

Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中的单斜相与 掺 Ba 效应的研究

毛志强 韩智毅¹⁾ 王 瑜¹⁾ 杨 丽 卢 江

范成高 周贵恩 陈兆甲¹⁾ 张裕恒²⁾

中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥, 230026

1990 年 7 月 23 日收到

采用固相反应法合成名义组份为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{O}_y(\text{A})$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_y(\text{B})$ 的样品. 此样品的物相和结构分析表明: 在 Bi 系中存在一种新的单斜相, 其晶胞参量为 $a = 24.84 \text{ \AA}$, $b = 6.29 \text{ \AA}$, $c = 20.70 \text{ \AA}$, $\beta = 114.2^\circ$. 这种单斜相和 Bi 系的超导电性存在着一定的关联. 对于 2212 相, 当它与单斜相共存时, 在磁化曲线上出现 95 K 左右的抗磁转变, 且 Ba 离子的掺入促进这种单斜晶体的生长. 对于掺 Ba 的 2223 相, 电子衍射分析展示 Ba 离子进入 2223 相, 并致使其晶体微结构产生变化, 在沿 b 轴方向出现新的超结构, 而且沿此方向同时观察到周期分别为 $27 \text{ \AA}$, $43 \text{ \AA}$ 的两种调制模式. 物性测试表明, 适量 Ba 的掺杂可使 2223 相的零电阻温度提高到 114 K, 同时在磁化曲线上出现 118 K 的抗磁转变. 这种临界温度的提高可能与 2223 相晶体的微结构变化有关.

PACC: 7470V; 7410

一、引 言

自从 Michel 等人^[1]在非稀土氧化物体系 Bi-Sr-Cu-O 中发现 7—22 K 超导转变后, 对该体系的掺杂使得其超导温度逐渐提高. 首先是 Maeda 等人^[2]在该体系中加入 Ca 获得 $T_{c(\text{onset})} \approx 120 \text{ K}$ 的超导体, 但其零电阻温度仅为 75—85 K, 此后 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. 不久前 Li 等人^[4]发现在 Bi 系掺 Sb, Pb 的样品中存在着 130 K 的超导体.

Ba 元素与 Sr, Ca 同属碱土金属, 但具有不同的离子半径. 在氧化物超导体中通常认为 Ba 离子与 Cu 离子的结合对高温超导电性的发生起着很重要的作用. 在化合物中它以 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\text{Ba}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+1}$ (R 为 Fe^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+}) 的方式与其它离子相耦合^[5]. 因此, 本文选择 Ba 元素对 Bi-Sr-Ca-Cu-O 和 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 体系进行掺杂效应的研究.

1) 中国科学技术大学物理系.

2) 中国高等科学技术中心(世界实验室).

二、实验方法

样品的制备工艺见表 1。样品的 X 射线粉末衍射图从 D/MAX- γ A 型衍射仪上得到。同时使用 X-650 型扫描电子显微镜 (SEM) 和高分辨率透射电子显微镜对样品的微结构和晶体结构进行分析。电阻测量采用标准的四引线法,电压测量精度为 10^{-8} V,交流磁化率的测量应用互感电桥,电桥灵敏度为 $0.1 \mu\text{H}$ 。

三、实验结果与讨论

1. 2212 体系中的单斜相

(1) 单斜相的确定

A 组样品的 X 射线衍射分析表明:此组样品除了包含已知的 2212 相和极小量的 Ca_2CuO_3 , CuO 外,还存在一个未指标化的未知相(它相应的衍射峰在图 1 中以箭号表示)。这种未知相的成份随 Ba 含量的增加而显著增加。

表 1 两种不同组份样品的制备工艺

编号	名 义 组 份	预 烧	烧 结	最后热处理方式
A	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)	780°C , 20h	840°C , 60h	随炉降温
B	$\text{Bi}_{1.1}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$)	820°C , 20h	850°C , 60h	注

注: B 组样品在烧结完 60 h 后于 850°C 每隔 5 h 淬火一次,共淬火 5 次。

利用透射电子显微镜 (TEM) 定出这种未知相的晶体结构。图 2 (见图版 I) 给出最能说明问题的三种不同方向的电子衍射图。值得注意的是在此电子衍射图中出现系统消光现象,其不消光规律为 $h + l = 2n$ 。这说明此晶体相应于 A 心点阵。根据不同方向的电子衍射图的倒易点阵重构,发现此未知相的晶体属于单斜晶系,相应的晶胞参数为 $a = 24.84 \text{ \AA}$, $b = 6.29 \text{ \AA}$, $c = 20.70 \text{ \AA}$, $\beta = 114.2^\circ$ 。由 SEM 的波谱分析定出的这种单斜晶体的组分为 $\text{Bi}_{2.31}\text{Sr}_{0.81}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.2}\text{Cu}_{1.31}\text{O}_y$ 。

