

# $T^*$ 相超导体 $(\text{Bi}, \text{Sr})_2(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ 的性质研究<sup>\*</sup>

张永健 陈仙辉 曹烈兆<sup>†</sup>

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(1995 年 10 月 16 日收到)

研究了  $T^*$  相超导体  $(\text{Bi}, \text{Sr})_2(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  的成相规律, 发现缓冷对  $T^*$  相单相样品的制备是有利的. 淬火样品的主相物质为  $\text{Ce}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ , 完全不含  $T^*$  相结构. 在室温到熔化温度的范围, 热分析未观察到结构相变. 在 240—460℃, 相对每个 Cu 原子超导体失氧约 0.1 个氧. 氧气中烧结并缓冷到室温的样品在 30K 出现零电阻现象.

PACC: 7430; 7410

## 1 引 言

迄今为止, 已发现了两种类型的  $T^*$  相超导体, 第一类为  $(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Sr})_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , 首先由 Akimitsu 等<sup>[1]</sup>合成, 当时他们认为这种超导相的结构可能与  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  ( $T'$  相) 或者  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $T$  相) 的结构类似. 之后, Sawa 和 Takayama-Muromachi 等<sup>[2,3]</sup>分别采用中子衍射、电子衍射和高分辨率电子显微镜指认了  $(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Sr})_2\text{CuO}_{4+\delta}$  的晶体结构为  $T$  相和  $T'$  相的晶胞各一半沿  $c$  轴方向的叠加. 这样,  $T$  相、 $T^*$  相和  $T'$  相形成了铜氧六配位、五配位和四配位的三种简单结构. 由  $(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Sr})_2\text{CuO}_{4+\delta}$  派生出的铜氧化物很多, 但多数超导转变温度 ( $T_c$ ) 小于 10K<sup>[4]</sup>. 这类  $T^*$  相化合物晶胞中,  $T$  相块层均含有稀土离子. 最近, Chen 等<sup>[5,6]</sup>合成了一类新的  $T^*$  相超导体  $(\text{Bi}, \text{Sr})_2(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ ,  $T_c$  达 34K, 其晶胞中  $T$  相块层和  $T'$  相块层分别为  $(\text{Bi}, \text{Sr})_2\text{O}_2$  和  $(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{O}_2$ , 相当于  $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  结构中<sup>[7]</sup>  $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{O}$  层被抽出. 这一新的  $T^*$  相超导体的合成对深入研究顶点氧的作用具有重要意义.

长期以来, 一直有人认为铜的氧配位数与  $\text{CuO}_2$  面中载流子类型存在一定关系. 实验表明, 含有铜氧六配位、五配位的超导体中, 载流子只为空穴 ( $p$  型超导体), 而只含铜氧四配位的超导体以电子为载流子 ( $n$  型超导体). 这种现象似乎提示人们顶点氧对  $\text{CuO}_2$  面空

<sup>\*</sup> 国家超导技术联合研究开发中心资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人.

穴载流子的引入有某种作用. 虽然也有人指出<sup>[8,9]</sup>, 在铜氧四配位的无限层超导体 (Sr, Ca)CuO<sub>2</sub> 中, 载流子可能是空穴, 不过由于已报告的 (Sr, Ca)CuO<sub>2</sub> 样品相组成复杂, 这种说法一直没得到公认. 而在单相的无限层铜氧化物 (Ca, Li)CuO<sub>2</sub> 中, Li 替代 Ca 达 45% 仍不能在 CuO<sub>2</sub> 面有效引入空穴<sup>[10]</sup>. 不久前, Zhu 等<sup>[11]</sup> 报告了一种新的 T' 相超导体 (Tm, Ca)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, 他们发现 CuO<sub>2</sub> 平面的载流子为空穴. 这一结果否定了 CuO<sub>2</sub> 平面空穴的引进必须由顶点氧介入. 另外, 人们用 F, Cl 等元素取代 (La, Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4+x</sub> 中的顶点氧, 发现材料的 T<sub>c</sub> 基本不变<sup>[12]</sup>, 稳定在 40K 左右. 而且在 Hg 系超导体中, Cu—O<sub>2</sub> 距离较大, 顶点氧与 CuO<sub>2</sub> 面之间作用较弱, 其 T<sub>c</sub> 反而很高. 结合其他的一些实验事实, Kitazawa 甚至认为顶点氧与高温超导电性可能没有必然联系<sup>[12]</sup>.

