

# BPSCCO(2223) 中类 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 杂相析出的动力学研究

张留琬 蔡培新 陈廷国

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

(1994年6月27日收到)

利用等温原位电阻测量和热重分析等方法, 深入研究  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  超导材料在不同温度下氧气和空气中的退火行为, 发现电阻率和重量均随退火时间单调增加, 最后趋于平衡. 同时观察到类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相析出, 调制结构由 Pb 型(波矢  $q = \beta_1 b$ ) 逐渐转变为 Bi 型( $q = \beta_1 b + c$ ), 适量的杂相析出使  $T_c(0)$  有所增高. 根据电阻率变化的规律判断, 类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相析出受 2223 母相  $\text{Bi}_2-\text{O}_2$  层中  $\text{Pb}^{+2}$  离子的二维扩散控制, 求得  $\text{Pb}^{+2}$  离子的扩散激活能为 1.47 eV. 讨论了类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  析出导致电阻率变化的原因.

PACC: 7440; 0560; 6475

## 1 引言

有关铋系超导体中氧行为及其对超导电性和结构的影响的研究已有大量报道<sup>[1-4]</sup>, 但对铅的行为和作用尚未引起人们足够的重视. 掺铅是制备纯 2223 相超导材料之所必须, 然而有意思的是, 2223 相材料在低于烧结温度下氧化气氛中退火时, 部分铅离子将析出体外, 由  $\text{Pb}^{+2}$  变为  $\text{Pb}^{+4}$ , 生成类  $\text{Cu}_2\text{PbO}_4$  (含少量锶、钙和铋)<sup>[9,10]</sup>. 由此可见, 铅离子存在的形态与氧密切相关. 迄今, 有关氧影响的研究报道虽多, 但各家所得实验结果各不相同, 众说不一<sup>[1-4]</sup>. 究其原因, 很可能是对铅的行为不够了解所致. 人们在研究氧含量与超导电性关系时, 往往置试样于不同温度或不同氧分压下进行退火以改变其氧含量, 岂知高温氧化气氛中退火不可避免会引起类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相析出(至于能否被 XRD 探测出来, 则另当别论), 从而导致 2223 相微结构的变化. 为了准确揭示氧的作用, 首先要弄清 2223 相中铅的行为. 目前有关铅的行为, 包括其存在形态、运动和铅含量与微结构之间的关系尚不够清楚, 大多数的报道亦仅限于定性描述<sup>[7,9-11]</sup>. 本文利用热重分析、原位电阻测量和电子显微镜观察等方法, 以期揭示铅的行为, 提出铅离子的扩散机制, 以及研究类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相析出对结构和超导性能的影响. 有关类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  析出的热力学问题将另文报道.

## 2 实验方法

用固相反应法于 855℃ 空气中烧结名义组分为  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  (下称 BPSCCO)

的矩形超导试样,随后于空气中炉冷至室温。XRD 分析表明,所有试样仅出现一组与 2223 相对应的衍射峰,可以认为在 XRD 分析精度范围内试样为纯 2223 相。为了研究各种条件下热处理时电阻率的变化,使用 7081 精密数字电压表(测量电流为 1mA)进行实时原位电阻测量,并由计算机采集数据。为了避免因试样差异带来影响,原位电阻测量实验自始至终均用同一试样。等温退火在横的管式炉中进行,其气氛或为流动的氧气(99.9%)或为流动的氮气(99.99%)或为自然流动的空气,前二者的流动速率均为 20ml/min。进行等温原位电阻测量过程中,同时陪伴多个试样作 XRD,TEM,和 EPMA 分析之用。用 JEM-4000EX 透射电子显微镜进行电子衍射分析,研究调制结构变化。 $T_c$  测量采用标准四极法,测量电流为 1mA。利用 NETZSCH 型热重分析仪测量原位等温退火过程中试样重量的变化。

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 电阻率测量

1) 脱氧和吸氧 图 1 为 BPSCCO 2223 相试样空气中从 855℃ 降温(冷却速率  $\dot{T} = 5\text{K/min}$ ) 至 700℃ 在氮气和氧气中短时间内等温退火时电阻率的变化。由图 1 可见,在氮气中电阻率单调增加至饱和值,切换为氧气后电阻率快速下降至极小值。若立即再循环,上述过程完全可逆。经多次循环后对陪伴试样进行 XRD 分析,未见有任何杂相衍射峰出现,如图 2(a) 所示。Zhou 等人<sup>[6,8]</sup>曾对 2223 相超导体的吸氧和脱氧过程进行过深入的研究,观察到脱氧时电阻率增加,吸氧时下降,他们还指出吸氧速率比脱氧快得多。无疑图 1 所示的电阻率变化归因于 2223 相的脱氧和吸氧过程。

