

T1系单相超导材料的高氧压合成 及压力对超导性的影响

刘振兴

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

孟宪仁 沈德元 林明柱

涂清云 林振金 桑丽华 彭志强

(北京师范大学物理系, 北京 100875)

摘要 系统地研究了在0~3MPa氧压下T1系超导材料的制备过程及其超导性质。结果表明: 0.25~0.90MPa氧压下所制备的样品为纯2223相, T_{c0} 最高可达125.3K; 1.45~3.00MPa氧压下样品为纯2212相, T_{c0} 在95~100K之间; 0.90~1.45MPa氧压下样品为2223及2212两相共存。对两种单相样品的高压研究结果表明, 2223相样品比2212相样品有着较强的压力效应, 在0~0.52GPa压力下 $\partial T_{c0}/\partial p$ 分别为4.0K/GPa及2.0K/GPa。

关键词 氧压 超导转变温度 压力效应

中图法分类号 TG132.26

1 引言

1988年 Sheng 和 Hermann^[1]发现了 T1BaCaCuO 超导体, 不久 Parkin 等^[2]以标称配比为 T1BaCa₃Cu₃O₇, 密封在约0.1MPa氧压的石英管内, 880℃烧结3小时, 获得了零电阻转变温度为125K的 T1₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀超导体。但该制备样品工艺中的氧压及T1含量无法精确控制, 因而重复性较差。由于T1系超导材料是目前 T_c 最高的氧化物材料系列之一, 所以仍有很多人在做T1系超导材料制备工艺的改进、元素替代和掺杂的工作。最近 Kanek^[3], Liu^[4], Wu 等人通过类似的方法, 在不同的氧气压力条件下, 分别制备了近单相2223相的T1系超导体, T_c 超过了125K。他们的实验结果表明, 氧压对T1系超导材料的性能有较大的影响。为了深入了解氧压的影响, 我们在能控制氧压、并能承受3MPa压力的密封炉中做了不同氧压对T1系超导体成相规律影响的研究, 获得了单相2223相及2212相T1系超导体。同时还做了高压对T1系单相材料超导性影响的研究工作。

2 实验

(1) 样品制备采用两步固态反应法。先将分析纯的 BaO、CuO 和高纯 CaO 按

• 国家自然科学基金资助项目。

1993年9月17日收到原稿, 1994年6月11日收到修改稿。

$\text{Ba}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的比例混合,经充分研磨后,在 920°C 流氧(1 升/分)的环境下煅烧 2 小时。然后再与适量的分析纯 Ti_2O_3 混合形成标称配比为 $\text{Ti}_{1.7}\text{Ba}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的粉末,经 2~3 小时研磨后,压成直径为 12mm、厚约 2mm 的圆片,切成长 10mm、宽 4mm 的长条,包以金箔后装进耐高压密封炉,经抽空、换气后充入所需要的氧压并保持恒定。以 $30^\circ/\text{min}$ 的速率升温到 915°C ,恒温 1 小时后,以 $50^\circ/\text{min}$ 的速率降温到 750°C ,保持 13 小时后,关掉电源随炉降温。

样品的晶体结构分析是在 D-MAX-3X 型 X 射线衍射仪上用 $\text{Cu } K_\alpha$ ($\lambda = 0.15418\text{nm}$) 作为 X 射线衍射源室温下完成的。

(2) 样品的常压及高压 R - T 测试均采用标准直流四引线法,测试电流为恒流源提供的 1mA 恒定电流。

样品装入铍铜高压包中的聚四氟乙烯高压盒内,盒内传压介质为体积比 1:1 的煤油和扩散泵油的混合液。室温加压使样品受到均匀的准静水压,当加到所需压力后,用螺母将压力锁定,然后降温进行低温测试。用经过标定的 NiCr-NiAl 温差电偶测温,热电偶的探头与样品一同放在高压盒内。

3 结果与讨论

(1) 图 1 给出相同的烧结温度与时间、相同的退火温度与时间、不同的氧压条件下所制备的 TiBaCaCuO 超导体的超导起始转变温度 T_c 及零电阻转变温度 T_{c0} 随氧压 (p/O_2) 的变化曲线。曲线可清楚地分为四段,综合 X 射线衍射分析及低温实验可以得出如下结果:氧压在 1.45~3.00MPa 的 AB 段, T_{c0} 在 95~100K 之间,样品为纯 2212 相;氧压在 0.90~1.45MPa 的 BC 段, T_{c0} 随氧压增加而显著下降, T_{c0} 约在 100~115K 之间, ΔT_c 变化不大,样品为 2212 相及 2223 相的混合相,是两相共存区;氧压在 0.25~0.90MPa 的 CD 段, T_{c0} 在 115~125.3K 之间,样品为纯 2223 相;在氧压低于 0.25MPa 的 DE 段,样品的超导性随氧压的减小而逐步恶化,同时有杂相逐渐产生。

