

Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 在新的低温相形成中的作用

夏国强 吴晓祖 李青云

西北有色金属研究院, 宝鸡, 721014

1989年8月2日收到

本文通过比较 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 样品的 $R-T$ 曲线及X射线衍射谱, 讨论了 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 在新的低温相中的作用. 发现 Sb^{3+} 替代 Bi 时形成了 2223 结构, 而 Sb^{5+} 替代 Bi 时却形成了一种新的低温相.

PACC: 7410; 7420; 7470V

一、引 言

自从发现不含稀土元素的Bi系超导电性以来^[1,2], 人们相继分离出了这一系中的纯低温相(85K左右)和高温相(110K), 确定了它们的结构^[3,4]. 与Y系, La系, Tl系不同, Bi系氧化物陶瓷超导体材料具有几种不同高温相, 并伴随独特的公度-非公度调制结构. 为了获得比较稳定、且易重复的高温相, 人们发现通过Pb部分替代Bi和加入过量的Ca和Cu, 以及延长烧结时间是很容易获得这种高温相, 其 T_{90} 值最高者可达108K^[5]. 后来, 中国科学技术大学在此基础上又用少量Sb替代Bi, 结果又发现了零电阻转变温度为132K的超导现象. 与此同时, 联邦德国、美国、日本又重复了这一实验并发现 T_{90} 值最高可达164K^[6,7], 但体材中这种新的高温相含量极少、晶粒连接太弱, 以至于测量电流不能太大, 否则会破坏这种新的高温相的连接.

二、实 验 方 法

采用常规的固相反应工艺制备 (Bi, Pb, Sb)-Sr-Ca-Cu-O 系超导体. 分析纯或光谱纯的 Bi_2O_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , CuO , PbO , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 按 Bi:Pb:Sb³⁺(Sb⁵⁺):Sr:Ca:Cu 的原子比为 1.7:0.2:0.1:2:2:3, 1.6:0.3:0.1:2:2:3, 1.5:0.4:0.1:2:2:3 配重混合后长时间研磨, 在空气中预烧温度为820℃, 时间为24h, 然后压成条形或圆片状样品, 在855—865℃烧结60h以上, 样品随炉冷却供测试用.

电阻测量采用标准的四引线技术, 测量电流为10—2000 μA , 电阻温度计温度为 $\pm 0.1\text{K}$; 用 CuK_α 作辐射源, X射线衍射仪测定衍射谱.

三、结果与讨论

图1—图3是Pb含量分别为0.2, 0.3, 0.4的样品 R - T 曲线。从这些曲线可以看出: 含 Sb^{3+} 样品其 T_{c0} 值分别为106K, 108K, 106K, 而且无论Pb含量多少都没有观察到新的高温相存在。这就暗示我们 Sb^{3+} 在替代 Bi^{3+} 时, 由于 Sb^{3+} 与 Bi^{3+} 的电子结构、价数和离子半径相似或相同, Sb^{3+} 仅仅是替代了部分 Bi^{3+} 的位置所生成的相仍然是2223结构, 并未产生新相。同时我们也知道过量的 Sb^{3+} 掺杂会破坏Bi系的超导电性, 适量的 Sb^{3+} 和 Pb^{2+} 掺杂可以促进Bi系由低温相向高温相转化。因可以说 Sb^{3+} 在Bi系中只是取部分替代作用, 致使 T_{c0} 值不会超过110K。

含 Sb^{5+} 的样品随着Pb含量的变化, T_{c0} 值也发生变化。当Pb原子的含量为0.2时,

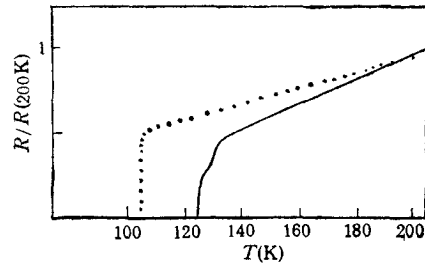


图1 名义组分为 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的样品 R - T 曲线 实线为 Sb^{5+} ; 虚线为 Sb^{3+}

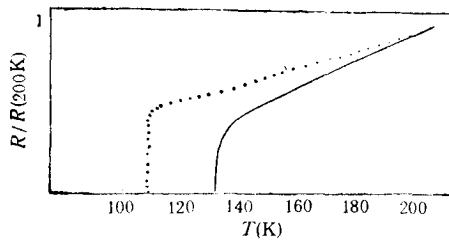


图2 名义组分为 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的样品 R - T 曲线 实线为 Sb^{5+} ; 虚线为 Sb^{3+}

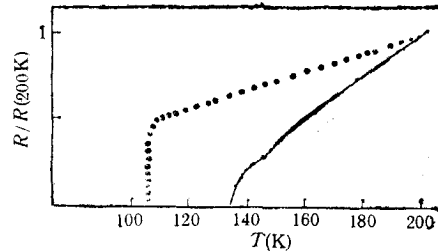


图3 名义组分为 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的样品 R - T 曲线 实线为 Sb^{5+} ; 虚线为 Sb^{3+}

