

贫钇 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超导材料的结构缺陷研究

刘 茜 温树林 严东生

(中国科学院高性能陶瓷和超微结构开放实验室, 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

方明虎 焦正宽 张其瑞

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

关键词 $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, 结构缺陷, 钉扎

高临界温度 (T_c) YBCO 氧化物超导体在实际应用中所具有的潜在优势使这一研究领域仍十分活跃. 大量研究表明: 这种材料的原始化学配比对其超导电性有明显的影响. 元素替代及非化学计量配比由于在纳米甚至原子尺度上引起成分扰动, 将使钙钛矿型骨架结构中各晶位处格点排列发生局部变化, 势必影响其超导行为. 至今报道的所有 $T_c \approx 90\text{K}$ 的 123 相氧化物均具有正交晶体结构、Cu-O 链和 Cu-O 面, 这些因素是维系超导电性的最基本结构特征.

本文讨论了非化学计量配比 $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 的显微结构. 与理想配比的 Y-123 氧化物相比, 贫 Y 样品仍旧保持了正交晶体结构及 123 主晶相, 但由于缺少 Y, 可能使 123 相与其它杂相甚至 Y 空位等结构缺陷共存, 在体系内引入小尺寸钉扎中心, 有益于改善体钉扎力密度 (F_p) 及临界电流密度 (J_c), 这也正是本工作的最初构思.

1 实 验

用常规固相反应法制备样品. 将分析纯 Y_2O_3 , BaCO_3 及 CuO 粉混合、煅烧、研磨、压片, 最后烧结成块材. SEM 观察发现 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 与 $\text{Y}_{0.9}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 晶粒大小分布相近, 均为 $10\mu\text{m}$ 左右.

用 JEM-200CX 高分辨透射电子显微镜观察样品的显微结构. 将块样在有机溶剂中研成细粉, 经超声分散后滴此悬浮液于碳支撑膜上, 供电镜观察用.

2 结 果

对比 Y-123 相, $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 可分解为 $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3)_{1-x}\text{O}_{7-t}(\text{Ba}_2\text{Cu}_3)_x\text{O}_{t-y}$ 或 $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z})(\square_x^{\text{Y}}\text{O}_{z-y})$. 因此, 在这个系统中, 正常 123 相将与其它杂相甚至 Y 空位共存, 这就决定了贫钇 Y-123 氧化物除具有 Y-123 的共性外, 还具有某些独特的结构及性质.

2.1 位错对

样品中存在一些纳米尺度的位错对. 图1示出一组无规分布的刃位错对. 额外的 Y123 结构块层沿 $a-b$ 平面从相对的方向插入正常层引起晶格畸变. 但构成位错对的二个位错具有大小相等, 方向相反的柏氏矢量, 因此它们产生的应力场可相互抵消. 在这一小区域内, 晶格仅经受了轻微的扰动. 此外, 位错线附近不可避免会产生一些点缺陷. 位错对的出现可提供小尺度钉扎中心.

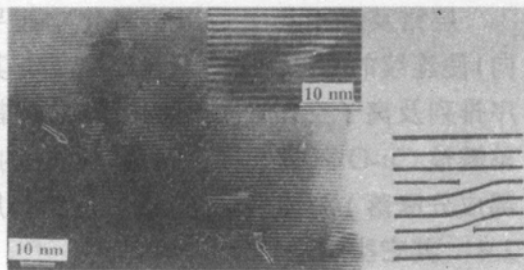


图1 纳米尺寸的位错对及缺陷模型

2.2 $2a_p$ 周期超结构

氧的化学计量强烈地影响 Y-123 的晶体结构及超导性. 贫氧或氧过量都将引起 Cu-O 链上 Cu 配位的变化, 可从 $[\text{CuO}_2]$ 变到 $[\text{CuO}_4]$, $[\text{CuO}_5]$, 甚至 $[\text{CuO}_6]$, 对应图 2(a) 中模型 (I) — (V) 的情况^[1-3]. 而 $2a_p$ 周期超结构意味着上述几种模型中的任意两种交替重复出现在一个微区中. 除了模型 (IV) 外, 这里我们提出模型 (VI) 和 (VII) 描述另二种 $2a_p$ 超结构. 可以认为在超结构形成过程中, 会出现一些点缺陷 (空位或填隙原子), 并伴随超导及非超导微结构共生现象. 图 2(b) 中给出了 $2a_p$ 超结构微畴图象. 从尺度及性质上分析, 如果微畴分布与磁通线分布匹配, 这种缺陷也具有钉扎作用.