(2) 图 2 给出样品在不同的氧压下烧结前后重量的相对损失随氧压的变化曲线,它给出重量损失随氧压增加而减少的单调变化的结果;但当氧压小于 0.25MPa 时,重量损失随氧压的减小而急剧上升。

从上述结果清楚地看出,氧压对 TI 系超导相的形成具有十分重要的作用。高氧压对 TI 等的挥发起到抑制作用,有利于获得致密的样品。氧压还会影响到材料的熔点,一般来说,氧压高,熔点稍有增加。所以过高的氧压须适当地调整样品的烧结与退火温度,否则亦不利于高温超导相的形成。

(3) 为了进一步研究压力对 TI 系超导性的影响^[5],我们对两种单相的 TiBaCaCuO 超导体进行了压力效应的研究,结果列于表 1。发现 2223 相和 2212 相的压力效应有所不同。如图 3 所示,2212 相的超导转变温度 T_{c0} 及 T_{c0n} 随压力增加 $\partial T_c/\partial p$ 增加较小,分别为 2.3K/GPa 及 4.5K/GPa;而且压力超过 0.52GPa 后 T_{c0} 及 T_{c0n} 开始下降。而图 4 所示的 2223 相样品的 T_{c0} 及 T_{c0n} ,在小于 0.52GPa 时,随压力增加 $\partial T_c/\partial p$ 增加较高,分别为 4K/GPa 及 5K/GPa;而且在高于 0.8GPa 后 T_{c0} 渐趋于饱和,而 T_{c0n} 则开始缓慢下降, $\partial T_c/\partial p$ 变化率分别为 +0.7K/GPa 及 -1.0K/GPa。这说明 2223 相的超导性随压力的变化效果明

显,而 2212 相的压力效果较差。

从 X 射线衍射仪分析所得两相的晶格常数^[6]分别为:2223 相, $a=0.378\text{nm}$, $c=3.429\text{nm}$;2212 相, $a=0.386\text{nm}$, $c=2.932\text{nm}$ 。两者 a 方向差异较小,而在 c 方向上的差异较大。因而铜氧面间的距离、相互作用强弱及载流子浓度都会有所不同。这可能是导致压力效应有较大区别的主要原因。Zhang 和 Catlow 等人^[7]在 Y 系超导体的压力效应研究

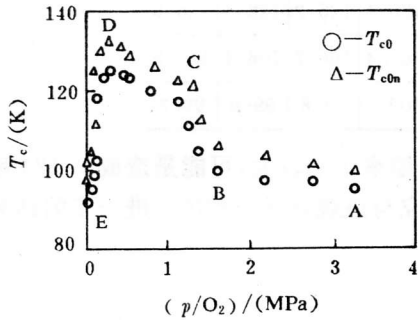


图 1 TlBaCaCuO 超导体的超导转变温度与氧压的关系曲线

Fig. 1 T_c-p/O_2 curve of the TlBaCaCuO superconductors

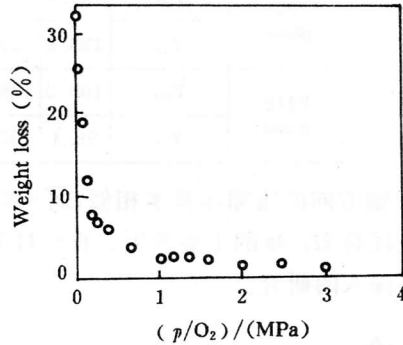


图 2 $Tl_{1.7}Ba_2Ca_{2.3}Cu_3O_y$ 材料烧结前后的相对重量损失与氧压的关系曲线

Fig. 2 Weight loss vs oxygen pressure of the $Tl_{1.7}Ba_2Ca_{2.3}Cu_3O_y$ material before and after sintering

