

Bi 系超导体高 T_c 相的形成机制*

裘新良 李成仁¹⁾ 辛锦荣 罗长勋

陕西师范大学物理系, 西安, 710062

1991 年 4 月 11 日收到

本文研究 Bi 系超导体高 T_c (2223) 相的形成机制。提出 Bi 系氧化物超导体高 T_c 相的形成过程是: 首先 Sr-Ca-Cu 氧化物 ($\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_2$) 与低 T_c (2212) 相反应形成高 T_c 相的核, 然后样品内 2223 相核通过象结晶学中晶体生长那样的方式长大成 2223 相晶粒。2223 相成核过程中 Sr-Ca-Cu 氧化物的形成途径有两条: 一条是通过固相反应从 Ca_2CuO_3 和 $\text{Sr}_{x(1-x)}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ 的平衡中形成; 另一条是通过液相反应从 2212 相, Ca_2PbO_4 和 CuO 之间的反应直接形成。固相反应的速度远小于液相反应的速度, 从而 2223 相核的形成速度在液相反应下得到加快。通过高 T_c 相的形成机制, 提出 Pb 对 Bi 系超导体高 T_c 相形成的作用是: 它只加速 2223 相的成核, 而对 2223 相的成长不起作用。最后利用 2223 相形成机制, 烧制出具有结构的样品。

PACC: 7470; 6150C; 8120E; 8110

一、引 言

Bi 系超导体发现以后^[1,2], 追求制取单相、高质量的高 T_c (2223) 相样品成为人们的主要研究工作之一。通过改变样品组份、改变烧制工艺^[3,4], 可以获得超导样品内超导相几乎全为高 T_c 相的单相样品。但到目前为止, 人们制得的高 T_c 相样品其质量往往不佳, 如样品内超导晶粒无规分布, 这就限制了超导体的实际应用, 所以有必要研究 Bi 系超导体的形成机制以制取高质量的超导样品。至今人们还没有完全了解 Bi 系氧化物超导相的形成机制, 对高 T_c 相形成产生重要影响的 Pb 的作用也没有获得一致的结论。本文试图研究 Bi 系超导体高 T_c 相的形成机制, 从而解释 Pb 对高 T_c 相形成产生影响的原因。

二、样品制备与实验

按名义组份 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, 用分析纯的 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 配料。分成两份, 每份样品研磨均匀后在 820°C 下预烧 24h 预烧粉末再次研磨, 然后在 $4\text{T}/\text{cm}^2$ 压力

* 国家超导技术联合研究开发中心资助的课题。

1) 西北有色金属研究院, 宝鸡, 721014。

下压成条,在 850°C 下烧结 120h. 另外,按名义组份 CaCuO_x 和 $\text{Ca}_2\text{PbCu}_2\text{O}_y$,用分析纯的 PbO , CuO , CaCO_3 配料研磨后, CaCuO_x 在 820°C 下预烧 24h, $\text{Ca}_2\text{PbCu}_2\text{O}_y$ 在 780°C 下预烧 24h. 把烧结好的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 与预烧粉末 CaCuO_x 按 1:1 的 mol 比例均匀混合,压成条状,称此样品为样品 S;再把烧结好的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 与 $\text{Ca}_2\text{PbCu}_2\text{O}_y$ 按 2:1 的 mol 比例均匀混合,压成条状,称此样品为样品 L. 此外按名义组份 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 配料研磨后在 820°C 下预烧 24h,然后取少量已烧结好的 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 超导样品作为高 T_c 相的籽晶,将 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 预烧粉末与高 T_c 相籽晶以大于 10 的 mol 比例均匀研磨混合,压成条状,称为样品 G.

把样品 L 在 845°C 下,样品 S, G 在 860°C 下烧结不同的时间,然后利用 Philips-1700 型全自动 X 射线粉末衍射仪 (CuK_α 靶)和 PSEM-500X 型扫描电子显微镜对烧结样品进行物相分析、结构形貌观察. 另外利用互感法测量样品的交流磁化率-温度 ($\chi-T$) 关系曲线.

