

含 Sb 的 Bi 系超导体的研究

白 培 光 刘 建

内蒙古大学物理系, 呼和浩特, 010021

1990 年 12 月 3 日收到

Bi-Sr-Ca-Cu-O 系中掺入适量的 Sb, 其高温相 (110K 相) 含量明显多于不掺 Sb 样品. Sb 具有加速高温相形成的作用. 对于各义组分为 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_{1.7}\text{O}_y$ 的样品, $x = 0.1$ 最有利于高温相的形成. 用液氮中淬火后低温回火的方法, 发现在 865℃ 烧结时样品中首先形成的是低温相 (80K 相), 然后再逐渐转变为高温相. T_c 值随烧结时间的延长而增大. 如在低于 865℃ 的温度下退火, 高温相又可转变为低温相. 据此, 我们用高温长时间烧结后快速降温, 用较低温度下退火的办法制成零电阻温度为 113K 的高 T_c 单相超导材料.

PACC: 7470; 6470K

一、引 言

继 Michel 等人^[1]之后, Maeda 等人^[2]发现了零电阻温度为 105K 的超导体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$. 为了探索更高 T_c 的超导材料, 制备性能良好的超导体, 许多研究人员投入了无稀土材料超导体体系的研究. 研究发现 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系主要有两个超导相: 一相为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (2212 相) 零电阻温度为 80K; 另一相为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (2223 相), 零电阻温度为 110K. 2212 相形成的温度范围较宽, 较易形成, 单相材料也较易获得. 实验证实单纯 BiSrCaCuO 材料不掺杂其它元素, 要制成 2223 单相材料是很困难的, 因为烧结过程中 2212 相和 2223 相很难分离. Endo 等人^[3]在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系中掺入一定比例的 Pb, 低氧压下烧结制成 107K 单相材料. 到目前为止, 绝大多数文献报道的 2223 单相材料的制备都是通过掺 Pb 或同时掺 Pb 和 Sb 获得的^[4]. 单纯掺 Sb 的材料研究很少, 掺杂 Sb 的单相材料更无可靠报道. 我们仔细研究了 Sb 掺杂在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超导相的形成及相互转变过程中的作用, 并没有发现文献 [5, 6] 中报道的结果. 本文报道在这方面的的工作.

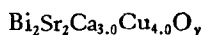
二、实 验 部 分

1. 样品制备

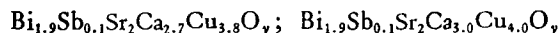
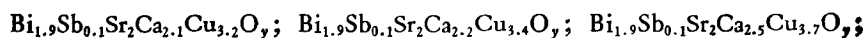
将化学纯的 Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , SrCO_3 , CaO 和分析纯的 CuO 粉末按原子比配成三组样品.

第 一 组

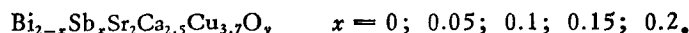
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_y$; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.7}\text{O}_y$; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.7}\text{Cu}_{3.8}\text{O}_y$;



第 二 组



第 三 组



以上原料混合均匀用玛瑙研钵研成细末,压成圆片,直径为 15mm,厚约为 1mm,放入管式炉在空气中预烧 15h,样品随炉冷却。将经过预烧的样品重新研磨再压成片,在 865℃ 烧结 60h,随炉降温后测试。

选择各义组分为 $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.7}\text{O}_y$ 的样品,预烧后分别在 865℃ 烧结 5, 12, 60h 后迅速淬入液氮中,淬火后的样品再在 550—600℃ 回火处理 12h 自然冷却。另有两个样品烧结 150h 后,一个炉内自然降温,另一个快速放入 550℃ 环境中退火 10h,炉中冷到室温。

2. 分析测试

为了定性分析各样品中 2212 相和 2223 相的含量,所有的样品都进行 X 射线结构分析和交流磁化率的测量。所用的衍射仪为 Rigaku D/MAX-3A X 射线衍射仪,射线为 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$,管压为 32.5kV,管流为 15mA,扫描范围为 4—70°(2 θ)。交流磁化率用互感法测量,参考频率为 220Hz,信号经锁相放大器放大以后送入 X-Y 记录仪画出曲线。锁相放大器为美国的 SR510 LOCKIN AMPLIFIER, X-Y 记录仪为日本的 YEW TYPE-3036 X-Y RECORDER。零电阻温度测量用标准四引线法。