2) 类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相析出 若在图 1 曲线的 C 处(电阻率极小值)继续进行氧气退火,电阻率又缓慢上升,最后趋向平衡,其典型曲线如图 3 所示。值得指出,该现象在我们的实验温区(650—800℃)均普遍存在,不仅在氧气中,而且在空气中退火亦如此。图 2(b) 为一陪伴试样经 700℃ 氧气退火 3850min 后的 XRD 图。比较图 2(a) 和(b) 可以发现,后者比前者多出一组  $2\theta = 17.8^\circ, 31.1^\circ, 31.4^\circ, 44.8^\circ$  和  $55.8^\circ$  的衍射峰,该组衍射峰已被指认为正交类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相<sup>[10]</sup>。可以肯定,图 3 所示的电阻率增加与类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂

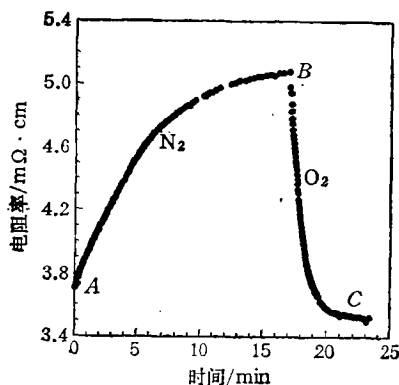


图 1 BPSCCO 700℃ 短时间退火时电阻率的变化  $A \rightarrow B$  氮气;  $B \rightarrow C$  氧气

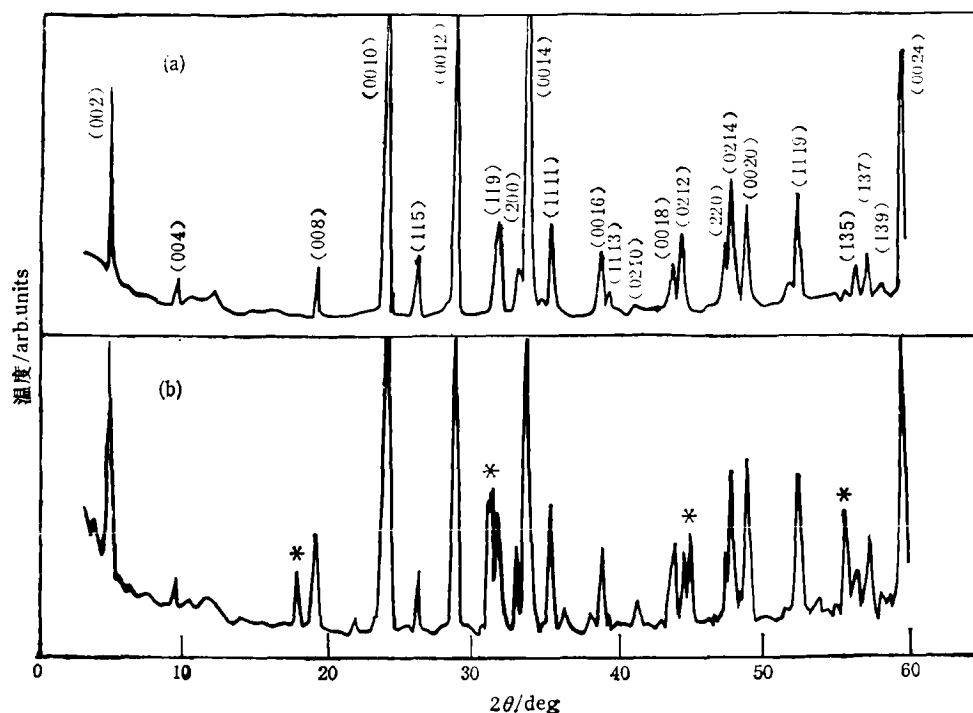


图2 BPSCCO 块体试样经不同热处理后的 XRD 图 (a) 为 700℃ 氮气和氧气中短时间退火, 对应于图 1 中 C; (b) 为 700℃ 氧气中退火 3850 min

相析出有关。EDS 分析表明该杂相的组成为  $(\text{Sr}_{0.22}\text{Ca}_{1.55}\text{Cu}_{1.13})(\text{Bi}_{0.04}\text{Pb}_{0.99})\text{O}_x$  或者  $(\text{Sr}_{0.17}\text{Ca}_{1.70}\text{Cu}_{0.13})\text{Pb}_{0.98}\text{O}_x$ 。