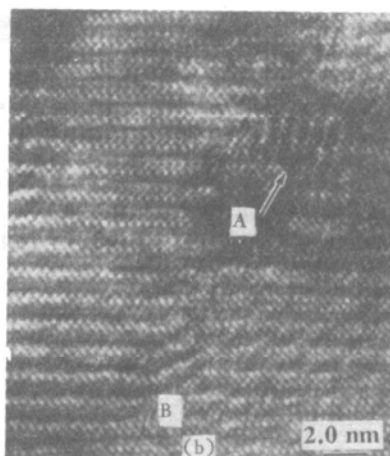
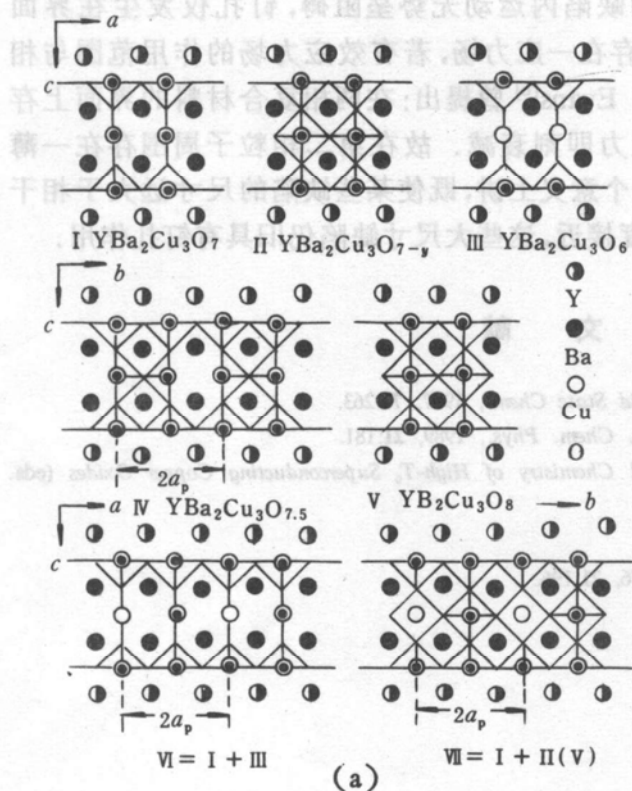


图2 $2a_p$ 超结构模型(a)及图象(b)

在(b)中 A 指示 $2a_p$ 超结构, B 指示一位错对

2.3 层错及多相共生

层错及多相共生是层状氧化物超导体中较常见的缺陷。由于层堆垛错配(主要沿 c 方向)使连续的 Cu-O 面中断, Cu-O 面与其它结构层相连, 在错配的过渡“界”上引起局部离子无序排列及离子空位产生。多相共生则指 Y-123 , Y-124 甚至 Y-247 相共生, 正常结构层中 Cu-O 单链被 Cu-O 双链替代。无论在晶粒内或晶界上, 多相共生都是以消耗多余 CuO (外加或局部成分涨落) 为前提, 并造成邻近结构层排列畸变, 它构成另一类缺陷源对钉扎有所贡献。

2.4 其它类型缺陷

前已述及, 在贫 Y 系统中, 由于组分偏离理想化学计量配比, 可能引起成分或结构调制。电镜观察表明: 在样品内存在离子排列无序引起的微畴及 BaO 等杂相。它们的尺度在几十纳米范围, 是一类较大尺寸缺陷。

3 讨 论

显微结构观察结果及相应的结构模型证明: 贫 Y Y-123 材料中存在多种结构缺陷, 与我们前述的观点相一致, 即可以把 $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 视为正常 Y-123 与其它杂相甚至离子空位共存体系。非化学计量配比引起的化学环境变化增加了系统的混乱度, 诱发不同尺度的结构缺陷。如果结构缺陷在尺度及分布上适宜匹配钉扎, 则有益于提高 F_p 和 J_c 值。实验已证明: 与正常 Y-123 相比, 贫 Y 样品在高场下 J_c 增加, F_p 增强, 结构缺陷在一定程度上起了有效钉扎中心的作用¹⁾。在贫 Y 样品中, 以小尺寸结构缺陷为主, 它们与相干长度同数量级, 是有效的钉扎中心。而磁通线在微畴等较大尺寸的缺陷内运动无势垒阻碍, 钉扎仅发生在界面上^[4]。因此我们假定在基体与大缺陷的界面上存在一应力场, 若有效应力场的作用范围与相干长度尺度相当, 这一应力层将阻碍磁通运动。Evans^[6] 曾提出: 在两相复合材料的界面上存在切向压缩应力及径向张应力, 稍远离界面, 应力即刻衰减。故在第二相粒子周围存在一薄应力层, 且第二相粒子越大, 应力层越厚。从这个意义上讲, 即使某些缺陷的尺寸远大于相干长度, 只要其周围的有效应力层厚度与相干长度接近, 这些大尺寸缺陷仍旧具有钉扎作用。

参 考 文 献

- [1] Hervieu, M., Domenges, B., Michel, C. et al., *J. Solid State Chem.*, 1987, 71:263.
- [2] Hervieu, M., Domenges, B., Raveau, B. et al., *Mater. Chem. Phys.*, 1989, 21:181.
- [3] Raveau, B., Michel, C., Hervieu, M. et al., *Crystal Chemistry of High- T_c Superconducting Copper Oxides* (eds. Gonser, U. et al.), Springer-Verlag, 1991, 168.
- [4] Matsushita, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981, 20:1955.
- [5] Evans, A. Q., Langdon, T. G., *Prog. Mater. Sci.*, 1976, 21:196.

1) 方明虎, 博士论文, 浙江大学物理系, 1992.