

# Nb(Ba) 加强 Bi 系中 2223 相生成作用研究

李言荣 李有谟

中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022

1991年8月29日收到; 1991年11月26日收到修改稿

固相法合成系列名义组成为  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x = 0-1.0$ ) 的样品, 电学和磁学测量表明, 当掺入  $x = 0.2-0.3$  的 Nb 有明显加强 2223 相生成的作用, 配比为  $\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  时最佳; 当掺 Ba 以部分取代 Sr 后有明显协同 Nb 促进 2223 相生成的作用, 比单掺 Nb 效果更为显著, 其中以  $\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  为最优组成. 热重分析 (TGA) 实验显示, 掺 Nb(Ba) 后样品在  $\sim 600^\circ\text{C}$  出现吸氧增重; XPS 中的  $\text{O}_{1s}$  峰显示掺 Nb(Ba) 后除  $\sim 531\text{eV}$  的主峰外, 在  $\sim 529\text{eV}$  的肩峰更加明显; 讨论了 Nb(Ba) 对晶体结构的可能影响.

PACC: 7470V; 6170T; 7470S; 7410

## 一、引言

在 BiSrCaCuO 体系中掺入  $\text{Pb}^{[1]}$  或  $\text{Pb(Sb)}^{[2]}$  能加强 2223 高温相的生成, 但在掺 Pb 体系中再进行掺杂又很难确定后掺杂元素的作用, 如在  $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Nb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  中 Nb 的作用<sup>[3]</sup>和  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  中 Ba 的作用<sup>[4]</sup>就不明显, 而在非 Pb 体系中其它大多数元素的掺杂取代效果都不甚显著, 如在 BiSrCaCuO 中掺入  $\text{Ba}^{[5]}$  等. 从结晶化学角度看  $\text{Nb}^{5+}$  ( $0.70 \text{ \AA}$ ) 容易取代  $\text{Bi}^{3+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ), 可望产生类似 Sb 的作用; 加之 Nb 容易以  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\text{Ba}_{n-1}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  方式与 Ba, Bi 离子相耦合<sup>[6]</sup>, 所以在掺 Nb 后的 Bi 系中, 同时再掺入少量 Ba 以部分取代 Sr, 应该对超导相的形成有明显影响. 在本文对比实验中表明, 少量 Nb 替代 Bi, 尤其同时掺入 Ba 后能显著加强 2223 相的生成.

## 二、实验部分

样品制备采用固相反应方法将  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  (均为分析纯级) 混匀、碾磨, 于  $\sim 810^\circ\text{C}$  在刚玉坩埚中预烧 20h; 再碾, 压片后于  $\sim 880^\circ\text{C}$  (接近样品的熔化点) 在磁舟中烧结 180h 后淬火, 最后作测试分析.

X 射线衍射分析在日本 D/max-II<sub>B</sub> 衍射仪上进行; R-T 曲线采用四引线压钢技术, 电位分辨率为  $5 \times 10^{-8}\text{V}$ , 交流 X-T 曲线用互感法测量, 所用 7071 Solaritron 锁相放大器的精度为  $5 \times 10^{-6}\text{V}$ , 参考频率用 220Hz, 时间常数为 1s, 测温用标定的 Cu 电阻温度计, 精度为  $\pm 0.15\text{K}$ .

## 三、结果与讨论

在  $\text{Bi}_{2-x}\text{Nb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  体系中分别改变  $x = 0-1.0$ , 并与相同条件下制备的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  样品作对比发现, 当  $x = 0.2-0.3$  时, Nb 的掺入对高温相的促进作用较其它  $x$  取值时明显, 见表 1, 尤其当以  $\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  名义组成的样品灼烧 70h, 就能从 X 射线衍射图上观察到 2223 相的衍射峰. 少量 Nb 的掺入并没有导致明显的杂相峰出现.

表 1 部分试样的超导电性和相分析

编号	名 义 配 比	$T_c^{(R)}$		X 射线衍射相分析	
		$T_c$ (拐点)	$T_c^\circ$	超 导 相	杂 相
1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$		84.9	2212	
2	$\text{Bi}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$		106.3	2212 > 2223 > 2201	
3	$\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	105.3	80.2	2212 > 2223	
4	$\text{Bi}_1\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$		84.2	2212	~31° 出现一组掺 Ba 的单斜相峰 <sup>[5]</sup>
5	$\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	107.1	95	2212 ≤ 2223	~28°, ~31° 分别出现二组掺 Nb, Ba 后杂相峰
6	$\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$	99	83.7	2212 > 2223	同上; 还有少量 CuO 峰