既然存在 T' 相的 p 型超导体, 那么含顶点氧的 CuO<sub>2</sub> 面内能否引入电子, 即是否存在 n 型的 T 相和 T\* 相超导体? 显然, 研究仅在 CuO<sub>2</sub> 一侧有顶点氧的 T\* 相超导体有助于回答这个问题. 本文作者对 (Bi, Sr)<sub>2</sub>(Y, Ce)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> 的成相规律、稳定性、超导电性等作了进一步探讨.

## 2 实验方法

样品的制备方法采用传统的陶瓷工艺法, 初始原料为 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> (99.99%), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99%), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99%), CeO<sub>2</sub> (99.9%) 和 CuO (99%) 粉末, 按照名义组分 (Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>)(Y<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (x = 0.3—1.2) 和 (Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5-x</sub>Eu<sub>x</sub>)(Y<sub>1.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>)O<sub>y</sub> (x = 0.1—0.5) 的比例称取, 置于玛瑙研钵中研磨约 30min, 加适量酒精后继续研磨约 20min, 然后用红外灯烘干. 把充分混合的粉末在 950℃ 预烧 24h, 炉冷到室温, 再研磨后压片, 在流动的氧气中 980℃ 烧结 48h, 随炉缓冷到室温或淬火.

物相分析采用日本理学 D/MAX-γA 转靶 X 射线衍射仪 (Cu Kα), 每秒计数为 4000. 用日本产 H-800 型透射电子显微镜进行分析. 样品电阻用标准直流四引线法测定, 用互感法测量交流磁化率.

热分析用日本岛津公司 DT-50 热分析仪, 升温速率为 15℃/min. 差热分析 (DTA) 和热重分析 (TGA) 所用样品质量分别为 65.420 和 7.192mg. 热分析过程中样品处在流动的氮气氛中. DTA 的参考样品为空样, 所有控制和数据采集均由计算机完成.

## 3 实验结果与讨论

名义组分为 (Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>)(Y<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> 的样品在 x = 0.4—1.15 时均有 T\* 相铜氧化物生成, 典型样品的 X 射线衍射图如图 1 所示. 图 1(a) 为 0.5 ≤ x ≤ 0.7 的样品, 可见样品为单相, 全部衍射峰均可用 T\* 相结构的晶格参数指标化, 空间群为 P4/mmm. 当 x < 0.5 或 x > 0.7 时, 样品的 X 射线衍射图中含有杂相, 图 1(b) 为 x = 1.1 的样品, 杂相为 CeO<sub>2</sub>, 图中以星号标出.

把保持单相的 Ce 含量变化称为 T\* 相中 Ce 的固溶范围, 在 (Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>)(Y<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>

中, Ce 的固溶范围为 0.5—0.7. 对  $(\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x)(\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y)\text{Cu}_2\text{O}_2$  材料<sup>[13]</sup>,  $x$  和  $y$  的变化范围分别为 0.8—1.0 和 0.3—0.4, 即 Ce 含量的固溶范围为 0.3—0.4, 远小于  $(\text{Bi}, \text{Sr})_2(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  中 Ce 的含量.

实验中发现 Bi 的存在对  $(\text{Bi}, \text{Sr})_2(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$   $T^*$  相的合成是重要的, Pb 或 Tl 部分或全部取代 Bi 时均生成 1222 相, 与 Bi 含量太低结果相同. 最近, 有人用 Fe 替代部分 Cu 合成 Bi-0212 相  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})\text{YCu}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{6+\delta}$ <sup>[14]</sup>, 相当于  $T^*$  相中的萤石层  $(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{O}_2$  被 Y 层取代. 作者也强调了这种结构中 Bi 存在的重要性, 而且 Cu 位必须用 Fe, Co 等离子来稳定. 从 Nd 到 Dy 的稀土离子均可取代 Y, 并不引起结构的变化. 由于  $\text{CuO}_2$  面中 Fe 或其他原子的存在, Bi-0212 相并不超导.  $T^*$  相中 Sr 可用 +3 价离子替代, 从晶格匹配的角度考虑, 我们用 Eu 代 Sr 并期望替代达到 Sr 的含量少于 Ce 的含量时, 在  $T^*$  相的  $\text{CuO}_2$  面内能引入电子载流子, 但实验结果表明,  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5-x}\text{Eu}_x)(\text{Y}_{1.3}\text{Ce}_{0.7})\text{Cu}_2\text{O}_y$  配比的情况下,  $x$  最大只能为 0.5, 继续增大出现  $T'$  相结构的杂相. 即用 Eu 替代 Sr 不能使其在  $T^*$  相中含量少于 Ce.