三、结果与讨论

第一组样品没有掺 Sb 保持 Bi: Sr = 1:1,但 Ca 和 Cu 的含量不同。第二组样品与第一组样品对应,但有 0.1 的 Bi 以 0.1 的 Sb 代替。从图 1 交流磁化率-温度曲线看,经过相同温度(865℃),相同时间(60h)烧结的第二组样品中高温相的含量要比在无 Sb 样品中多得多。从样品的 X 射线衍射谱也可明显看出。如图 2 所示, A 为不掺 Sb 的样品 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.7}\text{Cu}_{3.8}\text{O}_y$, 其 2223 相的峰仅 $2\theta = 28.8^\circ$ 和 31.9° 明显,其余的峰均极其微弱,而 2212 相的峰却很强。B 为对应的掺 Sb 样品, $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.7}\text{Cu}_{3.8}\text{O}_y$, 其 2223 相的峰强度大大增加,这说明高温相的含量增加许多。其余样品组合也有类似关系,由此可见 Sb 的加入可以促进高温相的形成。

在第三组样品中,保持 Sr: Ca: Cu = 2: 2.5: 2.7, 取 Bi 为 $2-x$, Sb 为 x , x 分别为 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2。从图 3 交流磁化率-温度曲线可见,以 $x = 0.1$ 的样品中高 T_c 相的含量最多, Sb 的含量过多或过少都不利于高温相的形成。如果掺入更多的 Sb ($x > 0.3$) 之后,样品的超导电性将被破坏,这一点文献[7]也有类似报道。

我们以前的实验^[4]证明 Bi 系样品热处理温度不同时, 2212 相, 2223 相间可相互转变, 只在 800℃ 以下高温相和低温相才不再形成或不再相互转变。为了研究含 Sb 样品

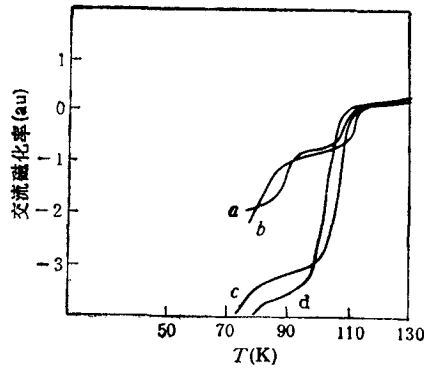


图1 交流磁化率-温度曲线 样品在 865℃ 烧结 60h 自然降温; *a* 为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.4}\text{Cu}_{3.5}\text{O}_y$; *b* 为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.7}\text{Cu}_{3.8}\text{O}_y$; *c* 为 $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.7}\text{Cu}_{3.8}\text{O}_y$; *d* 为 $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.4}\text{Cu}_{3.5}\text{O}_y$

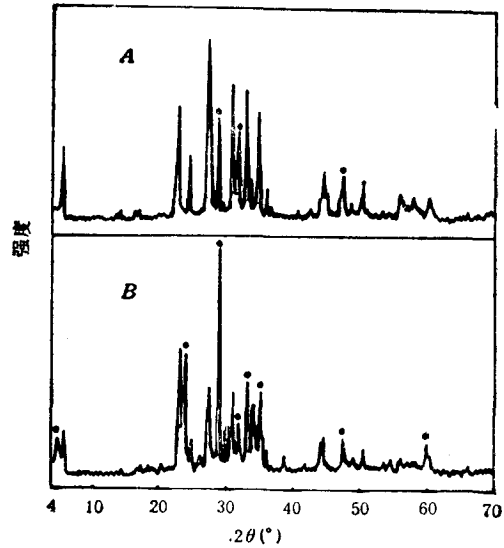


图2 X射线粉末衍射谱 样品在 865℃ 烧结 60h 炉中降温; *A* 为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.7}\text{Cu}_{3.8}\text{O}_y$; *B* 为 $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.7}\text{Cu}_{3.8}\text{O}_y$; ● 为 2223 相的特征峰