(2) 单斜相对 2212 相超导电性的影响

从 A 组样品的交流磁化率曲线 (见图 3) 可以发现:当掺杂含量 $x(\text{Ba}) \leq 0.2$ 时,在磁化曲线明显地存在着两个转变,其转变温度分别为 95 K, 85 K; 当 $x(\text{Ba}) \geq 0.3$ 时,只存在一个 85 K 的转变。对于 95 K 左右的抗磁现象,可作如下推测性解释:当 $x \leq 0.2$ 时,2212 相为样品主相,在每个单斜晶体的周围都可能分布着大量的 2212 相的晶体,以致于在这两者之间可能会产生某种特定的连结,这种 95 K 左右的抗磁现象可能正是由这种特定的连结所造成的界面效应;而当 $x \geq 0.3$ 时,此时单斜相为样品的主相,而 2212 相的成份很少,所以这种特定的连结似乎难以产生,以致于在磁化曲线上只存在一个 85 K 的转变。

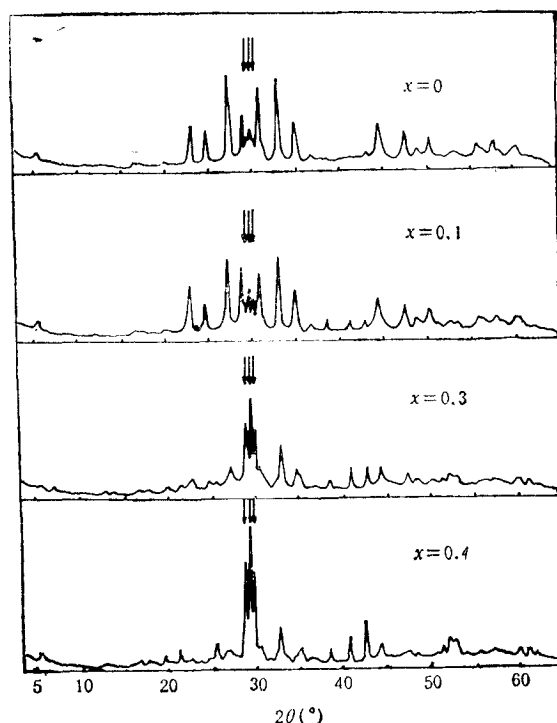


图1 样品 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.4$) 的X射线粉末衍射图

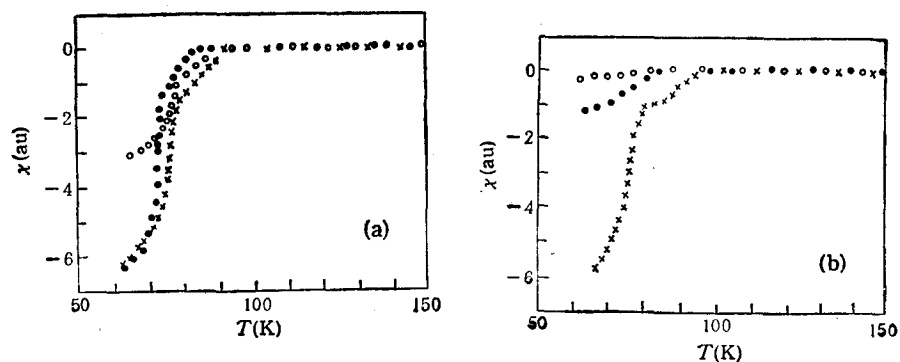
2. 2223 体系的掺 Ba 效应

图4为B组样品的X射线衍射图。它显示Ba离子的掺入促进较高 T_c 的2223相的形成,抑制低 T_c 的2212相的生长,同时少量的单斜相也随之而产生。

图5(见图版II)显示样品 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0, 0.2$) 的SEM形貌。它表明:掺Ba后2223相的晶粒尺寸明显增大,而且其二维生长特性非常明显。由SEM的波谱分析定出的这种片状晶体的组份为 $\text{Bi}_{2.31}\text{Pb}_{0.22}\text{Sr}_{1.55}\text{Ca}_{2.33}\text{Ba}_{0.36}\text{Cu}_{1.62}\text{O}_y$ 。进一步的观察发现Ba离子在这种片状晶体中呈均匀分布。以上结果说明Ba离子确实进入2223相晶体的晶格。

由于Ba离子进入2223相的晶格,2223相晶体的微结构可能要产生相应的变化。在含Ba样品的电子衍射图中确实观察到这一现象。从图6(b)(见图版I)的电子衍射图中可以发现沿 b 轴方向出现新的超结构,然而在只掺Pb的样品中并未观察到这一现象(图6(a)(见图版I)),在其它文献中也未见过类似的报道。图6(b)还展示沿 b 轴方向同时存在着两种调制模式,其调制周期分别为 $27 \text{ \AA}$, $43 \text{ \AA}$ 。对于周期为 $43 \text{ \AA}$ 的调制,可以认为它可能是由Ba离子的涨落分布造成的。

