

$(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 单相样品的 超导电性与载流子浓度*

程香爱 何振辉 王顺喜 沙 健 陈仙辉¹⁾ 张其瑞²⁾

中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026

孙玉平 尹华清 杜家驹

中国科学院固体物理研究所, 合肥, 230031

1990 年 10 月 4 日收到; 1990 年 12 月 26 日收到修改稿

对 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 单相样品进行不同条件下的热处理. 通过 X 射线衍射、电阻-温度关系、交流磁化率, 以及 Hall 系数等测量, 发现样品均具有较好的单相性, 随着热处理条件的变化, 其超导转变中点温度 (T_c) 有规律地分布在 100—110K 之间, T_c 随载流子浓度 (n_H) 的增加而升高. 实验结果表明, 热处理条件对样品的相结构、超导转变温度和载流子浓度均有很大影响. 作者认为, Bi 系 2223 相的 T_c , n_H 与热处理所导致的氧含量变化以及局域组成和结构完整性之间存在着重要的关联.

PACC: 7215G; 7220M; 7470

一、引 言

自从 Michel 等人^[1]发现 Bi 系超导电性以来, Maeda 等人^[2]通过在 Bi-Sr-Cu-O 体系中掺 Ca, 将零电阻从 22K 提高到 85K. 后来, Green 等人^[3]又用 Pb 部分地替代 Bi, 得到零电阻为 107K 的高温超导体. 但是, 随着体系元素的增多, 其相结构也越来越复杂, 这使得高温超导电性的起源、影响超导电性的因素等问题的研究变得十分困难. Gao 等人^[4]对 2223 相样品的比热和磁化率进行了研究, 得到 $\Delta c/\gamma T_c = 1.33$, 此结果与弱耦合 BCS 理论的预言比较接近. 王顺喜等人^[5]研究了 $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 样品的制备与超导电性, 认为氧含量对样品的成相规律、零电阻温度有很大影响. 然而, 由于 2223 单相的制备工艺难于掌握, 获得纯相样品不容易, 它严重地影响了对 2223 相某些内禀物理特性的研究. 例如, Bi 系样品的制备条件对其相结构、超导转变温度及载流子浓度的影响, 以及 T_c 与 n_H 之间的关联等问题迄今尚未完全弄清楚. 本文报道对单相 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 样品作不同条件下的热处理, 通过 X 射线衍射、电阻-温度关系、交流磁化率及

* 国家自然科学基金和国家超导技术联合研究开发中心资助的课题.

1) 应用化学系.

2) 浙江大学物理系, 杭州, 310027.

Hall 系数的测量,发现样品具有较好的单相性, T_c 均在 100K 以上, T_c 随 n_H 的增加而升高。这表明热处理条件对样品的相结构, T_c 和 n_H 有很大影响。作者认为,Bi 系 2223 相的 T_c, n_H 与热处理所导致的氧含量变化以及局域组成、结构完整性之间存在着重要的关联。

二、样品制备与实验方法

用硝酸盐热分解法制备 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 样品。具体步骤如下:将分析纯的 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 和 PbO 粉末按名义配比 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu} = 1.8:0.4:1.9:2.1:3.1$ 称料,再用 50% 的稀硝酸使之溶解。溶液在 $(100-200)^\circ\text{C}$ 之间被加热、干燥。然后,在空气中 800°C 温度下保温 15h,使硝酸盐分解。制得的粉末经研磨、压片,再在空气中 850°C 下烧结 200h,最后,把样品分成 4 组进行不同的热处理:样品 A 从 850°C 经液氮淬火后,再在空气中 480°C 下退火 24h;样品 B 从 850°C 经液氮淬火后,再在空气中 400°C 下退火 12h;样品 C 从 850°C 在空气中淬火;样品 D 从 850°C 在液氮中淬火。

样品的相分析是在室温下进行的,所用 X 射线衍射仪为 Phillips PW-1700 型。用标准的直流四引线法及互感法(频率为 $f = 200\text{Hz}$,激励电流为 0.3mA) 测量样品的超导转变温度 T_c 。Hall 系数的测量应用 3T 的超导磁体,样品的温漂控制在 $\pm 2\text{mK}$ 以内,电流密度约为 $2\text{A}/\text{cm}^2$ 。使用 $|8|$ 毫微伏电压表读取电压值。整个系统的误差不超导 5%。

