

# $(\text{Bi}, \text{Pb})_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ 系统的超导电性 与相结构的关联

夏健生 曹烈兆 徐 成<sup>1)</sup> 王顺喜 陈 健<sup>2)</sup> 陈祖耀<sup>3)</sup> 张其瑞

(中国科学技术大学物理系)

1988年10月24日收到

本文研究了两组单相样品  $\text{Bi}_3\text{PbCa}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  和  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  的物相与超导电性之间的关系。发现两组样品同属 4334 相材料,但它们的超导电性存在很大差异。引起这种差别的原因可能来自于晶胞内部的原子排列,氧缺位的数目及其分布,以及电子结构等精细结构的不同。

## 一、引 言

自从 Michel 等<sup>[1]</sup>发现 Bi 系超导电性以来,人们通过添加元素<sup>[2]</sup> 和进行部分元素替代<sup>[3]</sup> 的方法,成功地改善了 Bi 系氧化物的超导性能。零电阻从 22K 提高到 85K,目前达到 107K。但是,随着体系元素的增多,其相结构也变得愈来愈复杂。这使得超导电性的物理研究,诸如高温超导电性的起源,以及影响超导电性的因素等问题,变得十分困难。因此,人们对各相的分离或掺杂以稳定某一相的超导电性十分感兴趣。最近,我们采用适当的烧结工艺成功地合成了零电阻为 103K, 名义组分为  $\text{Bi}_3\text{PbCa}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  的单相材料。通过  $R(T)$  和交流磁化率,以及 X 射线电子能谱 (XPS) 的测量,并结合物相分析的结果,研究了影响 Bi 氧化物超导电性的几个重要因素。特别着重于相结构与超导相之间的关系,并就 Pb 原子对  $T_c$  的影响机制等作了讨论。

## 二、实验方法

采用固态反应法合成两组样品,其名义组分分别为  $\text{Bi}_3\text{PbCa}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  和  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ 。具体工艺过程在文献[4]中已作报道。样品的 X 射线粉末衍射图从 D/MAX- $\gamma$ A 型衍射仪上得到,并用自编程序在 IBM 微型计算机上进行物相分析。同时使用 X-650 型电子扫描显微镜和高分辨率透射电子显微镜对样品的微结构和晶体结构进行分析。XPS 测量在 ESCA-LAB MKII 电子能谱仪上进行。事先对样品的表面作严格的清洁处理,使用  $\text{MgK}\alpha(1253.6\text{eV})$  做为激发源。电阻测量采用标准的四端引线方法,电压测量精度为  $10^{-8}\text{V}$ 。交流磁化率测量应用互感电桥,电桥灵敏度为  $0.1\mu\text{H}$ , 交流场幅值为

1) 基础物理中心; 2), 3) 应用化学系。

0.1mT, 频率为 119Hz.

### 三、实验结果与讨论

图 1(a) 是样品  $\text{Bi}_3\text{PbCa}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  的典型 X 射线粉末衍射谱图. 与不掺 Pb 的单相 (4334) 样品(图 1(b)) 相比较, 前者除多一个  $d$  值为 2.88 与 Pb 氧化物有关的附加小峰之外, 所有衍射峰都能与后者很好的符合. 其晶胞参数为  $a = 5.39 \text{ \AA}$ ,  $b = 27.03 \text{ \AA}$ ,  $c = 30.56 \text{ \AA}$ . 使用高分辨率透射电子显微镜对两组样品进行仔细的观察也没有发现晶胞参数存在可分辨的差异. 因此, 我们认为它们同属 4334 相的单相材料. 值得一提的是, 制备单相样品的条件(组分, 温度, 气氛以及热处理时间)非常苛刻. 虽然许多样品的  $T_c$  很高, 但其相组成要复杂得多. 另外, 很多研究者<sup>[2,3,5]</sup> 认为 110K (或 120K) 超导相对应有更大的  $c$  轴 ( $c = 38.22 \text{ \AA}$ <sup>[6]</sup>), 甚至认为高  $T_c$  的主要原因是晶胞  $c$  轴增长. 在含 Pb 样品中, 应用多级衍射和高分辨率电子显微镜等手段, 均没有发现更大  $c$  轴存在的可能, 尽管样品的零电阻温度已达 103K, 其高  $T_c$  相的比例已接近 1/2.

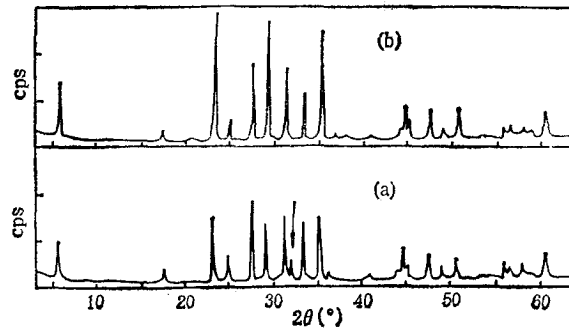


图 1 X 射线粉末衍射图 (a)  $\text{Bi}_3\text{PbCa}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ ; (b)  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$

尽管含 Pb 和不含 Pb 样品具有相同的晶体结构, 但它们的超导性能却存在较大的差别. 图 2 (见图版 I) 是两种样品的  $R(T)$  和交流磁化率  $\chi(T)$  的测量曲线. 可以看出, 含 Pb 样品零电阻温度达到 103K. 交流磁化率曲线上出现两次超导转变, 分别发生在 105K 和 65K. 这意味着含 Pb 样品包括两个超导相. 实验发现高  $T_c$  相的比例与样品制备条件紧密相关. 在氧气氛中热处理时间愈长, 高温相愈大. 图 2 中样品就是在 850℃ 的氧气氛中热处理 124h. 对于不含 Pb 的样品, 只有一个超导转变发生在 78K 左右. 实验中还发现, 不含 Pb 样品的高  $T_c$  相愈少, 单相性愈好, 没有高温相时单相性最好.