三、实验结果与讨论

图 1 是样品 S 在 860°C 下烧结 0h, 60h 和 120h 后的 X 射线粉末衍射图. 从图 1 可见,样品 S 在没有烧结前的相组元是 2212 相, Ca_2CuO_3 和 CuO . 当样品 S 在 860°C 下烧结 60h 后,样品内 CuO 衍射峰消失,而 2212 相和 Ca_2CuO_3 仍存在,另外出现两个新的衍射

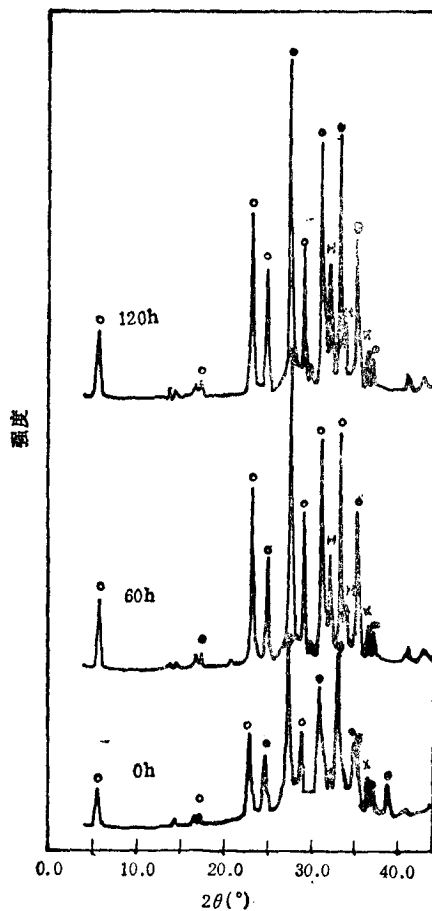


图 1 样品 S 在不同烧结时间下的 X 射线粉末衍射图
○ 是 2212 相; H 是 $\text{Sr}_{3(1-x)}\text{Ca}_{3x}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$;
× 是 Ca_2CuO_3 ; ■ 是 CuO

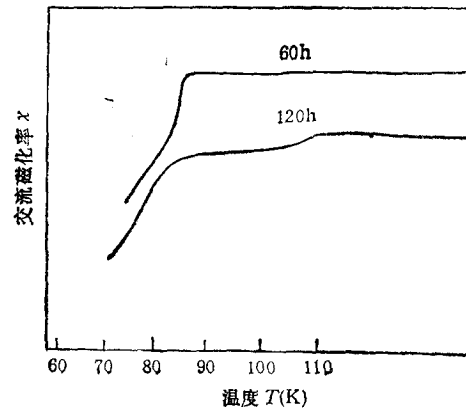


图 2 样品 S 在 860°C 下烧结 60h 和 120h 后的 $\chi-T$ 关系图

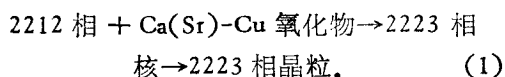
峰(图 1 中以 H 标记). 根据 Liang 等人报道的结果^[5],这两个新衍射峰可用 $\text{Sr}_{(3-3x)}\text{Ca}_{3x}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 标定,当样品 S 在 860°C 下烧结 120h 后,样品内还是 2212 相, Ca_2CuO_3 和

$\text{Sr}_{3(1-x)}\text{Ca}_{3x}\text{Cu}_5\text{O}_8$ 三种化合物, 仍无高 T_c 相。

图 2 是样品 S 在 860°C 下烧结 60h 和 120h 后的 χ - T 关系图。由图 2 可见, 在烧结 60h 以前, 样品内无高 T_c 相。当烧结 120h 时, 样品内有少量高 T_c 相出现。但从图 1 知, 当样品烧结 120h 时其 X 射线粉末衍射图中无高 T_c 相衍射峰。我们认为这主要是由于 2223 相形成量太少引起。

图 3 是样品 G 烧结 60h 和 120h 后的 X 射线粉末衍射图。从图 3 可知, 由于 2223 相核的存在, 2223 相大量生成, 根据高 T_c 相和低 T_c 相(002)衍射峰的强度 $I_{\text{H}}^{(002)}$ 和 $I_{\text{L}}^{(002)}$, 利用 $x = \frac{I_{\text{H}}^{(002)}}{I_{\text{H}}^{(002)} + I_{\text{L}}^{(002)}}$, 求得样品 G 烧结 60h 和 120h 后, 高 T_c 相含量 x 分别是 24.8% 和 47.9%。

根据上面样品 S 和 G 的实验结果, 现把高 T_c 相的形成途径之一描述如下:



由文献[5]和[6]知, 当 $(\text{Sr}_{3(1-x)}\text{Ca}_{3x}\text{Cu}_5\text{O}_8)$ 与 Ca_2CuO_3 同时存在时, 在经过 80h 左右的烧结时间后, 出现一个 $(\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})\text{CuO}_2$ 新相, 此新相与 $\text{Sr}_{3(1-x)}\text{Ca}_{3x}\text{Cu}_5\text{O}_8$ 和 Ca_2CuO_3 才能平衡共存。而 $(\text{Ca}_{1.85}\text{Sr}_{0.15})\text{CuO}_2$ 刚好是

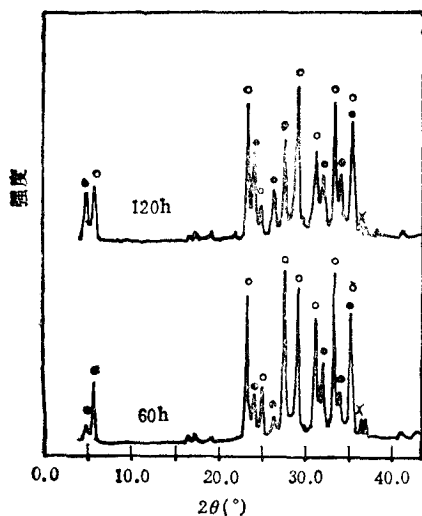


图 3 样品 G 在 860°C 下烧结 60h 和 120h 后的 X 射线粉末衍射图

● 是 2223 相; ○ 是 2212 相; × 是 Ca_2CuO_3 ,

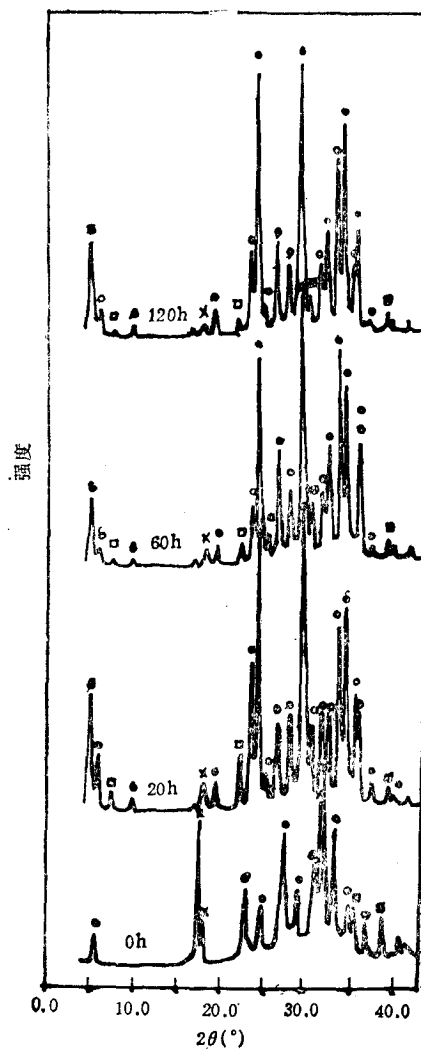


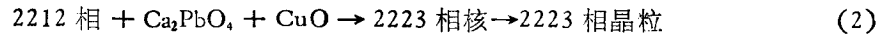
图 4 样品 L 在 845°C 下烧结不同时间后的 X 射线粉末衍射图

● 是 2223 相; ○ 是 2212 相; □ 是 2201 相;
■ 是 CuO ; × 是 Ca_2PbO_4 ,

Bi 系超导体高 T_c 相与低 T_c 相之间相差的一个结构单元, 所以样品 S 经过 80h 左右的烧结后, 形成 $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$, 从而在 2212 相的 Bi_2O_2 双层之间插入一个 $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$