$T_{c0} = 125\text{K}$, 但样品在134K有很大的下降趋势, 只是拖尾到125K电阻才为零。当Pb原子的含量为0.3, 0.4时, T_{c0} 值都是132K, 起始转变温度为140K以上, 这就说明存在一种新的高温相(新相临界温度是多少还不能完全肯定)。从表1可以清楚看出, 这种新

表1 名义组分为 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 样品的 T_{c0} 值与 $I_{测}$ 之间关系

$T_{c0}(\text{K})$	测量电流		
	10 μA	100 μA	2mA
样品			
Sb^{3+}	108	108	108
Sb^{5+}	132	115	102

相含量极少, 连接太弱, 所以测量电流不能太大。同时也可以看出, 含 Sb^{3+} 样品与 Sb^{5+} 样品不同, 含 Sb^{3+} 样品的110K相不受测量电流影响(在10—2000 μA 内)。电阻测量表

明: 各种名义组分形式的掺杂对 Bi 系超导相形成的过程中, 由 Pb^{2+} Sb^{5+} 的价数和离子半径 ($0.62 \text{ \AA}$) 与 Bi^{3+} 差别太大, 尽管 Sb^{5+} 名义上是按 0.1 替代 Bi^{3+} , 很可能 Sb^{5+} 并未进入到 Bi 系超导晶格中的 Bi 的位置而是形成了一种新相结构。这种新相可与原 Bi 系中的高 T_c 相和低 T_c 相共存, 然而含量极少, 颗粒之间连接程度极差, 因而不易被电阻测量方法所观察到。如何通过改变名义组分及制备工艺, 从而获得这一新的高温相含量较多或单相的样品, 进而完全弄清楚该相的结构将是人们研究的重要课题。

图 4 是名义组分为 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 样品的 X 射线衍射谱。通过比较含 Sb^{3+}

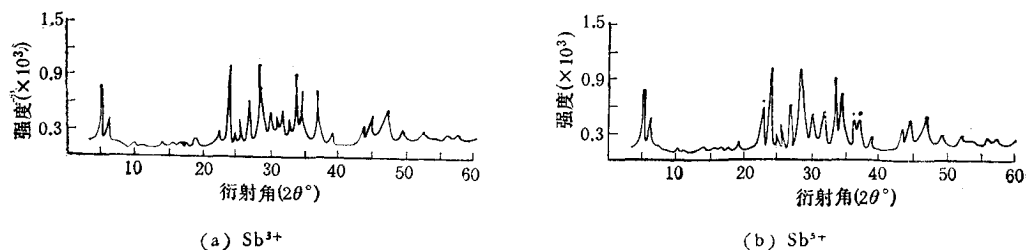


图 4 名义组分为 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 样品的 X 射线衍射谱

和 Sb^{5+} 的样品 X 射线衍射谱可以看出: 两个样品的衍射峰大部分一样, 只是强度上有所差别, 也有少数几个峰不一样(图中用·标明)。虽然目前还不能通过 X 射线衍射谱来确定新相结构, 但却可以肯定新的高温相存在。这些新的衍射峰及 $2\theta = 35.62^\circ$ 峰的分裂在新的相究竟起什么作用还是有待于进一步研究。

四、结 论

在 (Bi, Pb, Sb)-Sr-Ca-Cu-O 系超导体中, 名义组分 $\text{Bi}_{1.9-y}\text{Pb}_y\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的 Sb 替代 Bi; 由于 Bi 与 Sb 的价数和离子半径的差别, 从而导致 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 在这一系中所起的作用不同, 前者只能替代部分 Bi 的位置不会形成新相, 而后者在这一系中却形成了一种新相。

- [1] C. Michel, M. Hervieu *et al.*, *Z. Phys. B*, **68** (1987), 421.
- [2] H. Maeda, Yanaka *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), 209.
- [3] A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), 1213.
- [4] D. Shindo *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), 2048.
- [5] S. A. Sunshine *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38** (1983), 893.
- [6] 日經超電導(日), (27)(1989), 10.
- [7] 日經超電導(日), (29)(1989), 3.

ROLE OF Sb^{5+} AND Sb^{3+} IN THE FORMATION OF NEW HIGH T_c PHASE

XIA GUO-QIANG WU XIAO-ZU LI QING-YUN

Northwest Institute For Nonferrous Metal Research, Baoji, 721014

(Received 2 August 1989)

ABSTRACT

By comparing the R - T curves and the X-ray diffraction patterns of samples containing Sb^{3+} and Sb^{5+} , we discuss the role of Sb^{5+} and Sb^{3+} in the formation of new high T_c phase. It is found that Sb^{3+} partly substitutes Bi^{3+} forming 2223 structure; but a new high T_c phase will be produced when Sb^{5+} is added to the system.

PACC: 7410; 7420; 7470V