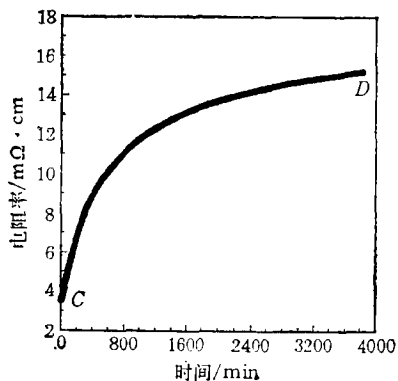


图3 700℃ 氧气中退火时, BPSCCO 2223 相试样电阻率随时间的变化

### 3.2 氧化处理时重量变化

人们普遍相信 2223 相中的铅离子为正二价, 而类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  中铅离子为正四价。另有证据(见后面的调制结构变化和文献 [9]) 表明组成类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相的铅离子来自 2223 母相, 若如此, 析出杂相时需要补充氧, 因而有增重现象发生。图 4(a) 为空气炉冷试样(室温重量  $W_0 = 977.2\text{mg}$ ) 在流动的混合气体中快速升温 ( $\dot{T} = 20\text{K/min}$ ) 至 750℃ 切换为氧气后的相对重量变化,  $\Delta W = [W(t) - W(0)]/W_0$ ,  $W(0)$  和  $W(t)$  分别为氧气退火起始和  $t$  时刻的重量。由图 4 可见, 增重

过程呈明显的两阶段:  $P-Q$  段增重迅速继而出现短时的亚平衡;  $Q-S$  段增重缓慢最后将趋于平衡。与图 1 比较, 容易断定,  $P-Q$  段对应于母相吸氧, 而  $Q-S$  段与类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相析出有关。

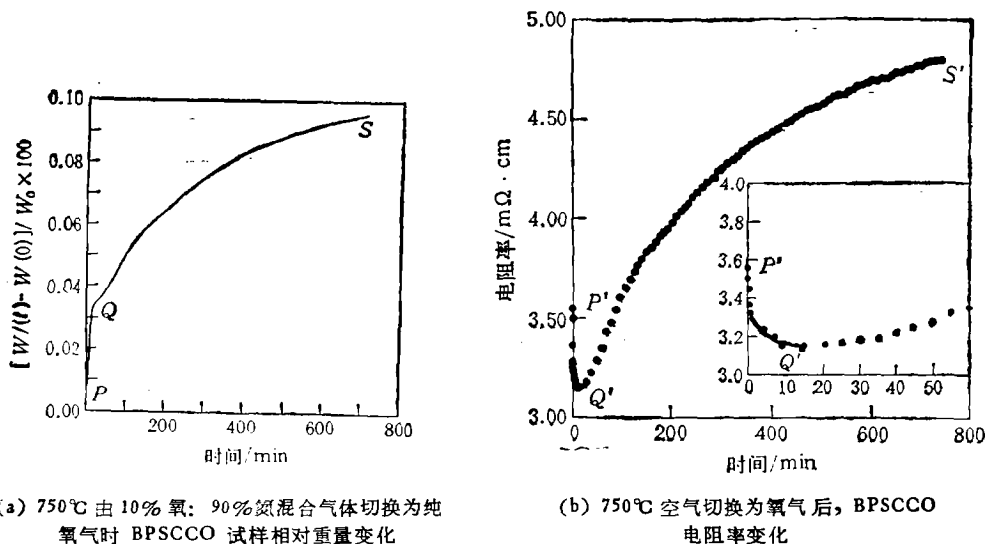


图 4

由图 4(a)可求得  $Q-S$  段相对重量增加为 0.061%, 形式上相当于每单胞增加的氧离子数为 0.039。如果认为每析出一个铅离子需要补充一个氧离子, 则由  $Q-S$  段增重可估算出经 750℃ 氧气退火 685min 后 2223 相每单胞已有 0.039 个  $\text{Pb}^{+2}$  离子析出体外, 即 2223 相中铅的浓度减少了 9.8%。必须指出, 由于实验时间限制,  $Q-S$  段增重尚未达到平衡。

### 3.3 电阻率与重量变化的比较

图 4(b)为 BPSCCO 试样在空气中快速升温 ( $\dot{T} = 20\text{K/min}$ ) 至 750℃ 切换为氧气后的电阻率变化, 其  $\rho-t$  关系也表现为两个阶段: 在  $P'-Q'$  段电阻率快速下降至极小值, 在随后的  $Q'-S'$  段又缓慢增大并趋于平衡。比较图 4(a)和(b), 发现两者惊人地相似, 显然  $P'-Q'$  段对应于 2223 母相吸氧, 而  $Q'-S'$  段则对应于类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相析出过程。由图 4(a)和(b)可以得到  $Q'-S'$  段电阻率增加与  $Q-S$  段相应的增重之间的关系, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 两者存在良好的线性关系, 表明类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相析出过程中电阻率和重量变化遵从同一规律, 从而使我们有可能通过电阻率测量来研究 2223 相中铅离子的运动和析出过程。此外, 图 4(b) 曲线早期的电阻率增加较为平缓 (见图 4 中插图), 由此可看出类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  析出是一个形核长大过程。