单元而形成 2223 相的核。由于 $(\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})\text{CuO}_2$ 的形成速度非常缓慢(约 80h), 所以 2223 相核的生成速度也相当缓慢, 需长时间烧结 Bi 系氧化物才能出现高 T_c 相。一旦 2223 相成核后, 根据图 3, 2223 相的核很容易成长, 说明 2223 相核的成长不是通过在 2212 相的 Bi_2O_2 双层之间插入 $(\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})\text{CuO}_2$ 单元而完成的(因为 2223 相通过这种方法的形成速度相当缓慢), 而是直接根据结晶学中晶体生长那种方式成长的。根据上面结果可以分析在 Ca, Cu 过量情况下, 高 T_c 相大量增多^[9]的原因是: 过多的 Ca, Cu 加速 Ca, Cu 扩散, 使 $(\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})\text{CuO}_2$ 结构单元容易形成, 从而 2223 相的核也容易形成, 故 Ca, Cu 过多有利于 2223 相形成。此外也解释了多次重复研磨-烧结过程使 2223 相大量增多^[9]的原因: 多次重复研磨使 2223 相晶粒细化而产生大量的 2223 相核, 所以 2223 相大量增多。

图 4 是样品 L 在 845°C 下烧结 0h, 20h, 60h 和 120h 后的 X 射线粉末衍射图。由图 4 可知, 样品 L 在没有烧结之前的相组元是 2212 相, CuO 和 Ca_2PbO_4 。当烧结 20h 时, 样品内出现大量的高 T_c 相, 此外还有 2212 相和少量 2201 相, Ca_2PbO_4 和 CuO。当烧结 60h, 120h 时, 样品内 2212 相, CuO, 2201 相和 Ca_2PbO_4 继续减少, 而 2223 相则增多。从图 4 知样品烧结 20h, 60h 和 120h 时, 高 T_c 相含量分别是 53.7%, 80% 和 86.2%。根据上面实验结果, 我们认为还有另外一条高 T_c 相的形成途径, 即



从图 4 可知, 当样品烧结 20h 后, 已有大量 2223 相形成, 说明 2223 相按形成途径(2)的形核速度明显比按形成途径(1)的形核速度快。根据文献[9], Ca_2PbO_4 在 822°C 下分解成 CaO 和一个液相, 所以我们认为正是通过液相加速了 Ca 与 Cu 的扩散, 使 $(\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})\text{CuO}_2$ 加速形成, 从而 2223 相的核也加速形成。由于 $(\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})\text{CuO}_2$ 单元中需要 Sr, 但样品内无多余的 Sr (因为 Sr 已全部在 2212 相中), 所以 2212 相将分解成 2201 相(2201 相的实际组份是 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_y$ ^[10], $x = 0.1-0.25$) 而使多余的 Sr 以 $(\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})\text{CuO}_2$ 形式出现, 从而样品的 X 射线粉末衍射图中出现 2201 相(在样品 S 中没有观察到 2201 相是因为样品 S 中 $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ 单元生成速度很慢, 只需很少的 Sr, 故观察不到 2201 相)。从图 4 可知, 在开始烧结的 20h 内, 显然已有大量的 2223 相核存在, 继续烧结使 2223 相核成长。与样品 G 比较, 显然样品 L 与样品 G 内 2223 相核的成长速度相差不大(样品 G 烧结从 60h 到 120h, 高 T_c 相增多 23%; 样品 L 烧结从 20h 到 120h, 高 T_c 相增多 32%), 所以样品 L 内 2223 相核的成长也是通过像结晶学中晶体成长那样完成的。另外从图 4 知, 随烧结时间的增多(至 120h), 样品 L 内仍有 Ca_2PbO_4 , 说明样品 L 内 2223 相核的成长过程中存在液相, 而由上面知样品 L 中 2223 相核的成长过程与样品 G 一致, 所以我们得出: Pb 对 Bi 系氧化物超导体高 T_c 相的形成只起到加速成核的作用, 而对高 T_c 相核的成长则没有特殊的作用。

根据形成途径(2), 我们推断 Bi 系氧化物超导体中最佳 Pb 含量如下: 按理想反应计算, 即 2212 相与 Ca_2PbO_4 和 CuO 反应全部生成 2223 相, 则 1mol 的 2212 相样品生成 1mol 的 2223 相需要 0.5mol 的 Ca_2PbO_4 , 从而最佳 Pb 含量(指原子比) $\text{Bi}:\text{Pb} = 2:0.5 = 4$, 即当 $x = 0.4$ 时 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的高 T_c 相含量最多, 而当 x 大于 0.4 时, Pb 过多, 从而出现 Ca_2PbO_4 使 Ca 被消耗而高 T_c 相含量下降。这个推论与我们的实验结果完