的相变情况,把组成为 $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.7}\text{O}_y$ 的样品分别在 865℃ 下烧结 5, 12, 60h 后,依次在液氮中淬火,为了克服淬火引起的样品变脆等不良影响,再在 550—600℃ 之间回火 12h,结果 T_c 值由 85K 增加到 108K,见表 1 所列。它们的抗磁转变曲线示于图 4。图 5 为对应的 X 射线衍射谱,由于采用相同条件进行测试作图,可以认为交流磁化率信号大小, X 射线衍射谱峰高低代表相应成分的含量多少。因此,从这两组曲线可见,烧结 5h 的样品中低温相含量远远大于高温相含量,对应于 2223 相的衍射峰只有最强的两个峰 $2\theta = 28.8^\circ$ 和 31.9° 明显。烧结 12h 的样品高温相已明显增加,衍射谱 *D* 中对应 2223 相的峰 $2\theta = 4.7^\circ, 23.9^\circ, 28.8^\circ, 31.9^\circ, 33.8^\circ$ 都已经出现,而烧结 60h 的样品无论是交流磁化率温度曲线(图 4 曲线 *l*),还是 X 射线衍射谱(图 5 曲线 *E*) 都证明高温相已占绝对优势。以上的结果表明 865℃ 烧结的 $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.7}\text{O}_y$ 样

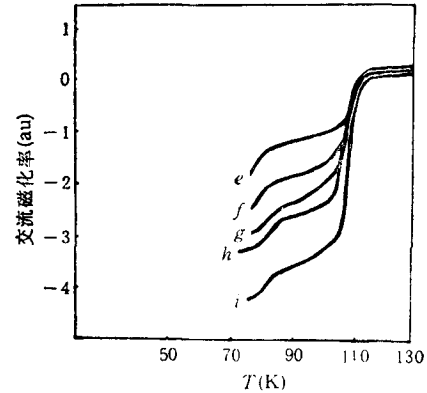


图3 交流磁化率-温度曲线 样品 $\text{Bi}_{1.9-x}\text{Sb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.7}\text{O}_y$ 865℃ 烧结 60h 炉冷; *e* 为 $x = 0$; *f* 为 $x = 0.2$; *g* 为 $x = 0.15$; *h* 为 $x = 0.05$; *i* 为 $x = 0.1$

表 1

时间 (h)	5	12	60	150
T_c (K)	85	104	108	113

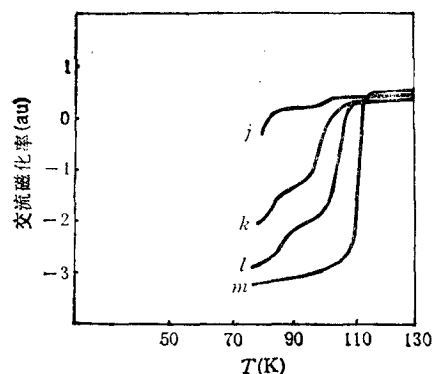


图4 交流磁化率-温度曲线 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-y}\text{Cu}_y\text{O}_7$, 在 865°C 烧结 j 为 5h; k 为 12h; l 为 60h; m 为 150h 制成的高 T_c 单相材料

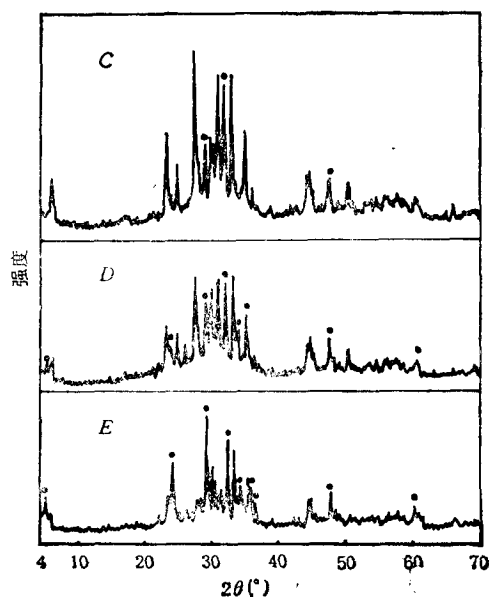


图5 X射线粉末衍射谱 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-y}\text{Cu}_y\text{O}_7$, 在 865°C 烧结; C 为 5h; D 为 12h; E 为 60h; $\bullet$ 为 2223 相的特征峰