### 3.4 退火温度对类 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 杂相析出速率的影响

同一 BPSCCO 试样在不同温度氧气中退火的归一化电阻率  $\rho_*$  随时间的变化如图 6 所示,  $\rho_* = [\rho(t) - \rho(0)] / [\rho(\infty) - \rho(0)]$ ,  $\rho(0)$ ,  $\rho(t)$  和  $\rho(\infty)$  分别表示起始、 $t$  时刻和达到平衡时的电阻率。采用同一试样旨在避免因试样形状、密度、晶粒尺寸和内部显微组织等差异带来的影响。每一温度氧气退火后均经 700℃ 氮气长时间退火以消除类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相, 然后切换为氧气。有关杂相分解的动力学过程将在另文中详述, 其定性过程可见文献[10]。由图 6 可见, 退火温度愈高, 归一化电阻率  $\rho_*$  增大愈快, 达到平衡所

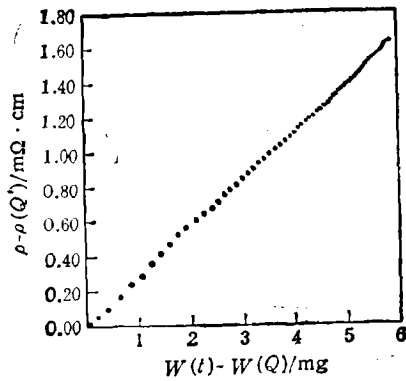


图5 750℃  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  形成过程中, 试样重量增加与电阻率增加之间的线性关系

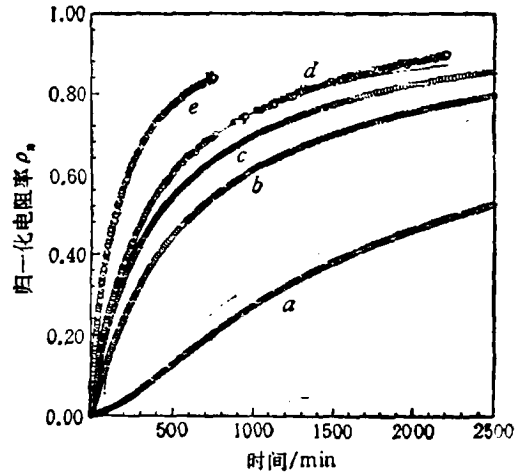


图6 不同温度氧气中退火, BPSCCO 2223 相试样归一化电阻率随时间的变化 ○ 为实验值; 实线为理论拟合值; a 为 650℃; b 为 700℃; c 为 725℃; d 为 750℃; e 为 800℃

需时间愈短。可以肯定, 类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相析出是一个受热激活控制的形核长大过程。

### 3.5 扩散方程

铋系 2223 相为层状结构, 将  $\text{Bi}_2-\text{O}_2$  层中铅离子析出体外过程视为二维扩散应为合理。从电子探针的结果可知, 类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相颗粒较大 (尺寸为 10—30 μm), 但数量较少, 等温氧化处理时, 铅离子从 2223 相体内到达颗粒表面后, 还需通过界面扩散至类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相处。作为一种近似, 可将每一颗粒视作铅离子析出的基本单位, 而将晶粒远处的杂相作为铅离子的尾闾。因此, 氧气中等温退火析出类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相的过程可简化为 2223 相晶粒中的铅离子在一无限二维单相系统中的扩散问题。设晶粒为圆盘状, 平均半径为  $a$ , 以圆盘中心为原点, 在圆盘平面内建立二维极坐标系, 则铅离子在二维系统中的扩散方程为

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 c'}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c'}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c'}{\partial \theta^2} \right], \quad (1)$$

式中  $c'$  为 2223 相中铅的浓度, 其初始值为  $c_i$ , 平衡值为  $c_f$ ;  $c_f$  为实验条件下 2223 相中铅的固溶度, 它与温度和氧分压有关;  $D$  为扩散系数, 注意, 这里我们已将  $D$  作为常数处理 (见讨论)。为了方便起见, 引入归一化浓度  $c = (c' - c_f)/(c_i - c_f)$ , (1) 式改写为

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \left[ \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} \right] \\ t = 0: \quad c &= 1, \quad r < a, \\ c &= 0, \quad r > a. \end{aligned} \quad (1')$$

利用格林函数方法<sup>[12]</sup>求得  $t$  时刻  $(r, \theta)$  处归一化的铅浓度为

$$c(r, \theta, t) = \int_0^a \int_0^{2\pi} \frac{1}{4\pi Dt} \exp \left[ -\frac{r^2 + r_1^2 - 2rr_1 \cos(\theta - \theta_1)}{4Dt} \right] r_1 dr_1 d\theta_1. \quad (2)$$