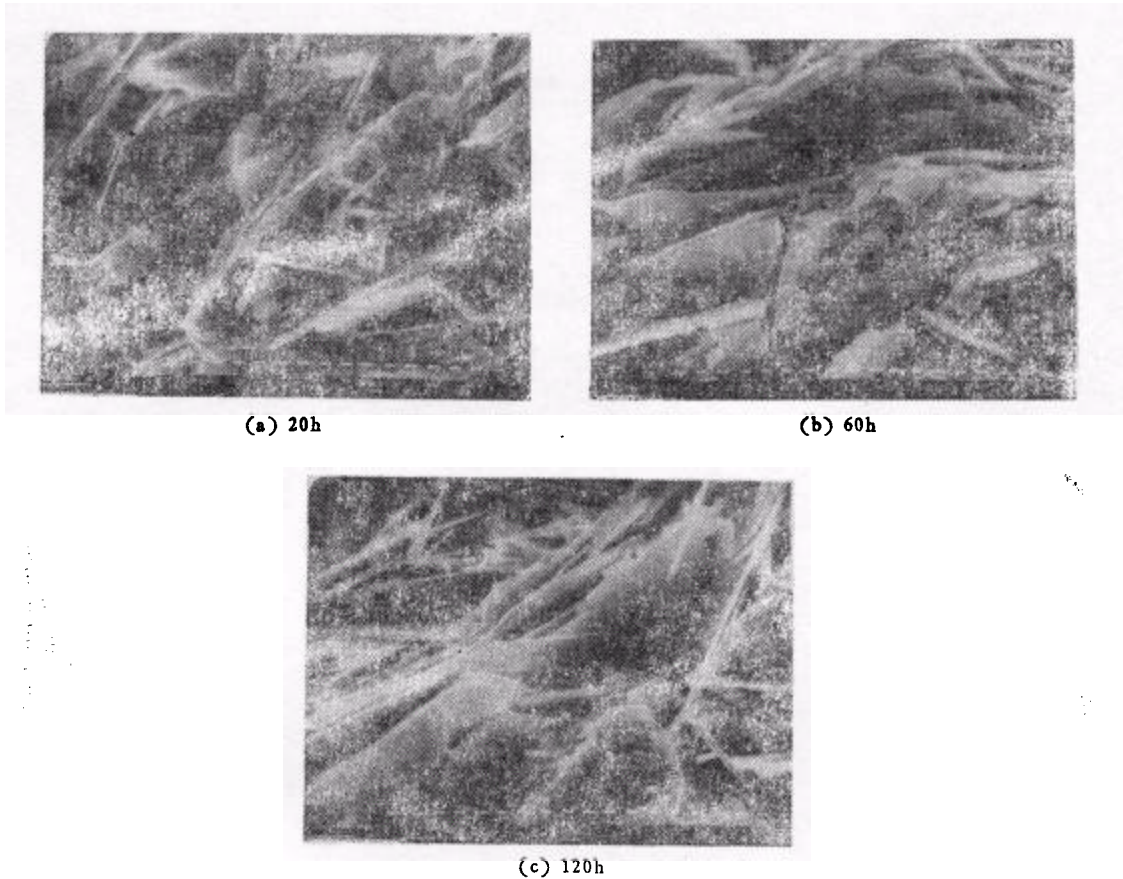


图5 样品L在845°C下烧结20h, 60h和120h后的扫描电子显微形貌图

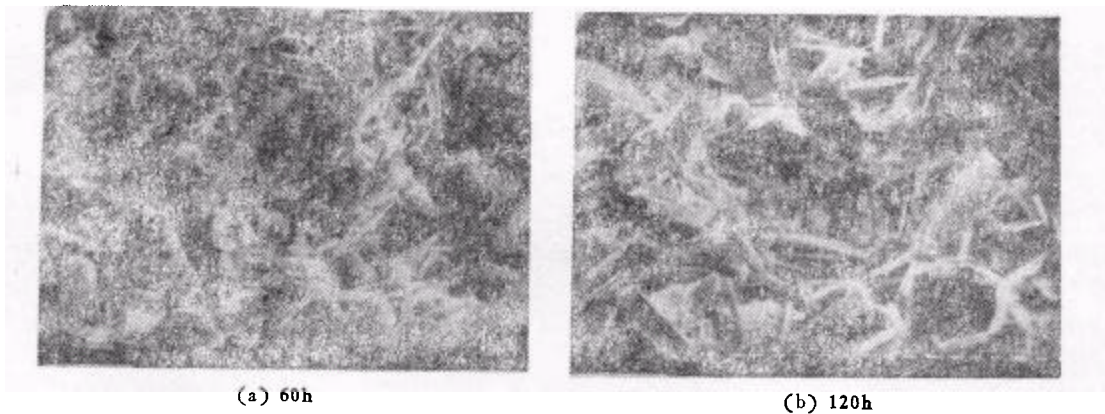


图6 样品S在860°C下烧结60h和120h后的扫描电子显微形貌图

全一致^[11],也与文献[12]和文献[13]的报道相符。

图5是样品L在845°C下烧结20h, 60h和120h后的扫描电子显微形貌图。从图5可见,样品L在烧结20h后全为长大的片状晶。并且从图5还知,样品内超导晶粒生长具有定向生长的趋势。这是我们得到的一个与别人不同的结果,因为一般的烧结样品内晶粒是杂乱分布的。

图 6 是样品 *S* 在 860°C 下烧结 60h 和 120h 后的扫描电子显微形貌图。从图 6 知样品内晶粒很细(与样品 *L* 比较),而对照图 1 知样品内超导相是 2212 相,所以 2212 相晶粒较细。根据形成途径(1), (2)可推知: 因 2212 相与 Sr-Ca-Cu 氧化物反应形成 2223 相核,而 2223 相核的长大即得到高 T_c 相晶粒,所以 2212 相的平均晶粒尺寸将小于 2223 相的平均晶粒尺寸,与图 5 和图 6 的扫描电子显微形貌图观察结果符合很好。

- [1] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin and F. Deslands, *Z. Phys. B*, 68(1987), 417.
- [2] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukotomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(1988), L209.
- [3] H. Sasabura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28(1989), L1163.
- [4] K. Numata, *J. Appl. Phys.*, 64(1988), 6392.
- [5] Jingkui Liang *et al.*, *Sol. Stat. Commun.*, 75(1990), 247.
- [6] B. Hettich, B. Frellinger, P. Majewski and T. Popp, Proceeding of DGM Meeting "High-Tc Superconducting Materials Aspects" in FRG, (1990).
- [7] Y. T. Huang, R. G. Liu, S. W. Lu and P. T. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 56(1990), 779.
- [8] Yu Mei, S. M. Green, C. Jiang and H. L. Luo, *J. Appl. Phys.*, 66(1989), 17; 77.
- [9] T. Uzumaki, K. Yamanaka, N. Kamehara and K. Niwa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28(1989), L75.
- [10] B. C. Chakoumakos, E. Sonder and B. C. Sales, Mater. Res. Soc. Proc. Pittsburgh, PA1990.