品中首先形成的是低温相,高温相是由低温相逐渐转变而成的,即在烧结中的反应过程为
原始材料(预烧) $\rightarrow$ 2212 相 $\rightarrow$ 2223 相。

只要时间足够长,样品就可能转变为 2223 单相。据此,我们把样品经过 150h 长时间烧结后快速降到 550°C 退火 10h,随炉冷却,终于制成零电阻温度为 113K 的高 T_c 单相超导体。其抗磁转变曲线如图 4 曲线 m 所示,转变是单一的,电阻温度曲线如图 6 所示, X 射线衍射谱如图 7 曲线 F 所示,都表明该样品是很好的单相材料。值得指出的是:同样烧结 150h 而最后随炉自然降温的样品, X 射线衍射谱图 7 曲线 G 表明其中又有低温相出现。将已经制备好的高 T_c 单相材料在 830°C 退火 12h 后,其 X 射线衍射谱中也出现低温相的峰,如图 7 曲线 H 所示。说明低于 865°C (高于 800°C) 退火, 2223 相还会转变为 2212 相,这又一次证实文献[4]中发现的规律。这就是为什么我们要让样品经过高温烧结后快速降温到很低的温度退火的原因——快速越过逆变温区以保持样品为单相。

关于 2212 相和 2223 相之间的相变是很值得研究的。考虑到 2212 相和 2223 相的原子组分不同,伴随相变应有 CaCuO_2 以某种形式进出于主晶相晶格。比较第一、第二组样

表 2

原子		参数	离子半径 (nm)	共价半径 (nm)	电负性
Bi		Bi^{3+}	96	146	1.8
		Bi^{2+}	74		
Sb		Sb^{3+}	90	140	1.8
		Sb^{2+}	62		2.1

品的结果, Ca 和 Cu 必须以高于 2223 相所需的比例加入原料中, 才能得到 2223 相较多的样品, 最后制得的单相材料中 Ca, Cu 也是超比例的。由此可以设想 Bi 系材料中晶格外外的 CaCuO_2 处于某种平衡状态, 高温时 CaCuO_2 进入晶格, 温度降低时 CaCuO_2 又会被“挤出”晶格, 但始终不能完全进入晶格, 多余的 CaCuO_2 以什么形态存在, 其作用如何还有待于实验和理论的研究。为什么 2223 相表现为在高温时才存在的亚稳定状态, 可以

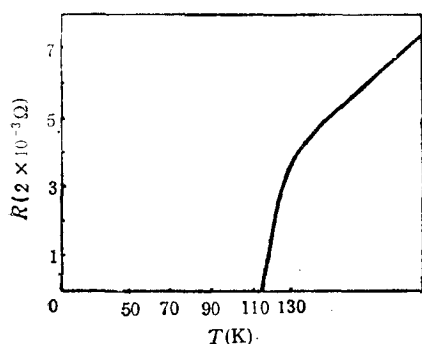


图6 电阻-温度曲线 $T_c(0) = 113\text{K}$ 的单相材料 $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.7}\text{O}_y$

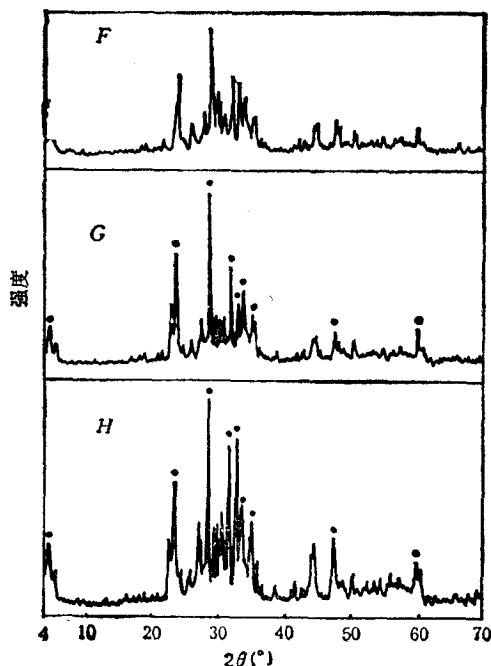


图7 X射线粉末衍射谱 F为 $T_c(0) = 113\text{K}$ 的单相材料 $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.7}\text{O}_y$; G为 $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.7}\text{O}_y$ 在 865°C 烧结 150h, 自然降温; H为高 T_c 单相材料在 830°C 退火 12h; ●为 2223 相的特征峰