Nb, Ba 双掺对 2223 相的影响是在  $\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  基础上掺入少量 Ba, 并与相同条件下制备的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  和  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x = 0.1-1.0$ ) 的性质作对比研究的, 见表 1. 实验中发现以  $\text{Bi}_{1.6-1.8}\text{Nb}_{0.2-0.3}\text{Sr}_{1.7-1.8}\text{Ba}_{0.2-0.4}\text{Ca}_{2-3}\text{Cu}_{3-4}\text{O}_y$  配比的样品能明显加强高温相的生成, 尤其以  $\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  为最优组成. 还发现掺 Nb 后再掺 Ba 对 2223 相的加强作用较只掺 Nb 不掺 Ba 容易观察到, 表明双掺入的 Ba 协同 Nb 更加有利于促进高温相的出现. Nb, Ba 双掺后的 X 射线衍射图上在  $2\theta \sim 27.8^\circ$ ,  $\sim 31^\circ$  容易出现二组未知衍射峰, 见表 1 中杂相栏, 但没有发现有明显的  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaNbO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  等杂相出现.

本文也比较了  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Nb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x = 0.1-1.0$ ) 样品烧结 70h 后的 X 射线衍射图, 发现  $x = 0.1$  时, 2212 ~ 2223;  $x = 0.2$  时, 2223 > 2212;  $x = 0.3$  和 0.4 时, 2223 单相. 显然经过相同的热处理后掺入 Nb 越多的样品中高温相含量也越多 ( $x < 0.5$ ), 表明 Nb 的确有利于 2223 相的生成.

还注意到掺 Nb(Ba) 样品中 2223 相的  $T_c^{(s)}$  值 (~100K) 一般比掺 Pb 的要低近 10K, 经长时间低温退火  $T_c$  也恢复不多; 这里 2223 相的 X 射线衍射峰并没有明显的位移, 表明晶体结构并没有改变, 但是掺杂原子进入晶胞后会引入周围原子以及他们的电子结构发生精细差别, 从而改变系统的 Fermi 面构造和 Fermi 能, 以及 Fermi 面上电子

态密度  $N(E_F)$  等与超导电性紧密相关的物理参量,使之  $T_c$  值表现出较大差异。可以认为这里的  $T_c$  值降低可能与  $Nb^{5+}$  取代  $Bi^{3+}$  格位后降低体系的载流子浓度有关。

图 1 是样品 5 的 TG 曲线,显然 50°C 开始的失重是与吸附空气中的水汽、 $CO_2$  等污染物相关;150°C 开始(明显与 50°C 斜率不同)为  $O_2$  的失重;350°C 基本完成  $O^-$  的丢失<sup>[6]</sup>;500°C 样品开始出现吸氧增重,最大增重为 0.25%;680°C 后又开始丢失氧,这种氧的吸收和脱附表明这部分缺陷位置上氧的键合比较弱,这种具有可逆性的氧对超导电性的产生很重要<sup>[7]</sup>。

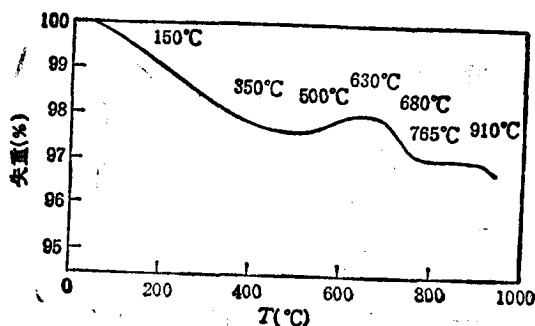


图 1 5 号样品的 TG 图

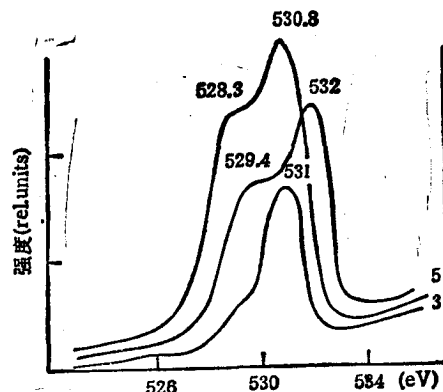


图 2 样品 3,5 和  $Bi_{1.64}Pb_{0.36}Sb_{0.05}Sr_2Ca_2Cu_3O$  中  $O_{1s}$  的 XPS

图 2 是样品 3, 5 和  $Bi_{1.64}Pb_{0.36}Sb_{0.05}Sr_2Ca_2Cu_3O$  中  $O_{1s}$  的 XPS 对比图。显然,掺 Nb(Ba) 后在结合能为  $\sim 529$  和  $\sim 531$  eV 处有两个峰,在催化上通常认为  $\sim 529$  eV 处的峰对应于晶格氧的状态;而高结合能  $\sim 531$  eV 处的峰对应于吸附氧的状态<sup>[6]</sup>。由谱图可见,掺 Nb(Ba) 后虽然  $\sim 529$  eV 的氧仍少于  $\sim 531$  eV 的氧,但作为肩峰的氧量已非常突出,这与掺 Pb 体系中难以明确区分开  $\sim 529$  eV 的氧峰显然不一样,这表明 Bi 系中掺入的 Nb(Ba) 引起结构中氧格位周围环境的较大变化。可以认为这种  $\sim 529$  eV 的氧量变化主要来自 Bi-O 层,因为进入 Bi-O 层中的  $Nb^{5+}$  高价离子会引起该层中的氧含量的改变。