由于对称性关系,  $c$  应与  $\theta$  无关, 不妨令  $\theta = 0$ , 得

$$c(r, t) = \frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \int_0^a \exp\left(-\frac{r_1^2}{4Dt}\right) r_1 dr_1 \int_0^{2\pi} \exp\left(\frac{rr_1 \cos \theta_1}{2Dt}\right) d\theta_1, \quad (2')$$

将  $\exp\left(\frac{rr_1 \cos \theta_1}{2Dt}\right)$  进行 Taylor 级数展开, 得

$$\int_0^{2\pi} \exp\left(\frac{rr_1 \cos \theta_1}{2Dt}\right) d\theta_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{rr_1}{2Dt}\right)^n \int_0^{2\pi} \cos^n \theta_1 d\theta_1.$$

利用积分的递推关系, 最后得

$$c(r, t) = \frac{1}{2Dt} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \int_0^a r_1 \exp\left(-\frac{r_1^2}{4Dt}\right) I_0\left(\frac{rr_1}{2Dt}\right) dr_1, \quad (3)$$

式中  $I_0$  为第一类变型贝塞耳函数<sup>[13]</sup>。我们感兴趣的是晶粒内铅的总浓度随时间的变化, 将(3)式对圆盘晶粒积分, 则有

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^a 2\pi h c(r, t) r dr \\ &= \pi a^2 h \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4Dt}{a^2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{a^2}{4Dt}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\frac{a^2}{4Dt}\right)^m \right]^2, \end{aligned} \quad (4)$$

式中  $h$  为晶粒厚度。由上式得 2223 相体内归一化的平均铅浓度为

$$\overline{c(t)} = \frac{Q}{\pi a^2 h} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4Dt}{a^2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{a^2}{4Dt}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\frac{a^2}{4Dt}\right)^m \right]^2. \quad (5)$$

### 3.6 理论计算与实验结果比较

类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相析出的总量应正比于 2223 相体内铅含量的减少, 根据图 5 可知, 铅含量减少正比于电阻率增加, 因此归一化电阻率变化与 2223 相内归一化的平均铅浓度应有如下关系:

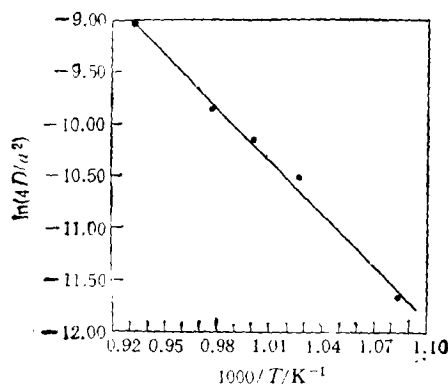
$$\rho_s(t) = 1 - \overline{c(t)} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4Dt}{a^2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{a^2}{4Dt}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\frac{a^2}{4Dt}\right)^m \right]^2. \quad (6)$$

由上式对图 6 的实验数据进行计算、拟合, 得到图 6 所示的实线。由图 6 可见, 理论值与实验值符合很好, 但初期 ( $\rho_s < 0.2$ ) 理论值明显偏离实验值, 这与形核过程有关。由此我们相信, 类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  析出速率受 2223 相中  $\text{Pb}^{+2}$  离子扩散速率控制, 其运动符合二维扩散机制。值得指出的是, 在拟合过程中引入了两个参量  $\rho(\infty)$  和  $4D/a^2$ 。原则上  $\rho(\infty)$  可由实验求取, 但因实验时间不可能无限延长, 一般情况下当  $\rho_s$  为 0.9 左右则告结束。另一参量  $4D/a^2$  则是本文最感兴趣的, 它随退火温度而变。表 1 列出该参量与温度的关系。根据扫描电子显微镜观察, 估计本实验试样的平均晶粒尺寸 ( $2a$ ) 约为  $10\mu\text{m}$ 。由此可得不同温度下  $\text{Bi}_2\text{-O}_2$  层中  $\text{Pb}^{+2}$  离子的扩散系数  $D$  值, 亦列于表 1 中。

将表 1 所列参量  $\ln(4D/a^2)$  对  $1/T$  作图, 并用最小二乘法拟合得一直线, 如图 7 所示。由图 7 可见,  $D$  与退火温度之间符合 Arrhenius 关系  $D = D_0 \exp[-H/KT]$ 。根据直线的斜率立即得 2223 相  $\text{Pb}^{+2}$  离子在  $\text{Bi}_2\text{-O}_2$  层中的扩散激活能  $H = 1.47\text{eV}$ 。

表 1  $4D/a^2$  和扩散系数  $D$  与退火温度的关系 ( $2a = 10\mu\text{m}$ )

| $T/^\circ\text{C}$                         | 650  | 700  | 725  | 750  | 800   |
|--------------------------------------------|------|------|------|------|-------|
| $4D/a^2/10^3\text{s}^{-1}$                 | 0.86 | 2.70 | 3.86 | 5.26 | 11.82 |
| $D/10^{12}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | 0.54 | 1.69 | 2.41 | 3.29 | 7.39  |

