

零电阻为 106.5 K 的单相超导化合物 $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的制备 与超导电性

王顺喜 陈仙辉¹⁾ 夏健生 沙 健 危洪斌 马 骏 陈祖耀²⁾ 钱逸泰³⁾

中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026

张 其 瑞

中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026; 浙江大学物理系, 杭州, 310027

1989 年 4 月 20 日收到

采用固相反应法合成了名义组份为 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0.30; 0.35; 0.40; 0.45$) 的样品. 对样品进行了物相和结构分析, 同时测量了电阻-温度关系和直流磁化率. 结果表明: $x = 0.35$ 的样品为单相材料, X 射线相分析和电子衍射表明其相结构类似 2223 相, 为四方结构, 其晶格常数为 $a = b = 5.414 \text{ \AA}$, $c = 37.106 \text{ \AA}$, 且沿 a, b 两个方向都观察到调制结构. 电阻和直流磁化率测量结果显示: 在温度高于 50 K 以上, 仅存在一个 107 K 超导相. 此外, 单相材料的制备条件(组分、烧结温度、室温下淬火及淬火速率)非常苛刻. 如同 1-2-3 相材料一样, 氧含量不仅影响样品的成相规律、零电阻温度, 而且还严重影响其正常态的输运性质.

PACC: 7460 M; 7260

一、引 言

掺杂作为物性研究的一种有效手段在高温氧化物超导体的研究中占有重要地位. 自从 Michel 等人^[1]发现 Bi-Sr-Cu-O 体系具有 $T_c \sim 22 \text{ K}$ 的超导电性后, 对该体系的掺杂使得其超导温度(包括超导转变温度和零电阻温度)逐渐提高. 首先是 Maeda 等人^[2]在该体系中加 Ca 获得 $T_{c(\text{onset})} \sim 120 \text{ K}$ 的超导体, 但其零电阻温度仅为 75—85 K, 在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中有两个超导相(120 K 和 85 K)和一个半导体相共存, 以后不久 Green 等人^[3]在此体系中用 Pb 部分替代 Bi, 获得零电阻温度为 107 K 的超导体, 这无疑是很大进步, 但掺 Pb 后, 其相结构没有得到任何改善, 这种多相结构严重阻碍了对 Bi 系超导体物理研究的进行. 因此, 分离和制备出高 T_c 单相材料对物理研究显得特别急迫和重要.

* 国家自然科学基金部分资助的课题.

1), 2), 3) 应用化学系.

本文作为文献[4]的深入研究,系统地分析了淬火对相结构、超导电性的影响,得出一些实验规律,为用通常的固相反应法制备 Bi(Pb)-Ca-Sr-Cu-O 高 T_c 单相材料提供了一条有效途径。同时还仔细研究了该体系的超导电性与氧含量的关系,发现氧含量对其超导电性和正常态输运性质都有很大影响。

二、实验方法

在制备 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的多相样品中,发现当烧结温度低于 850°C 时,样品主要是 2122 结构的低 T_c 超导相,高 T_c 相的成份很少;而当烧结温度高于 850°C 时,样品主要是 2223 结构的高 T_c 相,低 T_c 相的成份很少,而且高 T_c 相的比例与降温速率有关,即快速冷却有较大部分的高 T_c 相。这就使我们猜想,在烧结过程中,样品先在低温区形成 2122 相,然后在高温区形成 2223 相,但是在降温过程中,又有部分高 T_c 相又重新回到低 T_c 相,造成样品中两相混和系统,如图 1 所示^[5]。如果情况确是如此,就有可能设法将高 T_c 相稳定下来,显然淬火是一个简单易行的方法。

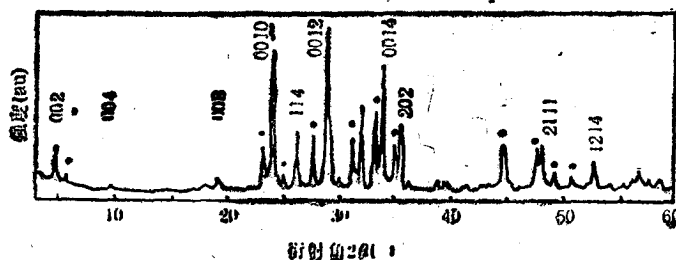


图 1 2223 组份 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的两相混合系统的 X 射线谱
加点的衍射峰为 2122 相特征峰