图7和8给出B组样品的物性测试结果。样品 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的交流磁化率曲线显示在温度高于 50 K 以上仅存在一个 $T_c = 118 \text{ K}$ 的转变(见图8)。而在样品 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的磁化率曲线上出现三个转变,其转变温度分别为 118 、



(a) ● 为 $x=0$; ○ 为 $x=0.05$; (b) × 为 $x=0.2$; ● 为 $x=0.3$;
× 为 $x=0.1$ ○ 为 $x=0.4$

图3 样品 $\text{Bi}_{1.7}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 的交流磁化率曲线

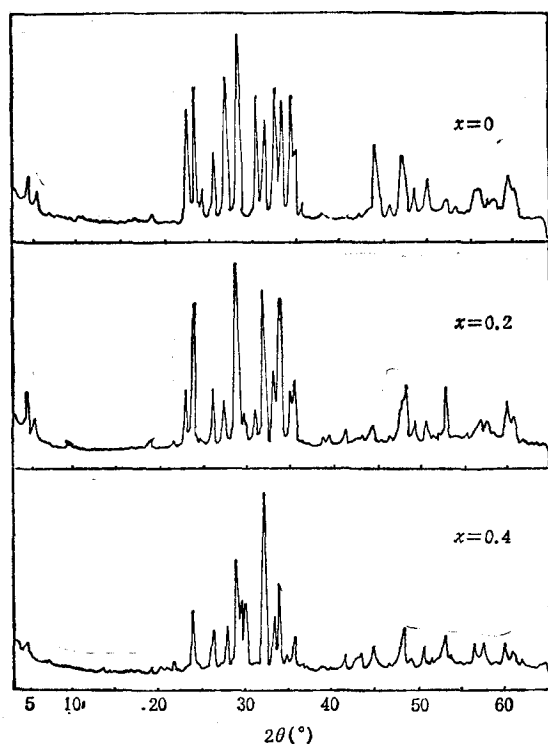


图4 样品 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.4$) 的X射线粉末衍射图

105, 87 K. 对于其中 105 K 的抗磁现象, 它可能同样和单斜相的存在有关. 此组样品的电阻-温度曲线(见图 7)显示适量 Ba 的掺杂可使 2223 相的零电阻温度提高到 113—114 K.

对于上述这种 2223 相超导电性的改善, 可以认为它可能与 2223 相晶体微结构的变化有关. 因为晶体微结构的变化必然导致电子的重新分布以及电子结构的变化, 从而改

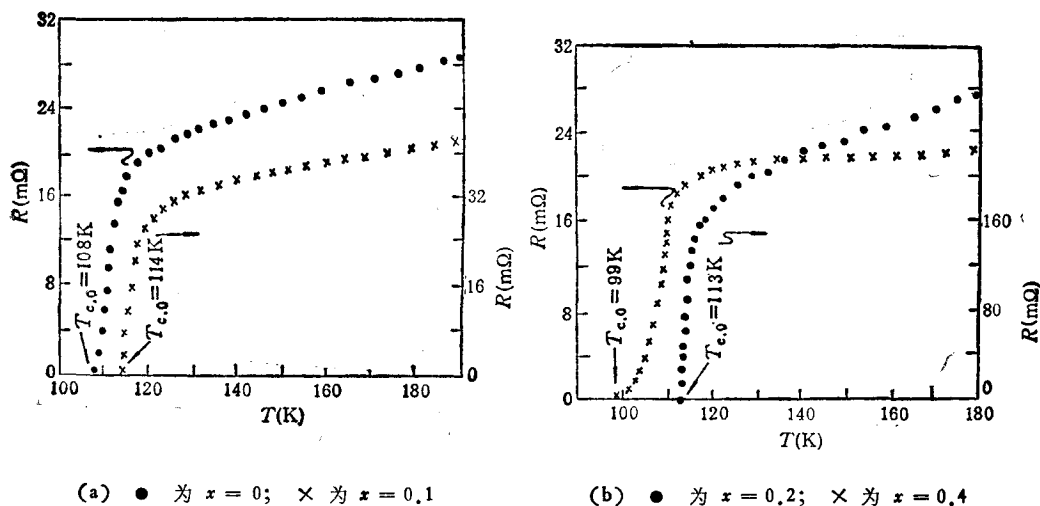


图 7 样品 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$) 的电阻曲线

变系统的 Fermi 面构造和 Fermi 能, 以及 Fermi 面上的电子态密度 $N(\varepsilon_F)$ 。这些与超导电性紧密相连的物理量的变化可能更有利于高温超导电性的发生和稳定。又由于掺 Ba 后晶粒尺寸明显增大, 而且排列紧凑, 有些就象砖块砌合一样, 晶粒间的接触面积显著增大(见图 5)。这显然能改善超导颗粒间的网络连接, 以致增加 T_{c0} 和 J_c 。