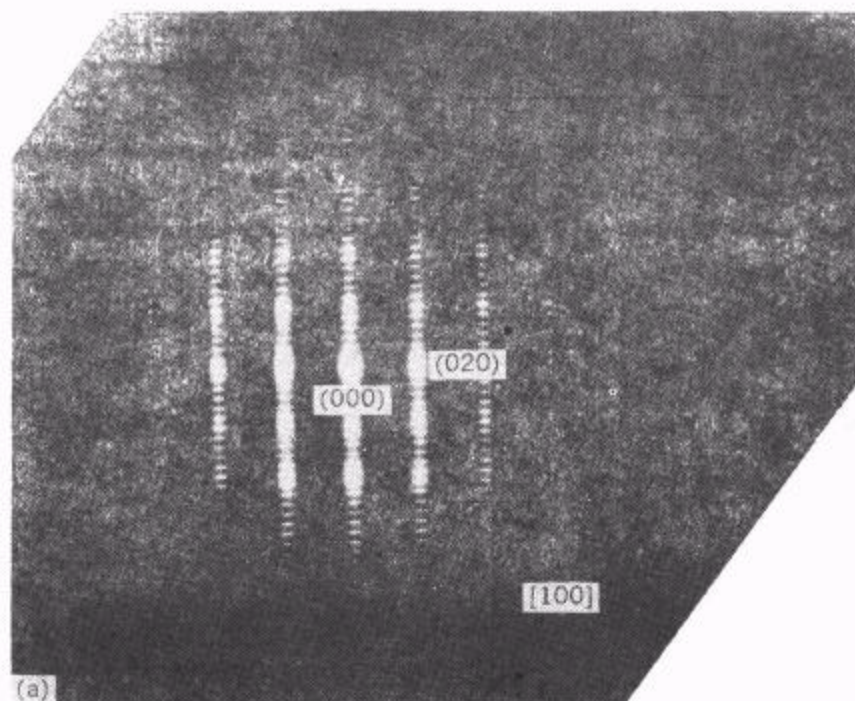
图 7  $\ln 4D/a^2$  与  $1/T$  关系图

#### 4 讨 论

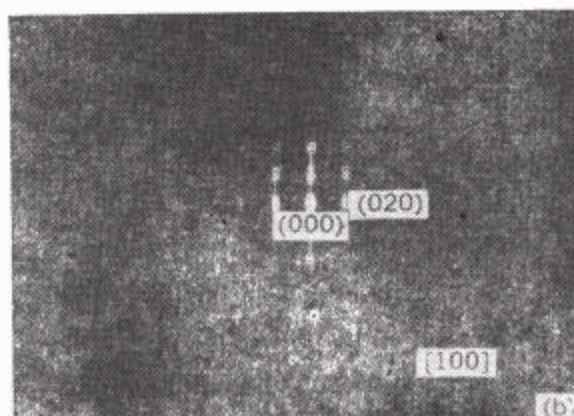
建立上述的扩散机制和求解扩散方程的前提是认为析出类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相的铅离子来自 2223 母相,人们可能要问实际情况是否如此?构成杂相的钙离子又来自何处?导致电阻率增加的本质是什么?铅离子的变价发生于何处?

1. 图 8 为 BPSCCO 2223 相试样经不同热处理后沿  $[100]$  方向入射的电子衍射花样. 空气炉冷试样的调制结构为纯 Pb 型 (波矢  $q = 8.46b$ ), 见图 8(a);  $650^\circ\text{C}$  氧气中退火 2580min 后, 调制结构变为混合型, 即既有 Pb 型 ( $q = 7.03b$ ), 又有 Bi 型 ( $q = 4.82b + c$ ), 如图 8(b) 所示;  $650^\circ\text{C}$  氧气中退火 10000min 后, 调制结构变为纯 Bi 型 ( $q = 4.67b$ ), 见图 8(c). 已有文献报道<sup>[14]</sup>, 2223 相的调制结构随铅浓度减少将由 Pb 型逐渐变为 Bi 型. 由此可以肯定, 形成类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相的铅离子必定来自 2223 母相. 令人更为惊奇的是, 适量的铅离子析出使母相的  $T_c(0)$  有所增高. 图 9 中 a 和 b 分别为同一 BPSCCO 试样从  $850^\circ\text{C}$  直接空气炉冷至室温以及随后在  $800^\circ\text{C}$  退火 10h 后炉冷的  $R-T$  关系曲线. 后者的  $T_c(0)$  比前者提高近 2K. 有关热处理对  $T_c$  和  $J_c$  的影响, 我们正在进行深入的研究.

