

富Ca富Cu的Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O超导电性*

卢亚锋¹⁾ 吴晓祖 李青云 周 廉

西北有色金属研究院,宝鸡 721014

辛绵荣 罗长勋

陕西师范大学物理系,西安 710062

1991年6月3日收到

采用普通固态反应法制备了名义组分为 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_y$ 超导体,并系统研究了样品的X射线衍射谱.结果表明:富Ca富Cu加速了2223相形成,拓宽了Bi系的单相化烧结温区,并获得了品质优良的110K单相多晶样品;低温退火有助于提高样品的单相化程度.

PACC: 7470V;7400

一、引 言

自从 Michel 等人^[1]发现 Bi-Sr-Cu-O 体系具有 T_c 为 20K 的超导电性之后, Meada 等人^[2]在该体系中添加 Ca, 获得了 T_c 为 110K 的超导体,并且认为该体系中存在着两种超导相: 110K 相(简称 2223 相)和 80K 相(简称 2212 相). 为了提高 110K 超导相的体积含量,人们做了大量的工作: (1) 寻找较佳名义配比, 并延长烧结时间(大于 250h)^[3]; (2) 在低压氧气氛中烧结^[4]; (3) 元素掺杂实验^[5]; (4) 熔化法等^[6].

本文报道在名义组分中添加富Ca富Cu含量制备出品质优良的110K单相多晶超导样品,仔细研究了样品的X射线衍射谱,并讨论了低温退火对Bi系超导体的影响.

二、实验方法

样品采用普通固态反应法制备. 用 Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 和 CuO 为原料(分析纯),按名义组分 $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_y$ (其中 $x = 0.3, 0.4, 0.5$) 和 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (作为对比样品) 称重, 然后混合且充分研磨. 在 800°C 预烧 15h 后, 为使各组分充分反应, 研磨后再于 800°C 焙烧 15h, 随后再次研磨及压条. 在 $830-845^\circ\text{C}$ 烧结 120h 后样品随炉冷却至室温. 为了讨论低温退火对超导体的影响, 将 $x = 0.4$, 845°C 烧结 120h 的样品分别于 300°C , 500°C , 700°C , 800°C 退火处理 10h.

* 国家超导技术联合研究开发中心资助的课题.

1) 现在地址: 陕西师范大学物理系, 西安 710062.

采用 Philips-1700 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha; \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 对样品进行物相分析。样品的电阻率采用标准四引线法测量。使用 X-650 型扫描电子显微镜对样品的微结构进行分析。

三、实验结果与分析

首先测量了样品的零电阻温度, 结果见图 1。可以看出, 在 Pb 含量 $0.3 \leq x \leq 0.5$ 范围内富 Ca 富 Cu 样品的 $T_c(0)$ 均大于 100K, 最高达 107K, 对比样品的 $T_c(0)$ 为 107K, 说明样品均呈现 110K 相超导电性转变。但是 Pb 含量与 $T_c(0)$ 之间无明显的相关性。随烧结温度 T_s 提高, $T_c(0)$ 略有升高趋势。

