

## YBCO 高温超导体与氧化物衬底的化学反应性

赵良仲

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

**关键词:** 钇钡铜氧高温超导体 氧化物衬底材料 固态酸碱反应 酸碱参数

在高温超导膜的制备过程中,膜与衬底的化学反应能导致超导体的化学组成,晶体结构和运输性质发生改变,因而是影响膜质量的重要因素.这种化学反应与衬底材料的性质密切相关.但是,至今尚缺乏一种比较令人满意的、普遍适用的超导体与衬底相互作用理论和用于估计这种反应性的参数.本文首次提出  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) 高温超导体与氧化物衬底的化学反应本质上是固态酸碱反应,其反应性可用衬底氧化物的酸碱参数来估计,主要反应产物为含钡的衬底氧化物盐类.本文提出的这一规律也与实验结果符合.

这一规律的提出首先是基于下述的高温超导体酸碱性实验结果:1.当 YBCO 超导体粉末溶于纯水时,在短时间(1~2分钟)内溶液的 pH 值由纯水的大约 6 迅速上升至 11 以上;2.过滤 YBCO 的水溶液,将滤液蒸干得到白色固体,XPS 检测结果其金属离子是钡,没有检测到明显的钇和铜信号,因此上述溶液中的碱性物质应当主要是氢氧化钡;3.定量分析表明 YBCO 中的钡在热水中的溶解度大于冷水中;4. YBCO 与稀酸发生强烈反应,超导相迅速分解,而室温下它与浓碱溶液无强烈反应.以上实验结果表明 YBCO 超导体是一种较强的碱性材料,而且其碱性主要来源于 YBCO 中的 Ba—O 成份.若用 BaO 代表 YBCO 的反应活性成份,则它与  $\text{SiO}_2$  衬底材料的反应热为  $-270\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,在 1 个大气压下在室温和  $900^\circ\text{C}$  它与  $\text{SiO}_2$  的反应自由能变化分别为  $-268\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $-263\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,即 BaO 与  $\text{SiO}_2$  的反应是放热反应,反应自由能变化为负值,在热力学上可以发生.因此本文提出:作为一般规律, YBCO 超导体与氧化物衬底的化学反应本质上是固态酸碱反应,其反应性主要取决于衬底氧化物的酸碱性,反应产物必有钡和衬底氧化物生成的盐类.

为了定量地描述衬底氧化物的酸碱性,本文根据 Bratsch<sup>[1]</sup> 提出的关系式计算了某些常用二元氧化物衬底的酸碱参数  $a$ :

$$a = 33.7 \times \delta_{\text{O}} + 9.2$$

式中  $\delta_{\text{O}}$  为氧原子上的电荷,本文采用 Sanderson<sup>[2]</sup> 提出的数值.计算得到的  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的  $a$  值分别为  $-7.65$ ,  $-5.63$ ,  $-1.25$  和  $+1.45$ .通常可以认为当  $a < -5$  时氧化物为碱性,  $a > 0$  时氧化物为酸性,  $-5 < a < 0$  时氧化物为两性;  $a$  值愈大酸性愈强.故上述氧化物的

1991年6月24日收到初稿,8月8日收到修改稿.

酸性依  $MgO < ZrO_2 < Al_2O_3 < SiO_2$  的次序增强。本文预测它们与YBCO的反应性也将依上述次序增强。

为了在实验上验证上述预测，本文作出了上述氧化物的酸碱参数对于YBCO-衬底氧化物混合物在900°C加热2h后混合物中的YBCO相对体积百分数的关系图(见图1)。YBCO相对体积百分数引自Koinuma等人<sup>[3]</sup>的工作。图1清楚地显示了YBCO相对体积百分数随 $a$ 增大而减少，即YBCO-衬底氧化物的化学反应性随衬底氧化物的酸性增强而增强。根据这一规律人们很容易理解 $SiO_2$ 衬底与YBCO有很强的反应性，以致于直接淀积在 $SiO_2$ 衬底上的YBCO膜一般不呈现高温超导性，而 $MgO$ 是最稳定的衬底材料，正如文献<sup>[3-5]</sup>的实验已经证明的那样。实验还已经多次证实，衬底氧化物 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 和 $ZrO_2$ 与YBCO的主要反应产物分别为 $Ba_2SiO_4$ 、 $BaAl_2O_4$ 和 $BaZrO_3$ <sup>[3-5]</sup>。因此本文提出的YBCO-衬底氧化物化学反应一般规律与实验结果符合。

最近，笔者又发现本规律也基本上适用与Bi-Sr-Ca-Cu-O超导体与氧化物衬底的化学反应。这是因为铋系超导体也有较强的碱性。本文相信本规律不仅对于了解超导膜与衬底的化学反应本质，而且对于选择合适的衬底材料有一定指导意义。

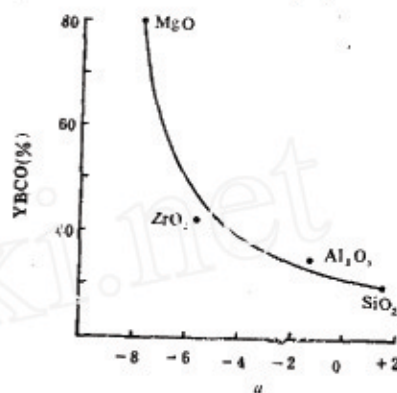


图1 衬底氧化物的酸碱参数( $a$ )对于YBCO-衬底氧化物混合物经过900°C加热后混合物中YBCO的相对体积百分比作图

Fig.1 Plot of the acid-base parameter ( $a$ ) of oxide substrate materials against the relative volume fractions of superconductivity for mixture of YBCO and the substrate materials after heat-treatment at 900°C

#### 参 考 文 献

- [1] Bratsch, S. G., *J. Chem. Educ.*, 1988, 65, 877
- [2] Sanderson, R. T., "Chemical Bonds and Bond Energy", p. 126, Sec. Ed., Academic Press, 1976
- [3] Koinuma, H., Fukuda, K., Hashimoto, T., Fueki, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, 27, L1216
- [4] Kovacheva, D., Petrov, K. and Peshev, P., *Mat. Res. Bull.*, 1989, 24, 1295
- [5] Cheung, C. T. and Ruckenstein, E., *J. Mater. Res.*, 1989, 4, 1



# THE CHEMICAL INTERACTION OF YBCO HIGH- $T_C$ SUPERCONDUCTOR WITH OXIDE SUBSTRATE MATERIALS

Zhao Liangzhong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

## ABSTRACT

Chemical experiments and XPS analysis indicate that YBCO superconductor is a relatively strong base, and Ba-O components in YBCO is primarily responsible for its basicity. Based on the basic property of YBCO, it is suggested that the chemical interactions between YBCO and oxide substrate materials is primarily solid acid-base reactions. The acid-base parameters for substrate materials (MgO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>) are calculated and used as a scale for measuring the acidity or basicity of the oxide substrates and for evaluating the YBCO-substrates chemical reactivity. It is found that the chemical reactivity increases with increasing acid-base parameter (or increases with increasing acidity) of the substrate materials. Therefore the chemical reactivity with YBCO increases in the order of MgO < ZrO<sub>2</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < SiO<sub>2</sub>.

The above rule is also suitable for chemical reaction of BSCCO superconductor with oxide substrate materials.

**Keywords:** YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> high- $T_C$  superconductor, Oxide substrate materials, Solid acid-base reaction, Acid-base parameter