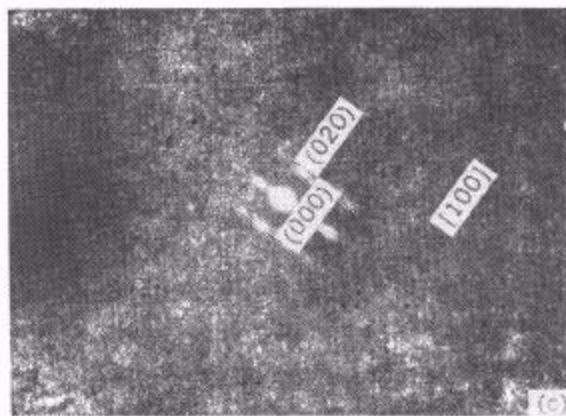
2. 我们曾就空气炉冷试样进行了元素分布的面扫描, 未发现铅和钙的不均匀分布, 因此可以肯定形成类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相的钙离子亦来自 2223 母相, 类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相析出的速控因素是铅还是钙离子的扩散尚不能肯定. 若是后者, (6) 式仍成立, 只是求得的扩散激活能  $H$  值有张冠李戴之嫌. 然而从 2223 相的结构来看, 铅离子近邻有 6 配位氧离子, 而钙层中无氧离子, 因此认为类  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  杂相析出由铅离子扩散主宰似乎比较合理, 而且



(a) 空气中炉冷试样



(b) 650 °C 氧气中退火 2580 min



(c) 650 °C 氧气中退火 10000 min

图8 BPSCCO 2223 相试样经不同热处理后沿[100]方向入射的电子衍射花样

所得 $H$ 值(1.47eV)与 $\text{PbO}$ 生成热(1.22eV)<sup>[15]</sup>也比较接近。

3. 求解扩散方程时,我们曾假定扩散系数 $D$ 与位置无关,如果认为铅离子扩散通过空位迁移来实现,则 $D$ 似乎应与位置有关,因为随着铅浓度减少, $\text{Bi}_2\text{-O}_4$ 层的空位将愈来愈多,然而实验结果与理论计算值符合得又是如此之好,使我们不得不猜测,铅离子析出体外所留下的空位一定被其它离子,特别是铋离子所替代。Xie 等人<sup>[16]</sup>曾观察到,在类 $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ 相析出的同时,尚有113相 $(\text{SrCa})_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ 形成,从总体上看,为了满足这些杂相元素组成的需要,2223相晶粒的周边将会受到侵蚀乃至部分晶粒完全瓦解。这也许是低

温长时间氧气退火后 BPSCCO 试样的  $T_c(0)$  很低并且呈现明显拖尾的现象的原因<sup>[4]</sup>.

根据两阶段增重现象(图4(a))可以肯定, 铅离子变价不可能在 2223 相体内发生, 因为

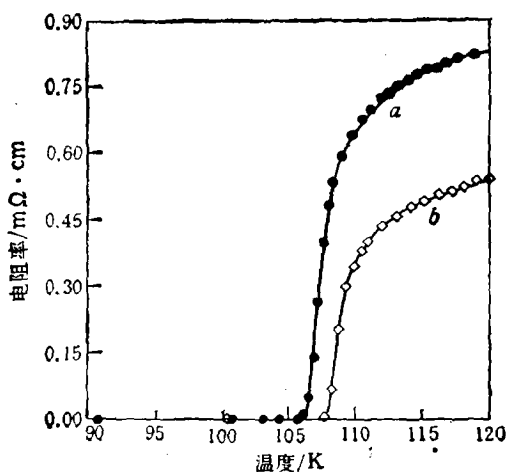


图9 BPSCCO 2223 相试样的电阻率-温度曲线 a 为炉冷试样; b 为 800℃ 空气中退火 10h

为 2223 相吸氧很快, 也就是说, 只有当  $Pb^{+2}$  扩散至晶粒表面才与氧离子反应变为  $Pb^{+4}$  离子. 按此, 在界面处,  $Pb^{+2}$  和  $Pb^{+4}$  的浓度之间随时处于平衡, 两者化学势相等. 严格地说, 这种扩散应该用两相系统来处理, 考虑到晶界的快扩散过程, 作为一种近似, 视作单相系统还是可以接受的.