一般而言,Bi 系中少量 Sr 的缺位总是有利于 2223 相的生成<sup>[9]</sup>,这表明 Sr 格位的适当缺位对 2223 相的形成很重要。这可能是因为在 2212  $\rightarrow$  2223 相转化过程中首先要打破 2212 相结构中间的 Sr 层而插入 Ca 层, Cu 层,如果少量 Sr 缺位无疑对这种相转化有利,所以少量  $Ba^{2+}$  对  $Sr^{2+}$  的替代对高温相的形成是有利的。当 Bi 系中掺入 Nb 后,一方面  $Nb^{5+}$  部分取代 Bi 格位会增强 Bi-O 层间的耦合,这对加强长  $c$  轴相结构的稳定是有利的;另一方面进入 Bi-O 层的  $Nb^{5+}$  通过对邻近 Sr 格位周围的氧的作用而加剧 Sr 格位的空缺,从而加强 2212 相向 2223 相的转化。所以,如果 Nb, Ba 同时掺入对 2223 高温相的生成会起到协同促进的作用。

总之,在 BiSrCaCuO 体系中掺入少量 Nb(Ba) 对 2223 相的生成有明显促进作用,虽然 Nb(Ba) 的这种作用不及 Pb 的显著,但 Nb(Ba) 比其它很多元素的掺入效果明显得多。最优的掺杂配比为  $Bi_{1.7}Nb_{0.3}Sr_{1.4}Ba_{0.2}Ca_2Cu_3O_y$ ; TG 显示  $\sim 600^\circ C$  容易出现吸氧

增重; XPS 显示掺 Nb(Ba) 后样品中  $O_{1s}$  在  $\sim 529\text{eV}$  处的肩峰氧量增加。

- [1] S. A. Sunshine *et al.*, *Phy. Rev.*, **B**, **38** (1988), 893.
- [2] H. B. Liu *et al.*, *Solid State Commun.*, **69** (1989), 867.
- [3] A. Rojek *et al.*, *Solid State Commun.*, **72** (1989), 113.
- [4] T. Kawai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), 2296.
- [5] 毛志强等, 物理学报, **40** (1991), 815.
- [6] 仪义路等, 催化学报, **3** (1982), 205.
- [7] M. A. Dinia *et al.*, *J. Less-Common Metals*, **164 & 165** (1990), 628.
- [8] 王承宪、吴越等, 中国科学(B辑), (3) (1991), 209.
- [9] H. Furukawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991), 346.

## A STUDY OF Nb(Ba) ENHANCEMENT 2223 PHASE FORMATION IN Bi-BASED SUPERCONDUCTORS

LI YAN-RONG    LI YOU-MO

*Changchun institute of Applied chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022*

(Received 29 August, 1991; revised manuscript received 26 November 1991)

### ABSTRACT

Properties of a series of superconducting compounds of nominal composition  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-y}\text{Nb}_y)\text{O}_x$  ( $x = 0-1.0$ ,  $y = 0-1.0$ ) have been investigated using electrical resistivity, a.c magnetic susceptibility and X-ray powder diffraction measurements. When  $x = 0.2-0.3$  or  $y = 0.2$ , 2223 phase ( $T_c \sim 110\text{K}$ ) in samples is significantly enhanced. The added Nb in the sample with  $\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , has obvious effect of promoting 2223 phase. When furthermore doping Ba as replacing Sr in  $\text{BiNbSrCaCuO}$ , it is observed that double-doped Nb-Ba has more evident enhancing the high- $T_c$  phase formation than single-doping Nb. The doped Nb-Ba in sample with nominal composition  $\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , is distinctly favour to formation of 2223 phase. From TGA experiment, the weight of sample doping Nb(Ba) at  $\sim 600^\circ\text{C}$  begin to increase by absorbing oxygen. By XPS of  $O_{1s}$  in sample doped with Nb(Ba), the shoulder peak at  $\sim 529\text{eV}$  is more evident except for  $\sim 531\text{eV}$  as main peak.

PACC: 7470V; 6170T; 7470S; 7410