图 2 为  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  的选区电子衍射照片, 电子束的入射方向为  $[001]$  方向. 由图可见, 衍射斑点非常明锐, 没有调制结构引起的衍射斑点. Jin 等<sup>[15]</sup>在  $T^*$  相单晶中发现  $[110]$  方向存在调制结构, 调制周期为 5.87a. 我们的结果显示, 调制在  $T^*$  相中的存在并不是普遍的.

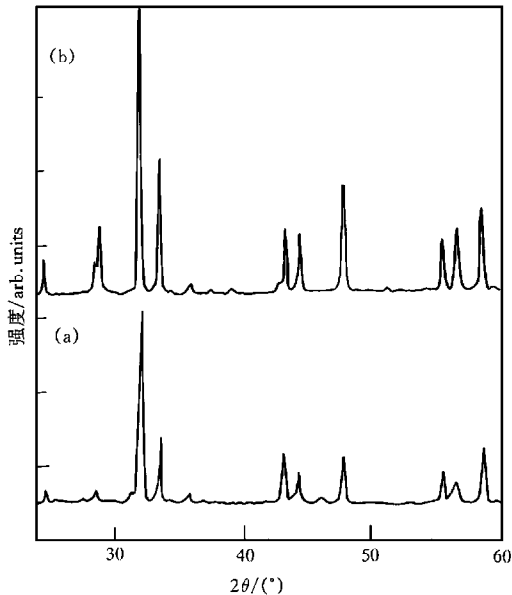


图 1  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y}_{2-x}\text{Ce}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$  的 X 射线衍射图  
(a)  $x=0.7$ , (b)  $x=1.1$

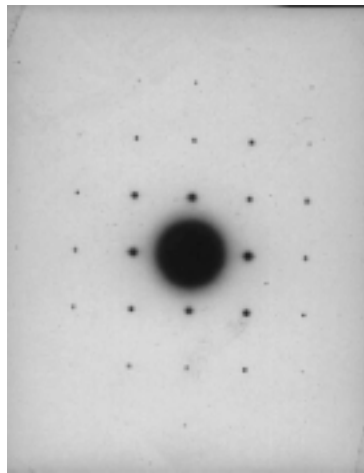


图 2  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  的  
选区电子衍射图

在对  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y}_{2-x}\text{Ce}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$  淬火处理时, 发现一个有趣现象, 样品中完全不含  $T^*$  相结构, 主相也不是其他的铜氧化物. 样品的 X 射线衍射图如图 3 所示. 主相物质为

$2(\text{CeO}_2)\text{Y}_2\text{O}_3$  (即  $\text{Ce}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ ). 在高氧压下退火处理时, 也发现  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  材料物相分解, 但生成物为  $\text{CeO}_2$  和一种未知四方相及其他杂相<sup>[6]</sup>, 与淬火生成物不同. 对于很多高温超导材料, 淬火处理一般并不改变其晶体结构, 而只改变材料的氧含量和体内的非平衡缺陷, 从而影响材料的输运性质等. 与  $\text{T}^*$  相结构相似的  $\text{T}'$  相超导体  $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ , 在空气中烧结并炉冷时表现半导体特性, 并不超导. 淬火样品却表现很好的超导电性<sup>[16]</sup>, 相当于进行一次还原性气氛下的退火处理. 作为比较, 对另一类  $\text{T}^*$  相超导体  $(\text{Nd}, \text{Sr})_2(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  进行了研究, 在  $1050^\circ\text{C}$  烧结 36h 后, 分别淬火、炉冷、 $10^\circ\text{C}/\text{h}$  慢冷到室温, X 射线衍射揭示, 随冷却时间变长,  $\text{T}^*$  相含量增多.  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  慢冷的样品基本为单相. 由此可见, 对  $\text{T}^*$  相样品的制备缓慢冷却有利于单相的获得.

