

学
生
园
地

YBCO 高温超导样品制备工艺的改进

亓炳堃, 夏一凡, 姚红英

(复旦大学物理学系, 上海 200433)

摘 要:介绍了近代物理实验 YBCO 高温超导样品制备课题中经常出现“绿色样品”问题的解决方法. 利用 XRD 分析、差热分析等, 确定了其成分和产生原因, 并改进了原来氧化物烧结法的流程.

关键词:YBCO; 高温超导体; XRD 分析; 差热分析

中图分类号: O511.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-4642(2014)02-0045-04

1 引 言

1911 年荷兰科学家 H. Kamerlingh Onnes 发现汞在 4.2 K 时电阻突然消失, 这是人类第一次发现超导现象. 1987 年科学家发现 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 材料在液氮低温区(77 K 以上)具有超导特性 T_c (转变温度一般为 90 K^[1]). 这是超导材料研究的重大突破, 使高温超导理论探索 and 高温超导体应用很有前景.

在近代物理实验中, “高温超导块材制备和转变温度测量”是学生非常感兴趣的课题. 实验提供的参考方案^[2]可以较方便地制备出具有超导特性的样品(一般为灰黑色), 但经常出现无超导特性的“绿色样品”. 本文主要介绍如何解决这一问题. 通过文献查阅以及实验分析, 得到了“绿色样品”的成分、产生原因以及解决方法; 利用这一思路分析预焙烧步骤的参量设置, 最后总结出了制备高质量的 YBCO 高温超导块材的改进方案.

2 问题的提出

超导体有许多特性, 其中最主要的电磁性质是零电阻现象. 当把某种金属或合金冷却到某一确定温度 T_c 以下, 其直流电阻突然降到零, 这种在低温下发生的零电阻现象称为物质的超导电性, 具有超导电性的材料称为超导体. 当电阻突然消失的某一确定温度 T_c 被称作超导体的临界温度.

本实验是基于零电阻特性, 用电测法测量超

导体的转变温度 T_c , 从而对零电阻现象有一感性认识. 具体做法是使样品通恒定电流, 测量其阻值随温度的变化, 当温度降到 T_c 时阻值突然降到仪器分辨率不能检测, 从而确出 T_c .

实验用的超导体 $R-T$ 测试装置示意图见图 1. 通常称样品架连同整根德银管为探棒, 超导样品和温度计装在样品架上. 样品架装在探棒的可拆卸的圆铜套内, 铜套阻挡了 LN_2 直接接触超导样品, 冷量由外壁紫铜端通过紫铜块传到样品上. 超导样品用双面胶粘于导热性良好的环氧板上, 铂电阻温度计(型号 PZT-100)粘在环氧板的另一面. 超导样品和铂电阻温度计的电阻测量均采用四引线法, 2 根电流线, 2 根电压线, 以减少测量误差. 超导样品和温度计的供电电源分别由室温的测试电源提供, 铂温度计的工作电流恒定为 1.00 mA, 样品电流为 1.0~10.0 mA, 由仪器面板的电位器调节. 图 2 为实验接线框图.

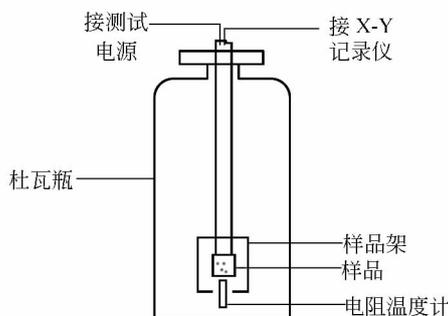


图 1 $R-T$ 测试装置示意图

收稿日期: 2013-08-12; 修改日期: 2013-09-30

作者简介: 亓炳堃(1992-), 男, 山东莱芜人, 复旦大学物理学系 2010 级本科生.

指导教师: 姚红英(1966-), 女, 辽宁辽阳人, 复旦大学物理学系讲师, 硕士, 从事实验教学与研究.