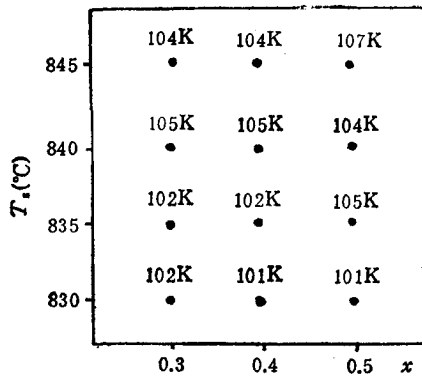


图 1 $T_c(0)$ 与 Pb 含量 x 及烧结温度 T_s 的关系

对制备的所有样品进行了物相分析。图 2 至图 4 分别给出不同 Pb 含量、不同烧结温度和不同退火温度样品的 X 射线衍射谱, 并用上式估算了超导相体积含量。图 5 至图 7 为超导相含量的变化曲线。图 5 表明在我们所替换的 Pb 含量范围内 ($0.3 \leq x \leq 0.5$), 样品中 2223 相为主相, 且烧结时间不超过 120h。图 6 给出富 Ca 富 Cu 样品 ($x = 0.4$) 中超导相含量与 T_s 关系。随着烧结温度提高, 2223 相含量迅速升高, 同时 2212 相含量减小, Ca_2PbO_4 衍射峰也逐渐减弱。当 $835^\circ\text{C} \leq T_s \leq 845^\circ\text{C}$ 时, 富 Ca 富 Cu 样品中 2223 相体积百分比均大于 85%。我们将此温区认为是该材料的最佳烧结温区; 相反对比样品的最佳烧结温区为 $840-845^\circ\text{C}$ 。因此为了获得高度单相化超导体, 名义组分中的富 Ca 富 Cu 明显拓宽了 Bi 系单相化烧结温区, 并使烧结时间缩短到 120h。从图 2 还可以看出, 富 Ca 富 Cu 样品中相应于 Ca_2PbO_4 的衍射峰 ($2\theta \approx 17.4^\circ$) 明显比对比样品的强。普遍认为^[7], 2223 相为由 2212 相缓慢生长出来的, 部分液相和 Ca_2PbO_4 在这一过程中起着重要作用, 因此正是富 Ca 富 Cu 有效地促进了这一生长过程, 从而增加了高 T_c 相的体积百分比。

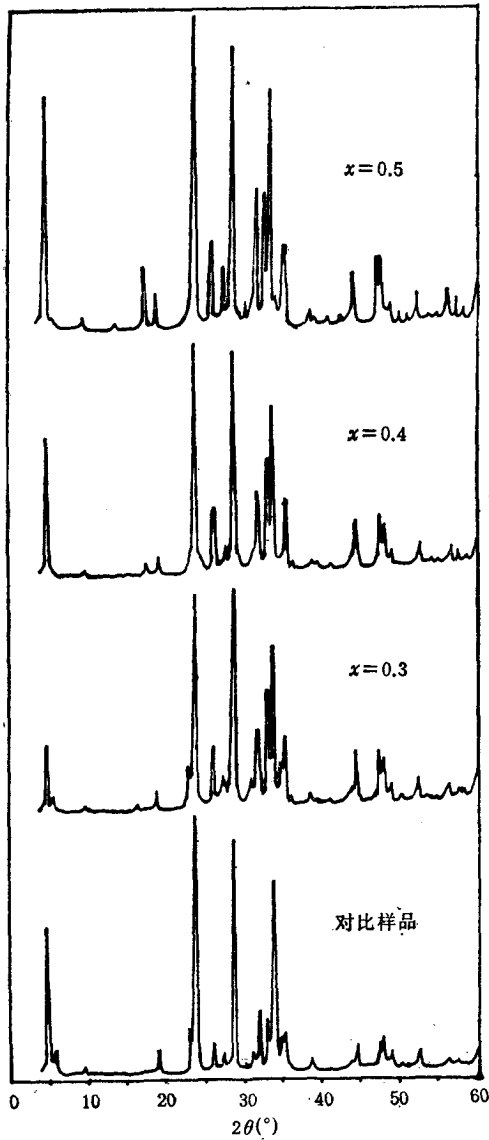
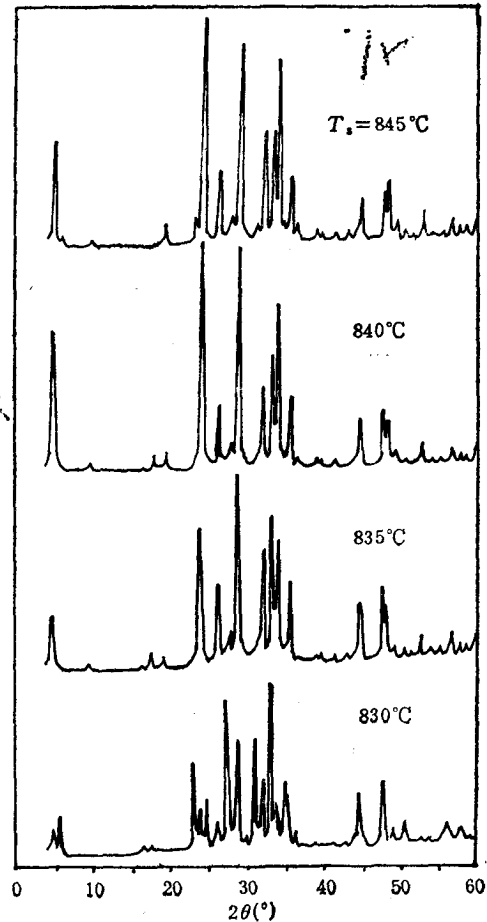
从图 4 和图 7 可以看出, $x = 0.4$ 的样品在 845°C 烧结 120h 后, 2223 相体积百分比为 86%, 然后分别在 $300^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}, 800^\circ\text{C}$ 作 10h 退火处理, 我们发现样品的单相性普遍提高, 500°C 退火样品中 2223 相体积百分比最高达 98%。随着退火温度升高, 单相