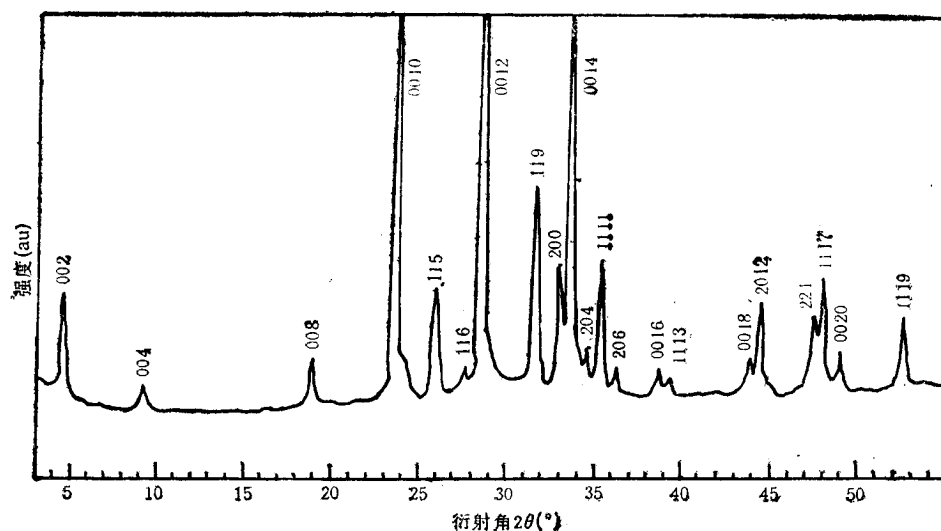
根据制备多相样品(2223 组份)的经验^[5],当 Pb 含量在 0.3—0.6 范围内,样品有较大的高 T_c 相,因此选择 $x = 0.30; 0.35; 0.40; 0.45$ 。并适当调节 Bi 含量,制备了一组 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 样品,其具体过程按文献[4]进行。先将样品缓慢加热到 870°C ,保温 80—120 h,然后在室温下淬火,此方法与文献[6]所报道的方法不同。

采用日本理学 Rigaku D/MAZ-rA 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha_1$ 为 1.5418 \AA)对样品进行相分析,在 Apple (II) plus 微机上用自编程序对 X 射线粉末衍射图进行指标化和晶格常数计算。电子显微镜分析采用 H-800 型分析透射电子显微镜,用 Mo 片作为样品架。

样品的电阻采用标准的直流四引线法测量,所用电流为 1 mA/cm^2 ,其电阻值由 181 NANOVOLTMETER 读取,由经过标定的铂电阻温度计测温。直流磁化率采用冲击电流计法测量。

三、实验结果与分析

用上述方法所得到的样品分析结果表明: $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0.30; 0.35; 0.40$;

图 2 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x = 0.35$) 样品的 X 射线粉末衍射谱

0.45) 的 X 射线衍射谱均含有 110 K 相的主峰 ($d = 18.409 \text{ \AA}$, 3.708 \AA , 3.089 \AA , 2.652 \AA)。图 2 为 $x = 0.35$ 的样品在室温下的 X 射线衍射谱, 可以看出, 它与 2223 结构的 110 K 相的衍射谱非常相似, 80 K 相的峰 ($d = 15.5 \text{ \AA}$, 3.384 \AA , 3.243 \AA) 和半导体相的特征峰 ($d = 4.983 \text{ \AA}$) 均完全消失。对图 2 进行指标化后晶格常数分别为 $a = b = 5.414 \text{ \AA}$, $c = 37.106 \text{ \AA}$ 。 $x = 0.30$; 0.40 ; 0.45 的样品的 X 射线衍射谱与图 2 类似, 但有少许杂相, 形成杂相的原因可能是因为组份和烧结条件不理想。

对 $x = 0.35$ 的样品所作的电子显微镜结构分析结果^[4]表明: 在 a, b 两个方向上都有波长约为 40 \AA 的调制波, 即沿 a, b 两个方向上均存在调制结构。另外, 从底片精确量得 $a = b = 5.414 \text{ \AA}$, $c = 37.106 \text{ \AA}$, 与 X 射线分析一致。

既然淬火是形成 110 K 单相的有效手段, 那么淬火速率必然是影响 110 K 样品单相性的一个关键因素。为此, 研究了不同淬火速率对相结构的影响。图 3 为在不同淬火速率下 $x = 0.35$ 的样品的 X 射线谱的低角度部分。其中图 3 (a) — (c) 为在室温下淬火, 淬火速率大小次序为 $v_a > v_b > v_c > v_d$, 图 3 (d) 为在液氮中淬火, 从图 3 (a) — (c) 可以看出, 随着淬火速率的减小, 代表 2122 低 T_c 相的特征峰 ($d = 15.5 \text{ \AA}$ 或 $\theta = 5.7^\circ$) 的强度逐渐加强, 但图 3 (d) 似乎与此规律相反。但实际上考虑到在液氮中淬火实则为在氮气中淬火, 因而实际上图 3 (d) 的淬火速率最小。由此得出结论: 淬火速率是影响样品单相性的重要因素, 淬火速率越大, 单相性越好。