认为是由于 Bi (也包括 Sb) 是一种变价元素, 在高温氧化气氛中倾向于 +5 价态, 因而离子半径会变小也就是有利于 CaCuO_2 的进入。反之, 在低温时会有相反的变化, 因而又会逆变为 2212 相。这一点有待于直接测 Bi 的价态去证实。Sb 部分代替 Bi 促进 2223 相的形成也可以从原子(离子)半径及电负性大小解释。这是由于 Sb 的半径略小于 Bi 而电负性略大于 Bi, 见表 2, 部分 Bi 被 Sb 代替的结果使晶格内有更大的空间容纳 CaCuO_2 层, 因而有利于 CaCuO_2 进入以形成 2223 相。

四、结 论

Bi-Sr-Ca-Cu-O 系中掺入少量的 Sb 可以制成高 T_c 单相超导体。对于名义组分为 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.7}\text{O}_y$ 样品, $x = 0.1$ 为最好。Bi-Sb-Sr-Ca-Cu-O 在 865°C 烧结时首先形成 80K 相 (2212 相), 然后不断“吸入”附加的 CaCuO_2 层转变成 110K 相 (2223 相)。但在较低温度下退火 (低于 865°C) 或慢降温过程中 110K 相又会转变成 80K 相。要制备高 T_c 单相超导材料需在 865°C 长时间烧结后, 快冷到相变温区以下低温退火。用这一独特的工艺过程我们已制成了零电阻温度为 113K 的高 T_c 单相超导体。

- (1987), 421.
- [2] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(1988), 209.
 - [3] Utako Endo, Satoshi Koyama and Tomoji Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(1988), 1476.
 - [4] 刘建、胡玉才、白培光, 内蒙古大学学报, 21(1990), 527.
 - [5] Liu Hongbao, Zhan Xiaonong, Chao Yaozu, Zhou Guien, Ruan Yaozhong, Chen Zhaojia and Zhang Yuheng, *Physica*, C156(1988), 804.
 - [6] M. R. Chandrachood, I. S. Mulla and A. P. B. Sinha, *Appl. Phys. Lett.*, 55(1989), 1472.
 - [7] W. Peng, R. H. Hannon, H. Lee, A. P. Genis, V. J. Melim, C. W. Kimball, B. Dabrowski and D. G. Hinks, *Phys. Lett.*, A139(1989), 91.

STUDY ON Sb-DOPED Bi SYSTEM SUPERCONDUCTOR

BAI PEI-GUANG LIU JIAN

Department of Physics, Inner Mongolia University, Hohhot, 010021

(Received 3 December 1990)

ABSTRACT

In the samples of Sb proper doping Bi-Sr-Ca-Cu-O system, the content of the high temperature phase (110K phase) is obviously much higher than that of the Sb-free samples'. Sb has a function of accelerating the formation of the high T_c phase. For the nominal composition of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{1.7}\text{O}_y$, $x=0.1$ is most beneficial to the formation of the high T_c phase. After quenching in liquid nitrogen and annealing at low temperatures, it is found that the low T_c phase (80K phase) is firstly formed when the samples are sintered at 865°C, then the low T_c phase changes to the high T_c phase, until all materials become the high T_c phase eventually. The value of T_c increases continuously with time lasting. If annealed at lower temperature, the high T_c phase will change to the low T_c phase. Based on this discovering, after sintering at high temperature for a long time, fast cooling to a low temperature, annealing for some time, then naturally cooling to room temperature, we have successfully prepared the high T_c single phase superconductor with zero resistance temperature 113K.

PACC: 7470; 6470K