在 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 体系中, 如果忽略 2201 相和其它杂相的存在, 那么一般认为该体系中通常为 2212 相和 2223 相共存。对于估算这两个超导相的相对含量, 本文采用以下方法进行:

设 $I_{(hkl)}$ 为样品 X 射线衍射谱中超导相特征峰相对强度, 则两种超导相的相对含量分别为

$$V_{2223\text{相}}\% = \frac{(I_{h(002)} + I_{h(0010)} + I_{h(0012)} + I_{h(0014)})}{([I_{h(002)} + I_{h(0010)} + I_{h(0012)} + I_{h(0014)}] + [I_{l(002)} + I_{l(008)} + I_{l(115)} + I_{l(117)}])} \times 100\%,$$

$$V_{2212\text{相}}\% = 1 - V_{2223\text{相}}\%.$$

图2 $T_s = 840^\circ\text{C}$ 样品的X射线粉末衍射图图3 $x = 0.4$ 样品的X射线粉末衍射图

化程度却略有下降。所有退火样品的X射线衍射谱中均未出现杂相衍射峰,说明在低温退火过程中并没有发生某种反应而形成新相或其它产物。扫描电子显微镜对微结构的观察与上述分析一致。

综上所述,为了获得110K单相超导体,采用名义配比 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_y$ 是合适的。富Ca富Cu加速了2223相形成,拓宽了Bi系最佳烧结温区,并缩短了烧结时间。低温退火有助于提高样品的单相化程度。