从上述晶体结构和超导电性的实验结果可以看出, 在 4334 相材料中至少包含 3 个超导相 (105K, 75K 和 65K). 它们有些可以共存 (105K 和 65K), 有些则不能共存 (75K). 造成样品超导电性差别的根本原因可能是与晶胞内部原子的有序及无序, 氧空位的数目及其分布, 原子的价态和电子结构特征等等直接相关. 而这些因素是随掺杂和样品的制备工艺而变化的. 例如, 在化学上,  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  和  $\text{Pb}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  是两种互溶的化合物. 显然, 适量的 Pb 进入晶格, 会使 Bi 原子和 O 原子甚至其他原子的排列发生变化. 换言之, 晶胞内原子排列从有序变到无序. 这必然会导致电子的分布发生变化, 从而

有利于高温超导电性的发生和稳定。XPS 测量结果为上面的推断提供了证据。图 3 (见图版 I) 是两组样品的 O 1s 谱, 掺 Pb 以后, 位于低结合能端 528.6eV 的峰强减小, 而在高结合能端 534.5eV 处出现一个新的宽峰。样品的超导电性愈好, 这种变化也愈大。这个结果表明样品内氧的状态发生了变化, 从低价态转到高价态。在多相  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_y\text{Sr}_z\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) 的体系中也得到了类似的结果。

从上面的实验结果可以看出, 化学组成和晶体结构是产生高温超导电性的必要条件, 但并不充分。即使在同一结构特征下, 由于这种层形大格子化合物的包容性很大, 其中某个原子的存在或者易位与否并不影响其晶体结构。但是, 却能引起周围的原子以及它们的电子结构发生变化, 从而改变系统的 Fermi 面构造和 Fermi 能, 以及 Fermi 面上电子态密度  $N(\epsilon_F)$  等与超导电性紧密相联的物理参量。也许正是由于这种存在于晶胞内部的精细差别导致系统超导电性的巨大差异, 使之成为高  $T_c$  相, 低  $T_c$  相, 乃至不超导。Torrance 等人<sup>[7]</sup>发现三种 La-(Ba, Sr)-Cu-O 材料是很好的金属但并不超导。结构上与 La 系超导体并无明显差别。这也说明了超导电性可能起源于更细微的结构差别。

除了上述因素之外, 样品的微结构差别也可能引起样品超导电性的变化。使用扫描电子显微镜对两组样品进行了形貌分析。其结果如图 4 (见图版 I) 所示。从照片上可以看出, 不含 Pb 样品的晶粒要比含 Pb 样品的晶粒大得多。而且带状的层形结构也非常明显。掺 Pb 以后使得晶粒细化, 晶粒多为大小均匀的碎片状。这样一来, 晶粒间的连接自然会更紧密, 连通性也会更好。

从目前的报道<sup>[3,6]</sup>来看, 人们对于掺 Pb 的作用认识不一。这可能是样品相结构复杂化带来的困难。从我们单相样品的结果可以得出如下结论: 首先, Pb 使得样品晶粒细化, 从而改善了样品的连通性是无疑的。其次, Pb 可能进入晶格, 并取代 Bi 的位置。因为上面已经提到 Pb, Bi 化合物有很好的互溶性, 而且它们的离子半径也基本一致。另外, 在 XPS 的谱上, 含 Pb 样品的 O1s 和 Sr3d 谱有较大畸变似乎也说明 Pb 已取代 Bi 位。当然这还需要更直接的实验证明。也许正是由于 Pb, Bi 原子的强烈无序化带来有利于提高  $T_c$  的因素。因此, 更深入地研究 Pb 在 Bi 系超导电性的影响, 对于探索高温超导电性的物理机制有一定的启发作用。

[1] C. Michel, M. Hervieu *et al.*, *Z. Phys.*, **B68**(1987), 421.

[2] H. Maeda, Y. Tanaka *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(2) (1988), (in press).

[3] S. M. Green, C. Jiang *et al.*, submitted to *Phys. Rev. Lett.*.

[4] J. S. Xia, M. H. Fang *et al.*, submitted to *Europhysics Letters*.

[5] S. H. Chen, Z. Y. Chen *et al.*, submitted to *modern Phys. Lett. B*.

[6] R. Ramech, G. Thomas *et al.*, submitted to *Phys. Rev. Lett.*

[7] J. B. Torrance, Y. Tokura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 542.

## THE RELATION BETWEEN SUPERCONDUCTIVITY AND STRUCTURE IN $(\text{Bi,Pb})_x\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ SYSTEM

XIA JIAN-SHENG   CAO LIE-ZHAO   XU CHEN\*   WANG SHUN-XI

CHEN JIAN\*\*   CHEN ZU-YAO\*\*   ZHANG QI-RUI

*(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)*

### ABSTRACT

The relationship of the structure and superconductivity in the system  $\text{Bi}_x\text{Pb}_{4-x}\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  and  $\text{Bi}_x\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$  is investigated. It is found that both systems belong to the material with 4334 phase identically but they have different superconductivity. The reason causing this difference may be the subtle variation coming from the arrangement of atoms, the number and distribution of oxygen deficiency and the feature of electrons within the cell.

---

\* Center of General Physics, \*\* Department of Applied Chemistry.