线的斜率几乎不随 x 增加而改变, 对应于 $x = 0.00, 0.01, 0.02$ 和 0.10 的斜率分别为 $0.0041, 0.0034, 0.0038$ 和 0.0035K^{-1} . 这一结果表示在我们研究的 $0 \leq x \leq 0.1$ 范围内, 在临界温度之上的超导相电阻率几乎一样. 这和文献[3]的结果不同, 在文献[3]的实验中, x 很小时就出现半导体行为. 并且我们的 T_c (mid) 和 T_c (90%) 与他们不同, 对不同硼浓度的所有样品都显示出

$T_c \sim 90\text{K}$ 的超导相. 由于上述理由, 我们猜测硼阳离子可能不进入同型铪位, 而是通过颗粒边界的杂质相或颗粒内的团聚而产生超导相的空间不均匀性破坏超导性. 关于硼替代铜位的压力测量和结构随浓度改变的深入研究正在进行中.

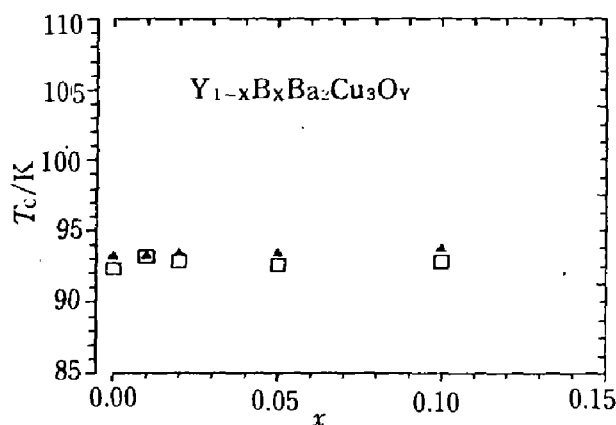


图4 T_c 与 x 的关系 (▲表示 T_c 由交流磁化率测得, □表示 T_c 由比热测得)
Fig. 4 T_c vs x (▲: T_c determined by ac susceptibility, □: T_c determined by specific heat)

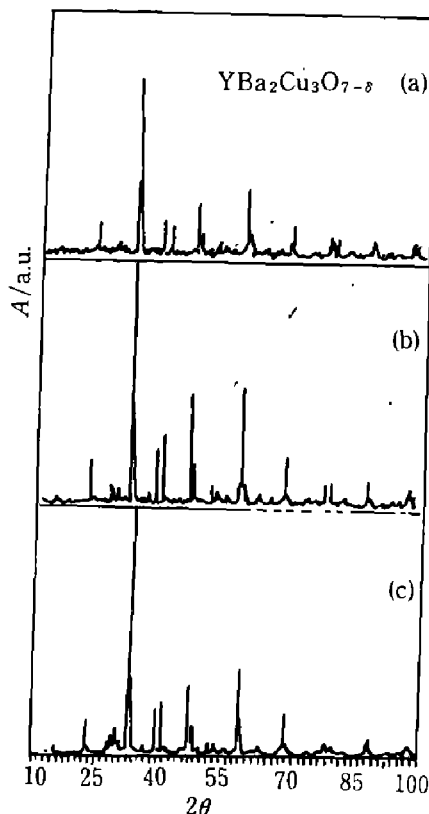


图5 $Y_{1-x}B_xBa_2Cu_3O_y$ 的 X 射线衍射图 (a): $x = 0$, (b): $x = 0.01$, (c): $x = 0.1$
Fig. 5 X-ray diffraction patterns for composition $Y_{1-x}B_xBa_2Cu_3O_y$ for $x = 0$ (a), $x = 0.01$ (b), and $x = 0.1$ (c)

3 结论

对与基质元素相比半径很小的任何元素自然不是同位替代, 例如 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中的硼不是进入同型的铪位. 至于破坏超导的机理, 硼可能引起非超导相, 和/或不进入超导结构, 它通过在颗粒内产生微观的空间不均匀性或在颗粒边界处积累而减少了超导相. 结果观察到正常态电阻率的增加、转变宽度的加宽、比热跳跃和 Meissner 信号的减小, 尤其是观察到超导转变温度的降低.

参考文献

- 1 Bednorz J G, Müller K A. *Z. Phys.*, 1986, **B64**: 189
- 2 Wu M K, Ashburn J R, Tornog C J et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**: 908
- 3 Dwelk H, Freude D, Herrmann R et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1989, **113**: 159
- 4 Pruss N, Kraak W, Kubicki N et al. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1989, **153**: K63

THE INFLUENCE OF BORON ON SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ CERAMIC SUPERCONDUCTORS

Ch. S. Ahmad, Jin Bianjun, Huang Tongkai,
Zhang Yibing, Gu Jinmo

*(Low Temperature Laboratory, Department of Physics, Shanghai University
of Science and Technology, Shanghai 201800, China)*

Abstract: Superconducting materials $\text{Y}_{1-x}\text{B}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ with $0 \leq x \leq 0.1$ have been made. The resistance, susceptibility and specific heat of these materials have been measured from liquid nitrogen to room temperature and the samples analyzed with X-ray powder diffraction at room temperature. The results indicate that the doping of boron reduces the formation of superconducting phase and induces a part of nonsuperconducting phase. There is no evidence that the cation of boron goes to the copper-oxygen planes or chains in the case of low concentrations of boron.

Key words: boron, YBaCuO superconductors, X-ray diffraction, superconducting phase, nonsuperconducting phase.