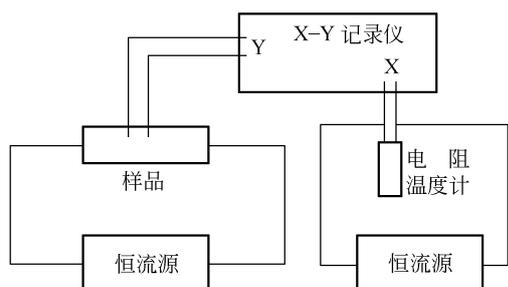


图 2 实验线路框图

实验中所用的样品 YBCO 块材是用氧化物烧结法自制制备的。将纯度为 99.99% 的氧化钇 (Y_2O_3) 与化学纯的碳酸钡 ($BaCO_3$) 和化学纯的氧化铜 (CuO) 干燥后按摩尔比 (1 : 2 : 3) 放入玛瑙研钵中混合并充分研磨, 进行第一阶段粉末的预焙烧, 而后从电炉中取出再研磨, 用压片机压成小长方体; 再进行第二阶段块材的焙烧, 同时通入氧气。按照这一流程, 正常情况下得到的预焙烧粉末呈灰色, 烧结得到的样品呈灰黑色, 可以测得转变温度约在 89 K。图 3 和图 4 为实验室提供的参考方案。

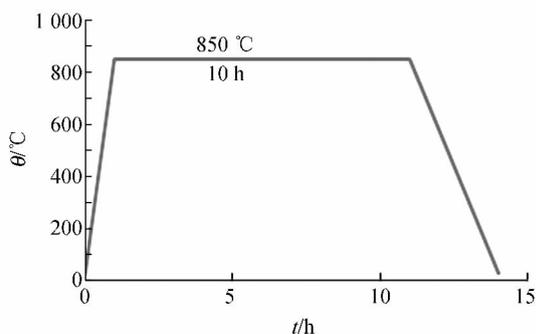


图 3 参考焙烧流程: 预焙烧

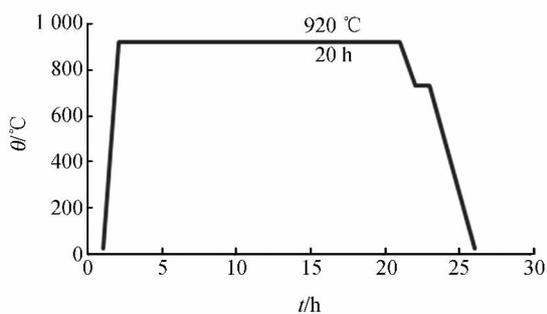


图 4 参考焙烧流程: 烧结、渗氧

但是, 按照该参考流程有时会遇到问题, 烧结得到的块材呈深绿色, 更有甚者呈翠绿色, 而且无超导特性。

3 问题分析与讨论

3.1 成分——XRD 分析

为探究“绿色样品”成分, 将在参考流程中所得到的绿色烧结块材和已测得存在超导特性的正常样品研磨成粉末进行 XRD 分析如图 5 所示。

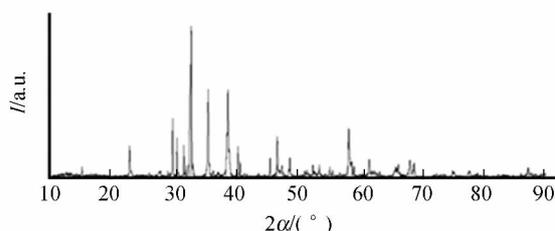


图 5 绿色样品 XRD 分析结果

从图 5 得到结果如下: “绿色样品”也是 YBCO (123 相), 但氧含量大约只有 6。文献 [3] 显示, 只有氧含量在 6.5~7 之间才会有良好的超导特性。正常样品氧含量为 7, 正交相, 有超导性质; 而氧含量为 6 的样品, 是四方相, 无超导特性。