很明显 2212 系和掺 Pb 的 2223 系对 Ba 离子的掺杂表现出不同的效应。对于掺 Ba 的 2223 系, Ba 离子易于进入 2223 相的晶格占据其中某个阳离子的位置, 致使只有少量的 Ba 离子参与单斜相的形成; 而对于掺 Ba 的 2212 系, Ba 离子未能进入 2212 相的晶格, 致使大部分 Ba 离子与 Bi, Sr 等离子形成单斜相, 从而抑制 2212 相的生长。这种

不同的掺杂效应很可能是由这两者间的晶体结构的差异所造成的。至于 Ba 离子在 2223 相的晶格中究竟占据哪个阳离子的位置, 这还有待于进一步的探索。

Yang 等人^[6]曾报道在 Bi-Pb-Sb-Sr-Ca-Cu-O 体系中也存在着一种单斜相, 其晶胞参量为 $a = 22.10 \text{ \AA}$, $b = 5.90 \text{ \AA}$, $c = 19.90 \text{ \AA}$, $\beta = 99.6^\circ$, 并且认为 130 K 的超导现象与这种单斜相的存在有关。掺 Sb 样品中的单斜相与本文所发现的单斜相在晶体结构上存在着很大的差异。一方面它们的晶胞参数不一致, 另一方面在掺 Sb 样品的电子衍射图中并未观察到系统消光现象。

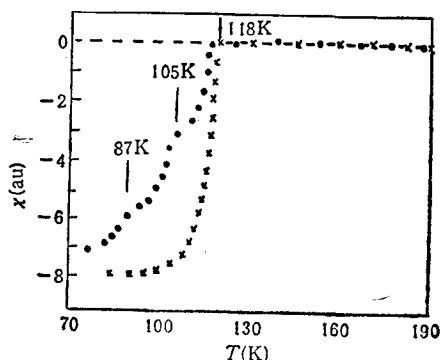


图 8 样品 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0.2, 0.4$) 的交流磁化率曲线
× 为 $x = 0.2$; ● 为 $x = 0.4$

- [1] C. Michel, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslanoles, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys.*, **B68**(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] Li Hongbao, Cao Liezhao, Zhou Ling, Mao Zhiqiang, Li Xiaoxian, Yu Zhidong, Xue Bai, Mao Xianglei, Zhou Guien, Ruan Yaozhong, Chen Zhaojia, Zhang Yuheng, *Solid State Commun.*, 69(1989), 867.
- [5] R. Kiriya and H. Kiriya, *Kouzou Muki Kagaku* (inorganic structural chemistry) (kyoritu, tokyo, 1964) [in Japanese].
- [6] Yang Li, Fan Chenggao, Li Fanghua, Cheng Tingzhu, Zhou Guien, Cheng Zhaojia, Mao Zhiqiang, and Zhang Yuheng, *Modern Phys. Lett.*, B4(1990), p. 363—367.

STUDY OF THE MONOCLINIC PHASE AND EFFECT OF Ba-DOPING IN Bi-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM

Mao Zhi-qiang Han Zhi-yi* Wang Yu* Yang Li Lu Jiang Fan Cheng-gao
Zhou Gui-en Chen Zhao-jia* Zhang Yu-heng

Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 23 July 1990)

ABSTRACT

The sample with the nominal composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{O}_y(\text{A})$, $\text{Bi}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{O}_y(\text{B})$ were synthesized by solid state reaction. The analyses of phases and structure of the samples showed that a new kind of monoclinic phase exists in Bi-system with cell dimension $a=24.84\text{\AA}$, $b=6.29\text{\AA}$, $c=20.70\text{\AA}$, $\beta=114.2^\circ$. There exists special relation between the monoclinic phase and the superconducting property of Bi system. For 2212 phase, the diamagnetic transition at 95K was observed when the monoclinic phase co-existed with 2212 phase, furthermore the addition of Ba ions facilitated the formation of the monoclinic phase. For Ba-doped 2223 phase, the study of electron diffraction indicated that Ba ions got into the 2223 phase and caused the change of crystal micro-structure of 2223 phase, a new additional superstructure appeared along b axis, and two kinds of modulation mode were observed simultaneously along this direction, the wavelength of which is 27Å, 43Å respectively. The measurement of physical property showed that the zero resistance temperature of the samples can reach as high as 113—114K by proper doping of Ba ions, and the diamagnetic transition at 118K was also observed. This kind of increasing of the critical temperature of 2223 phase may be related to changes of its crystal microstructure.

PACC: 7470V; 7410

* Department of Physics.