淬火不仅影响样品的成相规律, 而且还影响样品的零电阻温度和正常态的输运性质。图 4 为 $x = 0.35$; 0.40 的样品在淬火后的电阻-温度关系和 $x = 0.35$ 的样品的直流磁化率行为, 可以看出它们在正常态电阻率呈半导体行为, 且其超导转变区域较宽, 零电阻温度也较低 ($x = 0.35$ 和 0.40 的 T_c 分别为 96.5 K 和 86 K)。直流磁化率曲线表明样品在 50 — 300 K 温区内仅有一个 110 K 左右的超导相, 没有观察到通常多相样品中的 65 K 和 80 K 超导相。

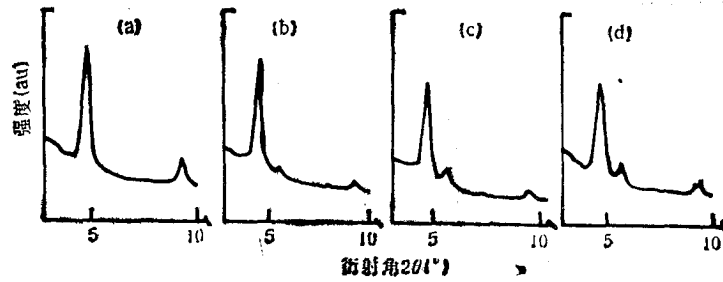


图3 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.35$) 样品在不同淬火速率下的X射线粉末衍射图的低角度部分 $\theta = 5.7^\circ$ 的衍射峰为 2122 低 T_c 相特征峰; 淬火速率大小次序为 $v_a > v_b > v_c > v_d$

可以推测样品的上述行为可能与淬火过程有关, 具体地说是淬火过程造成样品内严重缺氧, 从而导致超导电性减弱. 为了证实上述观点, 将上述样品重新在 500°C , 大的氧分压下进行长时间退火处理, 以改善其超导电性, 选择 500°C 是为了保持其相结构不变. 实验结果完全证实了上述推测. 图 5 为 $x = 0.35$;

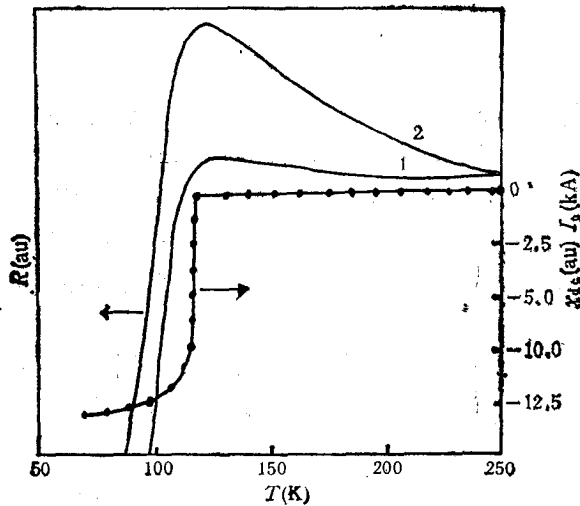


图4 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 样品在淬火后的电阻温度曲线和直流磁化率曲线 R - T 曲线中曲线 1 为 $x = 0.35$, 曲线 2 为 $x = 0.40$; 直流磁化率曲线为 $x = 0.35$ 的样品曲线

0.40 的样品退火后的电阻-温度曲线, 可以看出 $x = 0.35$ 的样品经过 24 h 退火处理后, 其零电阻温度由原来的 96.5 K 提高到 106.5 K, 而且其正常态电阻率由原来的半导体行为转变为金属行为. $x = 0.40$ 的样品经过 24 h 退火后, 零电阻温度上升为 100 K, 虽然此时其正常态电阻率的表现仍为半导体行为, 但电阻温度系数明显减小, 将其继续退火达 72 h 后, 其电阻温度系数进一步减小, 因此完全有理由断定: 随着在氧气氛中退火时间的延长, 也能将 $x = 0.40$ 的样品由半导体行为转变为金属行为.

$x = 0.30$; 0.45 的样品也有上述类似的变化, 不再重复.

虽然未能精确测量氧含量, 但从上述实验结果可以定性地认为: 样品经过在氧气氛中退火处理后, 其氧含量肯定比退火前大, 而且氧含量随着退火时间的增加而逐渐增加. 另外, 将 $x = 0.35$ 的样品在经过 500°C 氧气氛中退火 24 h 后又作了 X 射线相分析. 结果与图 2 完全一样, 在此不再重画. 所以样品退火前后的超导电性和正常态输运行为的变化, 完全是由于氧含量的变化所致. 故氧含量在 Bi 系超导体中的作用如同在 1-2-3 相化合物中一样重要.