三、结果与讨论

图 1(a)~(d) 为由不同热处理条件下获得的样品 A, B, C 和 D 的 X 射线粉末衍射图谱。可以看出,样品 C 和 D 的单相性非常好,样品 A 和 B 也几乎是单相的,只是样品 A 在 $2\theta \approx 29.8^\circ$ 处有一很弱的杂峰(2201 相),样品 B 在 $2\theta \approx 27.5^\circ$ 处也有一弱峰(2212 相)。这表明,高温淬火有助于高温相的形成,而低温退火有一种从 2223 相向 2201 相或 2212 相转化的倾向。根据衍射数据,经指标化后,得到样品的晶格参数,如表 1 所示。从 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$,样品的正交性程度减弱,四方性程度增强。表 1 中以 $|b-a|/a$ 值表征样品结构正交性程度的强弱。

表 1 样品 A, B, C 和 D 的物理参数

	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$ b-a /a$	$T_{c(\text{mid})}(\text{K})$	$n_H(10^{21}\text{cm}^{-3})$ $T = 150\text{K}$	$n_H(10^{21}\text{cm}^{-3})$ $T = 250\text{K}$
A	5.396	5.376	37.074	0.0037	104	1.68	2.36
B	5.398	5.388	37.037	0.0019	103	1.42	2.13
C	5.398	5.388	37.033	0.0019	102	0.92	1.54
D	5.378	5.376	36.887	0.0004	100	0.87	1.29

样品 A, B, C 和 D 的电阻-温度关系曲线如图 2 所示,从图 2 可以看出,在正常态区域,样品 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ 的电阻温度系数由正变负,且逐渐增强,这是载流子弱局域化效应的特征。此外,降温方式也明显地影响着 T_c 值。随着降温速率变快,样品的 T_c 变低。