“绿色样品”的成分为四方相 $YBa_2Cu_3O_6$, 即绿色样品的氧含量比正常样品的低, 怀疑是因为通氧气不足而导致的, 于是接下来需对渗氧过程进行分析。

3.2 产生原因——差热分析

文献 [4] 显示, 对渗氧处理的差热分析, 如图 6 所示。

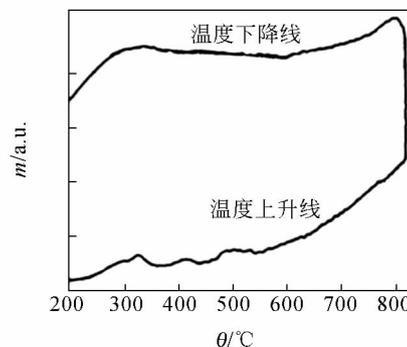


图 6 YBCO 渗氧差热曲线

1) 在升温过程中, 在 500 °C 突然失重, 说明在 500 °C 以上是放氧过程;

2) 降温过程中在 600 °C 时又重新增重,说明降温过程中从 600 °C 开始吸氧;

3) 450~500 °C 最适合进行渗氧.

综合以上分析,可以发现参考流程中的问题所在:烧结与渗氧两个步骤放在一起,渗氧温度过高且时间较短,因此可能会导致四方相“绿色样品”产生.

3.3 改进焙烧方案

YBCO 制备一般可分为 3 部分,每步及其目的如下:

1) 预焙烧. 除去各成分中的 C 和 O,并使各组分充分反应,产生较高纯度的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 相,作为烧结的前驱粉体.

2) 烧结. 用于使前驱粉体烧结成块,成为 $YBa_2Cu_3O_{(7-x)}$ 块材.

3) 渗氧. 渗氧决定了 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 中氧气的含量. 其中 x 必须在 0.5~1 之间才会生成正交相超导体.

因此对预焙烧步骤做了改进:预焙烧温度不能过低(比如低于 820 °C)也不能过高(比如高于 1 100 °C),温度在 890 °C 附近得到的预焙烧粉末组分最理想,因此确定预焙烧温度为 890 °C,每次 24 h 两次预焙烧. 对第 2 次焙烧步骤也做了改进:延长渗氧时间为 48 h. 最后确定改进的焙烧流程如图 7 和图 8 所示. 即 890 °C 预焙烧 2 次,每次 24 h;研磨压片;在 920 °C 烧结 20 h;最后降温至 500 °C 渗氧 48 h.

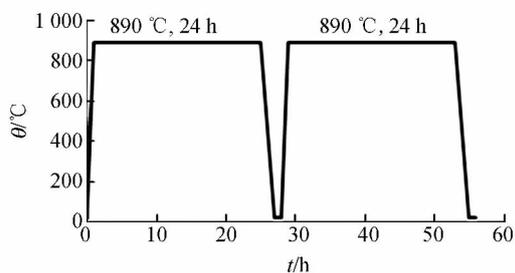


图 7 改进焙烧流程:预焙烧

3.4 测量结果

通过改进流程制备出的 YBCO 样品转变温度如图 9 所示:升温结果 93 K, $\Delta T = 3$ K;降温结果 87 K, $\Delta T = 2$ K.

升降温测量结果有略微差别,原因在于铂电阻测量 YBCO 温度时有延迟.