根据 Bi 系超导体的结构特征^[2]和 Freeman 等人^[7]的能带计算结果, 可以认为 Bi 系超导体的 Bi_2O_2 层起到了 1-2-3 结构中的 Cu-O 链的作用, 实验还证实^[8]与 1-2-3 材

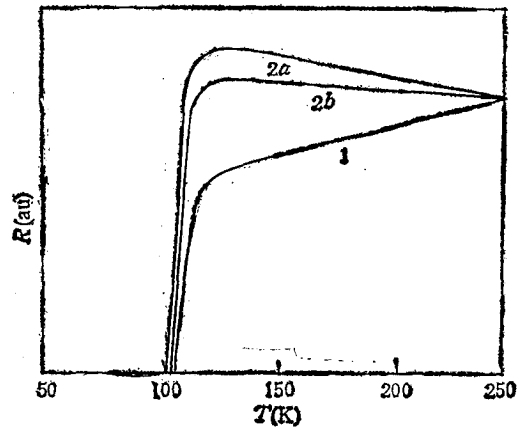


图5 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 样品经过在氧气氛中热处理后的 $R-T$ 曲线 曲线1为 $x=0.35$ 的样品经过 24 h 热处理;曲线 2 a 和 2 b 为 $x=0.40$ 的样品分别经过 24 h 和 72 h 热处理。

料一样, Bi 系超导体的载流子为空穴, 因此 Bi-O 面的完整与否, 亦即 Bi-O 面上氧空位的多少将直接影响 Cu-O 面间的耦合和载流子浓度, 因而直接影响体系的超导电性。在空气中室温下淬火的样品, 由于 Bi-O 面上氧空位较多, 导致 Cu-O 面之间的耦合不强, 超导电性减弱, 随着在氧气氛中退火时间的增加, Bi-O 面也越趋完整, 从而 Cu-O 面之间的耦合加强, 从而使得零电阻温度提高, 正常态电阻率也逐渐由半导体行为转变为金属行为。关于 Bi 系中氧的作用问题有待进一步的研究。

- [1] C. Michel, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B*, **68**(1987), 412.
- [2] A. H. Maeda, Y. Tanaka, N. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), PPL209.
- [3] S. M. Green, C. Jing, M. Yu, H. L. Luo and C. Politis, Submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- [4] Chen Xianhui, Xia Jiansheng, Chen Zuyao, Qian Yitai, Fang Chenggao, Yang Li, Xu Cheng and Zhang Qirui, Submitted to *Solid State Commun.*
- [5] Chen Jian, Chen Zuyao, Qian Yitai, Xia Jiansheng, He Zhenhui, Sun Shifang, Fang Minhu and Zhang Qirui, *Solid State Commun.*, **68**(1988), 327.
- [6] Satoshi Koyama, Utaka Endo and Tomoji Kawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), PPL1861.
- [7] S. Massida, Jaejun Yu and A. J. Freeman, Submitted to *Physica C*.
- [8] Xia Jiansheng, He Zhenhui, Fang Minghu, Wang Shunxi, Cao Liezhao, Zhang Qirui, Chen Zuyao, Chen Jian, Chen Xianhui and Qian Yitai, Preprint.

PREPARATION AND SUPERCONDUCTIVITY OF SINGLE PHASE $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ WITH ZERO RESISTANCE TEMPERATURE 106.5K

WANG SHUN-XI CHEN XIAN-HUI* XIA JIAN-SHENG SHA JIAN

WEI HONG-BIN MA JUN CHEN ZU-YAO* QIAN YI-TAI*

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

ZHANG QI-RUI

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026;

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

(Received 20 April 1989)

ABSTRACT

Samples with nominal composition $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0.30; 0.35; 0.40; 0.45$) have been prepared by solid state reaction. Phase and structure analyses have been performed, and the resistance-temperature relation and dc susceptibility have also been measured. The results show that the sample with $x = 0.35$ is a single-phase material. X-ray analysis and electron diffraction indicate that its phase structure is similar to that of 2223 phase, it is tetragonal with $a = b = 5.414 \text{ \AA}$, $c = 37.106 \text{ \AA}$, we observed also the modulated structure along a and b . The results of resistance-temperature and dc susceptibility measurement show that, when $T \geq 50 \text{ K}$, there is only one superconducting phase of 107K. In addition, we find that the preparation condition of the single-phase material (composition, sintering temperature and the quenching rate) is stringent. Like the 1-2-3 phase material, the oxygen content not only influences the phase, zero-resistance temperature of the sample, but also influences the transport property of normal state.

PACC: 7460M; 7260

* *Department of Applied Chemistry.*