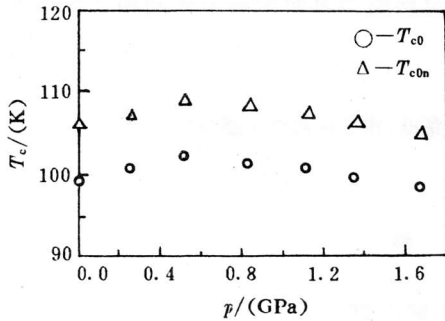


图 3 Tl 系 2212 相超导体的超导转变温度与压力的关系曲线

Fig. 3 T_c-p curve of Tl-system superconductor with 2212 phase

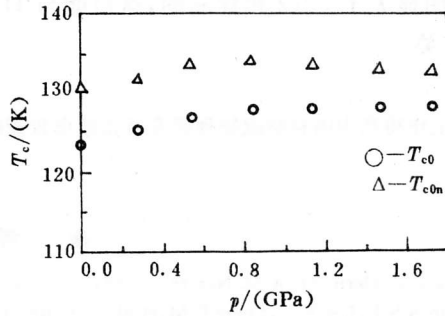


图 4 Tl 系 2223 相超导体的超导转变温度与压力的关系曲线

Fig. 4 T_c-p curve of Tl-system superconductor with 2223 phase

表1 Tl系单相超导材料 T_c 与压力的关系Table 1 T_c - p relation of Tl-system
monophase superconducting materials

Samples		p /(GPa)	0.00	0.24	0.52	0.80	1.08	1.33	1.68
		T_c /(K)							
2223 phase	T_{c0n}	130.4	131.7	133.0	133.2	132.7	132.3	132.0	
	T_{c0}	123.8	125.0	125.9	126.1	126.2	126.4	126.6	
2212 phase	T_{c0n}	106.0	106.9	108.3	107.4	106.7	106.1	105.5	
	T_{c0}	99.4	100.1	100.6	100.2	99.8	99.6	99.3	

中认为, a 轴方向的压缩率基本相似, 而 c 轴方向的压缩率区别较大, 可能是造成 Y-124 超导体具有较高 $\partial T_c / \partial p$ 的主要原因。我们对 Tl 系的研究与该观点是一致的。进一步的结果还有待更深入的研究。

4 讨论

(1) 以 $Tl_{1.7}Ba_2Ca_{2.3}Cu_3O_y$ 的标称配比在 0~3MPa 不同的氧压下, 915°C 恒温 1 小时, 750°C 退火 13 小时制备样品。在 0.25~0.9MPa 的氧压下, 所得的样品为纯 2223 相, T_{c0} 最高可达 125.3K; 氧压大于 1.45MPa 时, 获得纯 2212 相样品, T_{c0} 在 95~100K 之间; 0.9~1.45MPa 的氧压下, 制备的样品为两相共存。这说明氧压对 Tl 系超导体的形成及超导性质有重要的影响。

(2) 在 0~1.68GPa 的压力下, 两种单相样品的压力效应有明显的不同, 2223 相的 $\partial T_c / \partial p$ 明显大于 2212 相样品的, 这可能与 Tl 系超导材料的铜氧面距离及面间相互作用的强弱有关。

本工作得到中国科学院物理研究所张殿琳教授的支持与帮助, 作者在此表示感谢!

参 考 文 献

- 1 Sheng Z Z, Hermann A M. Nature, 1988, 332: 138
- 2 Parkin S S P, Lee V Y, Engle E M, et al. Phys Rev Lett, 1988, 60: 2539
- 3 Kaneko T, Yamauchi H, Tanaka S. Physica C, 1991, 178: 377
- 4 Liu R S, Tallon J T, Edwards P P. Physica C, 1991, 182: 119
- 5 刘振兴, 林明柱, 唐为华, 等. 高压物理学报, 1989, 3: 241
- 6 沈德元, 孟宪仁, 林明柱, 等. 低温物理学报, 1993, 15 增刊: 41
- 7 Zhang X, Catlow C R A. Physica C, 1992, 200: 323

SYNTHESIS OF Tl-SYSTEM MONOPHASE SUPERCONDUCTORS UNDER OXYGEN PRESSURE AND IT'S HIGH PRESSURE EFFECT

Liu Zhenxing

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Meng Xianren, Shen Deyuan, Lin Mingzhu, Tu Qingyun,

Lin Zhenjin, Sang Lihua, Peng Zhiqiang

(*Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875*)

ABSTRACT Effect of oxygen pressure on the preparation of Tl-system superconductors at pressure 0~3MPa is reported. Under the same sintering temperature and in the same duration, the phase fractions and T_c as well as the weight loss are found to depend directly on the oxygen pressure. When the oxygen pressure is higher than 1.45MPa, we can get pure 2212 phase superconductors. The samples contain both 2212 and 2223 phase if the oxygen pressure is 0.9~1.45MPa. Pure 2223 phase samples can be obtained when the oxygen pressure is 0.25~0.9MPa.

The high pressure effect on samples with 2223 phase and 2212 phase also was studied. The $\partial T_{c0}/\partial p$ for sample with 2223 phase is 4K/GPa, and 2K/GPa for sample with 2212 phase under pressure 0~0.52GPa. The sample with 2223 phase has stronger pressure effect than the sample with 2212 phase.

KEY WORDS oxygen pressure, superconducting transition temperature T_c , pressure effect.