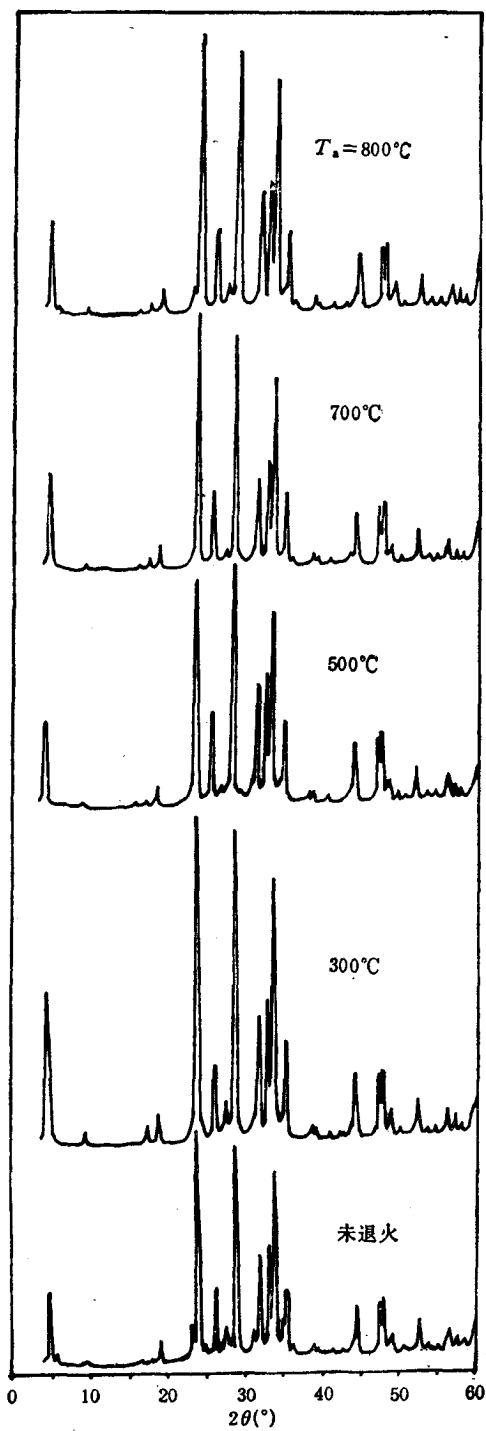


图4 $x = 0.4$, $T_a = 845^\circ\text{C}$ 样品的X射线衍射图

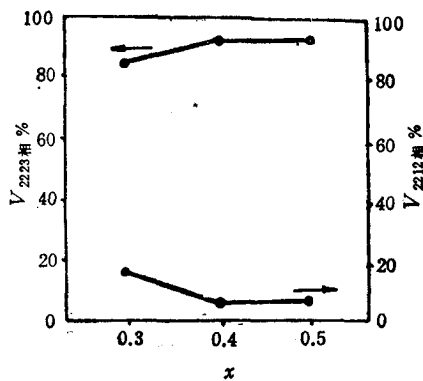


图5 超导相含量与名义组分的关系

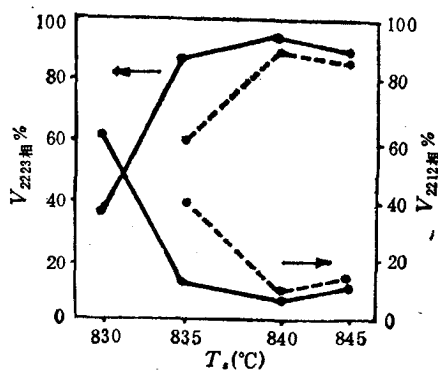


图6 超导相含量与烧结温度的关系
虚线代表对比样品

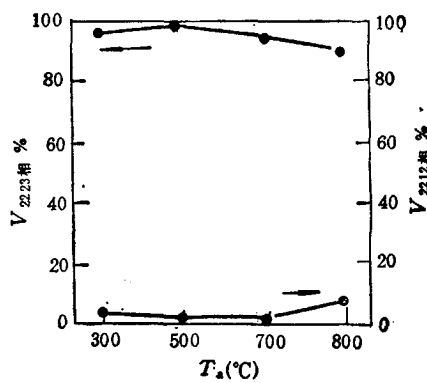


图7 超导相含量与退火温度的关系

[1] C. Michel, M. Hervieu *et al.*, *Z. Phys.*, **B68**(1987), 421.
 [2] H. Meada, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asanno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1989), 209.
 [3] M. Takano *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L1041.

- [4] U. Endo *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(1989), L1476.
[5] S. M. Green, C. Jiang *et al.*, *Phys. Rev.*, B38(1988), 5016.
[6] T. Komatsu *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(1988), L550.
[7] H. Hayakawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28(1989), L967.

SUPERCONDUCTIVITY OF RICH-Ca, Cu Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM

LU YA-FENG WU XIAO-ZU LI QING-YUN ZHOU LIAN
Northwest Institute for Non-ferrous Research, Baoji 721014

XIN MIAN-RONG LUO CHANG-XUN
Department of Physics, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062
(Received 3 June 1991)

ABSTRACT

The superconductors with nominal composition of $\text{Bi}_{2.0-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_y$ were prepared by solid-state reaction method, XRD patterns were systematically studied for the samples. The results indicated that rich-Ca, Cu could accelerate the formation of (2223) phase, and broaden the sintering temperature range for a single phase. High-quality polycrystalline sample of 110K single phase was obtained. Annealing at lower temperature is beneficial to increase the volume ratio of 110K phase.

PACC: 7470V; 7400