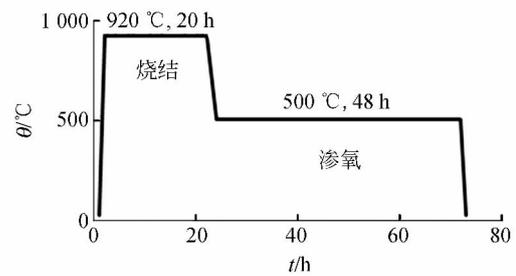


图 8 改进焙烧流程:烧结、渗氧

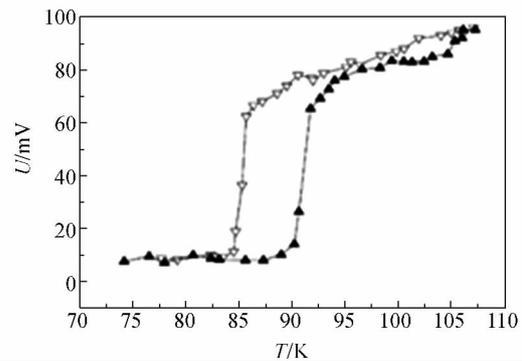


图 9 YBCO 转变温度测量曲线

4 结 论

“绿色样品”的成分为 YBCO 四方相 ($YBa_2Cu_3O_6$),产生原因为样品制备过程中渗氧不足. 改进焙烧流程:预焙烧 890 °C,每次 24 h 分 2 次进行;研磨压片;然后恒温 920 °C 烧结 20 h;最后在 500 °C 渗氧 48 h.

致谢:感谢复旦大学物理教学实验中心汪人甫、乐永康老师在实验室中给予的指导与帮助. 感谢复旦大学化学系分析测试中心提供 XRD 分析技术支持!

参考文献:

- [1] Greenwood N N, Earnshaw A. Chemistry of the elements [M]. Oxford: Elsevier, 1997.
- [2] 缪柏财,蔡一鸣,邱经武,等. 单相和多相 Y-Ba-Cu-O 超导化合物的制备[J]. 复旦学报(自然科学版), 1987,26(3):247-251.
- [3] 郭伟,邹贵生,何佳闰,等. YBCO 超导块材超导性能高温失超及恢复[J]. 清华大学学报(自然科学版),2010,50(2):187-190.
- [4] 朱思华. YBCO 超导体的制备及其物理性能研究

[D]. 西安:陕西师范大学,2007.

特性[J]. 低温物理学报,1998,20(2):143-147.

[5] 肖玲,任洪涛. 单畴 YBCO 超导块的生长及其磁浮

Improvement of preparation technique for YBCO high temperature superconductivity

QI Bing-kun, XIA Yi-fan, YAO Hong-ying

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: A method was introduced to solve the “green sample” problem in the preparation of YBCO high temperature superconductivity. Using XRD and differential thermal analysis, the composition and cause of the “green sample” were confirmed, the process of oxide sintering was improved.

Key words: YBCO; high temperature superconductivity; XRD; differential thermal analysis

[责任编辑:郭 伟]

(上接第 44 页)

低温热辐射的斯蒂藩-玻耳兹曼定律和辐射出射度与距离的平方反比关系。若在传感器前插入一块普通玻璃,红外辐射基本上不能透过,太阳可见光可以穿透玻璃,可演示温室暖房原理。

参考文献:

[1] 秦允豪. 热学[M]. 3 版. 北京:高等教育出版社, 2011.

[2] 黄淑清,聂宜如,申先甲. 热学教程[M]. 北京:高等教育出版社,2011.

[3] 张开晓,李成翠,朱卫华. 《热学》课程论文在教学中的形式与作用[J]. 中国校外教育(下旬),2013,(9): 116.

[4] 章登宏,钟菊花,房毅,等. 温度传感器在热学实验中的应用[J]. 实验室研究与探索,2013,32(7):149-152.

Demonstration apparatus for thermal radiation and exploration on thermal radiation laws

MA Hong-liang, WANG Chun-tao, ZHANG Yi-bing, HAN Yong-mei, YI Chuan-xiang
(Physics Experimental Teaching Center, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The demonstration apparatus for thermal radiation consisting of radiation cube and infrared sensor was introduced. It could demonstrate the influence of temperature, color and roughness on radiant exitance. The Stefan-Boltzmann law and the inverse relation between radiant exitance and the square of distance were explored. The principle of greenhouse was demonstrated by inserting a piece of glass before the infrared sensor, which showed that the visible light could pass through the glass, while the infrared radiation couldn't.

Key words: thermal radiation; Stefan-Boltzmann law; infrared sensor; greenhouse

[责任编辑:郭 伟]