4. 最后, 就氧化处理过程中电阻率增大的原因进行一些初探. 导致电阻率变化不外乎三个方面: 一是高阻的类  $Ca_2PbO_4$  相生成; 二是晶界变得无序; 三是 2223 相微结构变化导致能带结构的变化. 扫描电子显微镜观察表明, 类

$Ca_2PbO_4$  杂相的颗粒较大(尺寸为 10—30 $\mu m$ ), 但数目较少, 且分布不均匀, 从形核长大观点来看, 杂相析出在孔洞处最为有利, 即使以破坏个别 2223 相晶粒为代价, 也不应导致试样电阻率大幅度增加. 晶界无序一说似乎也不合理, 按照上述扩散机制, 晶界处的  $Pb^{+4}$  离子浓度随退火时间而减小, 相信  $Ca^{+2}$  离子浓度亦如此. 因此导致电阻率增加的决定因素是 2223 母相微结构的变化. 鉴于无铅的 2212 相以及 2212 和 2223 混相超导材料的电阻率都不大, 认为铅浓度减小导致高电阻率的理由不成立, 同理, 调制结构变化亦不是主要原因. 因此我们推测, 等温退火过程中电阻率增大的主要原因是 2223 母相中钙(或锶和铜)离子浓度减小导致能带结构的变化. 至于能带如何变化, 目前尚不清楚. 但是必须指出, 钙浓度减小应归因于铅的析出. 我们曾对无铅的 2212 相试样在氧气中各种温度下进行退火实验, 未观察到电阻率有任何变化.

## 5 结 论

1. 掺铅铋系 2223 相超导体在氧化气氛中热处理时将析出类  $Ca_2PbO_4$  杂相, 同时电阻率增大, 重量增加, 调制结构由 Pb 型(波矢  $q = \beta_1 b$ ) 逐渐转变为 Bi 型( $q = \beta_2 b + c$ ), 适量的杂相析出, 使 2223 相零电阻温度升高.

2. 类  $Ca_2PbO_4$  析出为形核长大机制, 其析出速率受二维  $Pb^{+2}$  离子扩散控制. 氧气中等温退火时, 2223 相体内平均铅浓度  $\bar{c}(t)$  遵从如下关系:

$$\bar{c}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4Dt}{a^2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{a^2}{4Dt}\right) \sum_{m=0}^n \frac{1}{m!} \left(\frac{a^2}{4Dt}\right)^m \right],$$

$Pb^{+2}$  离子在  $Bi_2-O_2$  层中的扩散激活能为 1.47eV.

- [1] Chen Ting-guo, Shen Zhong-zhe, Xie Xiao-ming and Chen Yuan, *ACTA PHYSICA SINICA (Overseas Edition)*, **2**(1993), 678.
- [2] N. Murayama, Y. Kodama, S. Sakaguchi and F. Wakai, *Physica C*, **181** (1991), 331.
- [3] Chen Xianhui, Qian Yitai, Chen Zuyao, Lin Chun, Yang Li, Mao Ziqiang and Zhang Yuheng, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 9181.
- [4] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu and N. E. Flower, *Physica C*, **176**(1991), 95.
- [5] Y. Idemoto, S. Ichikawa and K. Fueki, *Physica C*, **181**(1991), 171.
- [6] C. J. Zhou, X. M. Xie and T. G. Chen, *Physica C*, **191**(1992), 185.
- [7] Y. Idemoto, S. Fujiwara and K. Fueki, *Physica C*, **179**(1991), 96.
- [8] C. J. Zhou, T. W. Li and T. G. Chen, *Physica C*, **179**(1991), 169.
- [9] Y. Takeda, R. Kanno, F. Tanigawa, O. Yamamoto, Y. Ikeda and M. Takano, *Physica C*, **159** (1989), 789.
- [10] X. M. Xie, L. W. Zhang and T. G. Chen, *Physica C*, **206**(1993), 251.
- [11] M. Matsuda, A. Kikuchi, M. Takata, M. Ishii, T. Yamashita and H. Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989), L940.
- [12] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids* (Oxford University Press, 1948), p. 216.
- [13] 郭敦仁, 数学物理方法(人民教育出版社, 北京, 1978).
- [14] N. Fukushima, H. Niu, S. Nakamura, S. Takeno, M. Hayashi and K. Ando, *Physica C*, **159** (1989), 777.
- [15] *Metals Reference Book*, Vol.2 (third edition), edited by Colin J. Smithells (London Butterworths, 1962).

## DYNAMIC STUDY ON THE FORMATION OF $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ - MODIFIED PHASE IN BPSCCO HIGH- $T_c$ SUPERCONDUCTORS

ZHANG LIU-WAN CAI PEI-XIN CHEN TING-GUO

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

(Received 27 June 1994)

### ABSTRACT

The annealing effects on BPSCCO(2223) in air and oxygen at different temperatures have been studied in detail by in situ resistivity measurement and TGA. It was found that annealing at high temperatures (650—800°C) will induce precipitation of  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ -modified phase, sample's weight and resistivity would be increased, and the modulated structure would be changed from pure Pb-type to pure Bi-type. Proper amount of precipitation has positive effect on  $T_c(0)$ . Based on the results of experiments, a two dimensional diffusion model for  $\text{Pb}^{+2}$  in the  $\text{Bi}_2\text{-O}_2$  plane was proposed, and the activation energy equal to 1.47eV was obtained. Finally some results are briefly discussed.

**PACC:** 7440; 0560; 6475