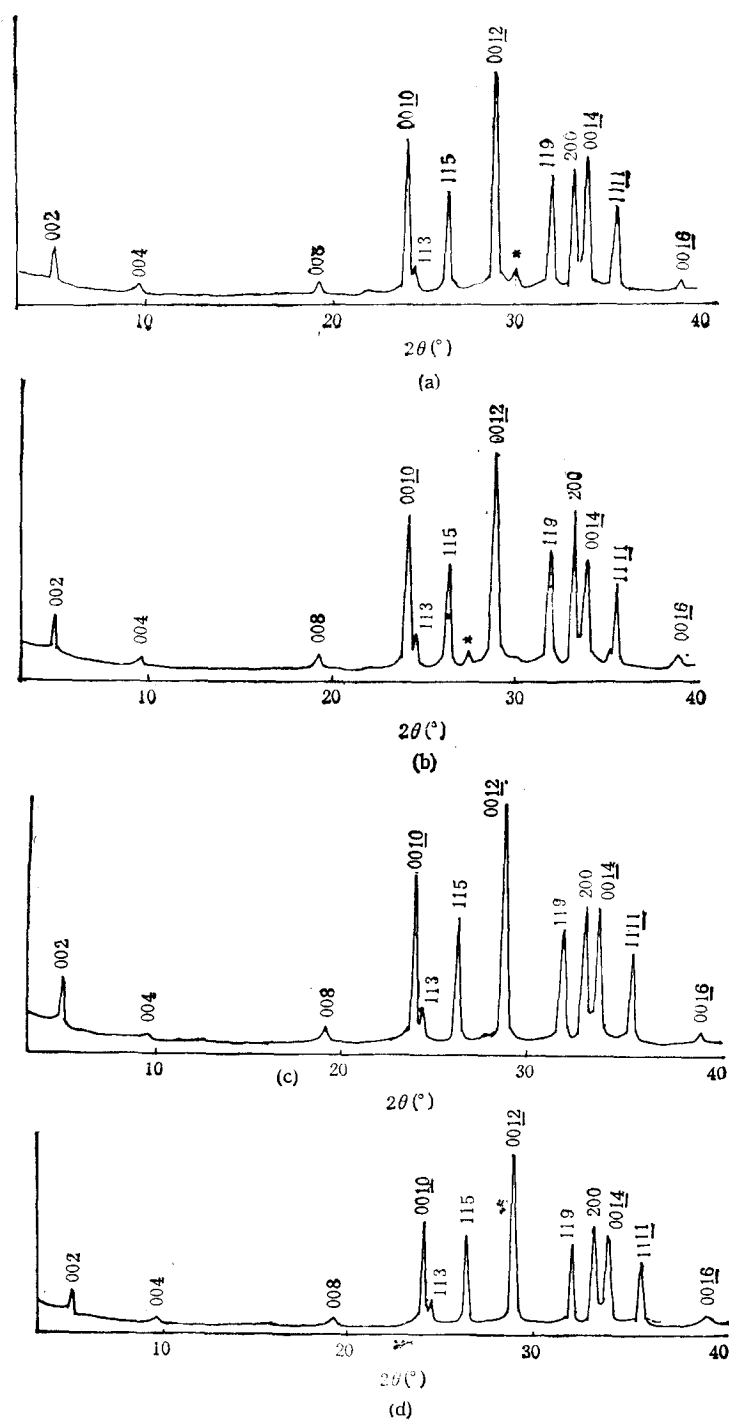


图1 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 样品 A(a), B(b), C(c) 和 D(d) 的X射线粉末衍射图

样品 A, B, C 和 D 的 T_c 分别为 104, 103, 102, 100K。从而可以推断,急剧降温能抑制低温相的形成,但 T_c 较低,进行低温退火后,则有助于 T_c 的提高。

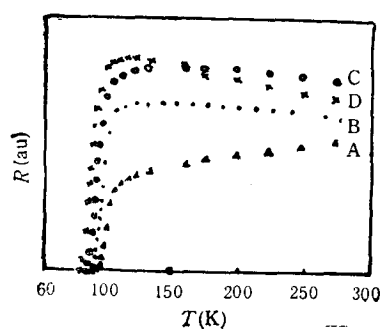


图2 样品 A,B,C 和D 的电阻-温度关系

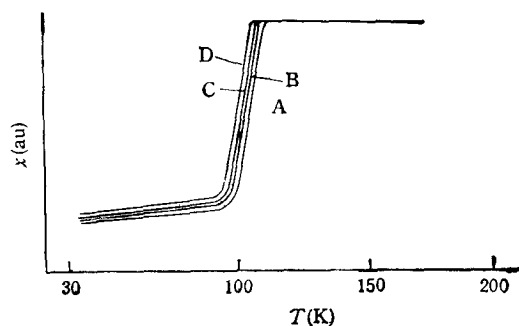
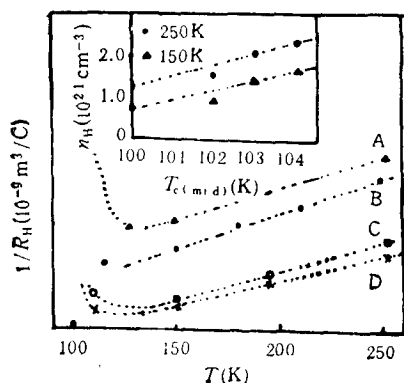
图3 样品 A,B,C 和D 的交流磁化率 χ 曲线
 $I = 0.3 \text{ mA}$; $f = 200 \text{ Hz}$

图3给出样品A,B,C和D的交流磁化率曲线。由图3可知,交流磁化率开始出现抗磁信号的温度与图2中电阻-温度关系曲线开始偏离线性的温度相对应。而且图3表明,在30—300K温区内样品仅有一个100—110K之间的超导相,没有观察到通常多相样品中的80—85K低温超导相。

图4 样品 A,B,C 和D 的 $1/R_H$ - T 曲线

样品A,B,C和D的Hall系数测量结果如图4所示。结果表明,不同条件下的热处理,导致单相 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超导体的载流子浓度 n_H 不同,而且 T_c 随样品的 n_H 减少而单调下降(见插图)。在正常态区域, n_H 随温度上升而线性增加,这与Xia等人^[6]报道的结果相似,且与123相系列中所观察的结果也相似^[7]。Bi系与Y系的载流子有相似的特性,表明它们有相似的能带结构或相似的配对机制。