- [11] 裘新良、李成仁、辛绵荣、罗长薰,稀有金属材料与工程,3(1991),26.
- [12] V. Plechacek, H. Hejdova and Z. Trejbalova, *Cryogenics*, 30(1990), 12.
- [13] M. Pissas, D. Niarchos and M. Anagnostou, *Supercond. Sci. Technol.*, 3(1990), 128.

THE FORMATION MECHANISM OF HIGH- T_c PHASE IN Bi-BASED SUPERCONDUCTOR

QIU XIN-LIANG LI CHENG-REN¹⁾ XIN MIAN-RONG LUO CHANG-XUN

Department of Physics, Shaanxi Normal University, Xi'an, 710062

(Received 11 April 1991)

ABSTRACT

In this paper, the formation process of high- T_c phase in Bi-based superconductor is investigated by X-ray diffraction etc. The high- T_c phase might be formed in the following manner. At first, the nuclei of high- T_c (2223) phase are formed by the reaction of Sr-Ca-Cu oxide with low- T_c (2212) phase; Then the nuclei of 2223 phase grows, following the manner of ordinary crystal growth. There are two ways to form Sr-Ca-Cu oxide. One is accomplished by solid state reaction between Ca_2CuO_3 and $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Cu}_5\text{O}_8$, and the other by liquid-state reaction of Ca_2PbO_4 , 2212 phase and CuO. The liquid-state reaction rate is much quicker than that of solid state reaction. So, the rate of formation of 2223 nuclei can be accelerated in liquid-state reaction. Based on this mechanism, we propose that Pb can only accelerate the nucleation of 2223 phase and exert no significant influence on the growth of 2223 phase.

PACC: 7470; 6150C; 8120E; 8110

¹⁾ Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Baoji, 721014.