在高 T_c 氧化物超导体中, T_c 一般与Cu-O面上的载流子浓度 n_H 相关联^[7,8]。如果忽略局域化效应,则会存在一与最佳的 n_H 值相对应的最高超导转变温度 T_c ,这一点可从Shafer^[9]的实验结果得到证实。如果局域效应不可忽略,那么它将导致载流子浓度减少,超导转变温度下降。Uemura等人^[10]也曾用 μ 介子自旋共振(μSR)研究高温超导体的载流子浓度和有效质量之比(n_H/m^*)与 T_c 之间的关系,他们得到一最佳的 n_H/m^* 值,使得 T_c 最高。至于有效质量的变化,Harshman等人^[11]认为它与无序效应相关联。

根据Bi系超导体的结构特征^[12]和Freeman等人^[13]的能带计算结果,可以认为Bi系超导体的Bi(Pb)-O层起着123相结构中Cu-O链的作用,相当于载流子“仓库”^[14]。当Bi(Pb)-O层局域空穴增多时,相应的Cu-O面上可流动的空穴(自由空穴)将减少^[15],从而使 n_H 值下降, T_c 也就降低。反之亦然。

正如前述,对Bi系超导体,采用高温淬火有助于高温相形成,但所得的 T_c 较低。作者认为,最后的热处理条件将肯定会影响样品中的氧含量,即改变载流子浓度,同时急剧冷却容易造成组成和结构上的无序,这种无序也会使载流子局域化程度增强,导致Cu-O面上可流动的载流子数目减少,即 n_H 下降,使 T_c 降低。当样品经过低温退火处理后,

不仅改变了氧含量,而且组成和结构无序得到一定程度上的调整,使载流子弱局域化程度减弱,可动的载流子浓度 n_H 增加, T_c 升高. 总之,最终的热处理条件对 Bi 系样品 2223 相的形成、超导电性,以及载流子浓度有着重要的影响,超导临界温度与载流子浓度之间存在着明显的关联.

- [1] C. Michel, M. Hervieu *et al.*, *Z. Phys.*, **B68**(1987), 421.
- [2] H. Maeda, Y. Tanaka *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), 2.
- [3] S. M. Green, C. Jiang, *et al.*, Submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- [4] Y. Gao, J. E. Crow, G. H. Myer *et al.*, *Physica C*, **165**(1990), 340.
- [5] 王顺喜、陈仙辉、夏健生、沙健等人,物理学报, **39**(1990), 661.
- [6] Xia Jiansheng, He Zhenhui, Fang Minghu *et al.*, *J. Phys., Condens. Matt.*, **2**(1990), 1993.
- [7] H. Takagi, H. Eisaki, S. Uchida, A. Maeda *et al.*, *Nature*, **332**(1988), 236.
- [8] W. A. Groen, D. W. de Leeuw and L. F. Feiner, *Physica C*, **165**(1990), 55.
- [9] M. W. Shafer *et al.*, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 2914.
- [10] Y. J. Uemura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 217.
- [11] D. R. Harshman *et al.*, *High Tc up Date*, **3**(1989), 2.
- [12] A. H. Maeda, Y. Tanaka, N. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L209.
- [13] S. Massida, Jaejun Yu and A. T. Freeman, Submitted to *physica C*.
- [14] Z. Z. Wang, J. Clayhold, N. P. Ong *et al.*, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7222.
- [15] J. Clayhold, S. J. Hagen, N. P. Ong *et al.*, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 7320.

SUPERCONDUCTIVITY AND CARRIER CONCENTRATION OF SINGLE PHASE $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ SAMPLES

CHENG XIANG-AI HE ZHEN-HUI WANG SHU-N-XI SHA JIAN CHEN XIAN-HUI¹⁾
ZHANG QI-RUI²⁾

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

SUN YU-PING YIN HUA-QING DU JIA-JU

Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei, 230031

(Received 4 October 1990; revised manuscript received 26 December 1990)

ABSTRACT

Single phase $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ samples have been prepared with different heat treatments. X-ray diffraction, the dependence of resistance on temperature, ac. susceptibility and Hall coefficient have been investigated. We find that all samples are of 2223 single phase, the midpoint superconducting transition temperatures (T_c) are above 100K, and T_c increases monotonically with the carrier concentration (n_H). The experimental results show that the conditions of heat treatment affect the phase structure, T_c and n_H for the Bi-system. We propose that T_c and n_H of the Bi-system are closely related to oxygen content, local composition and structure perfection.

PACC: 7215G; 7220M; 7470

- 1) Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026
- 2) Department of physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027