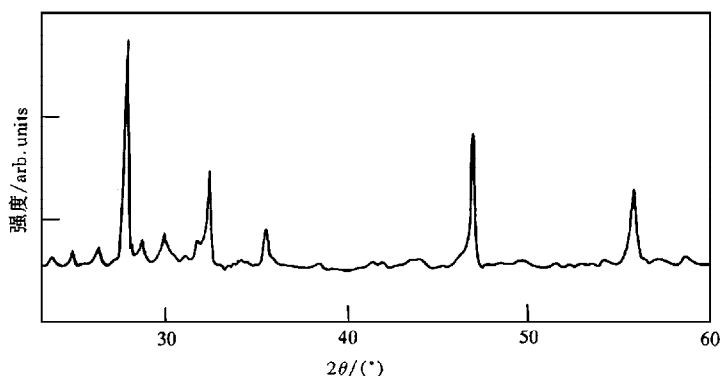


图3 淬火处理后  $(\text{Bi}, \text{Sr})_2(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  的 X 射线衍射图

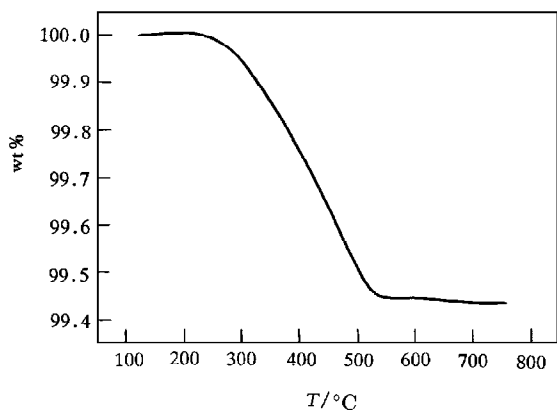


图4  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y}_{1.2}\text{Ce}_{0.8})\text{Cu}_2\text{O}_y$  的 TGA 曲线

对  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y}_{1.2}\text{Ce}_{0.8})\text{Cu}_2\text{O}_y$  进行了差热分析, 在室温到  $1000^\circ\text{C}$  的温度范围内, 没有观察到相变迹象, 在  $1020^\circ\text{C}$  左右, 样品开始熔化. 图 4 为该样品的热重分析曲线, 样品在  $240\text{—}460^\circ\text{C}$  之间失氧. 在室温到  $240^\circ\text{C}$  和  $460\text{—}1000^\circ\text{C}$  之间样品质量保持不变. 在失氧的整个过程中, 质量变化不大, 约为  $0.5\%$ . 相当于化学式中  $y$  减少  $0.2$ , 即相当于每个 Cu 减少  $0.1$  个氧原子. 在  $\text{N}_2$  气中退火  $\text{T}^*$  相样品, 发现样品变成半导体, 而氧气中烧结并缓冷到室温的样品低温

发生超导转变. 对应每个 Cu 原子  $0.1$  个氧, 正好相当于  $0.2$  个空穴/ $\text{CuO}_2$ , 与其他很多铜氧化物超导体超导电性出现所必须的载流子浓度是一致的.

图 5 为  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y}_{1.2}\text{Ce}_{0.8})\text{Cu}_2\text{O}_y$  样品的电阻与温度关系曲线, 测量的温度区间

为 4.2K 到室温. 由图可见, 样品的电阻在 34K 左右开始下降, 并在 30K 达到零电阻.

图 6 为上述样品的交流磁化率随温度变化的关系曲线 ( $\chi$ -T 曲线). 样品在 32K 发生抗磁转变, 与电阻测量得到的结果基本一致.

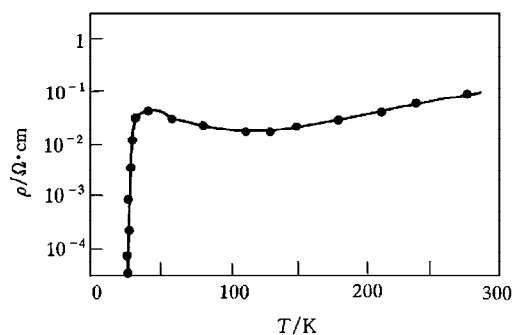


图 5  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y}_{1.2}\text{Ce}_{0.8})\text{Cu}_2\text{O}_y$  的  $\rho$ -T 关系曲线

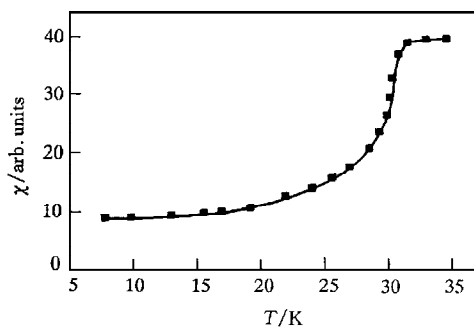


图 6  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y}_{1.2}\text{Ce}_{0.8})\text{Cu}_2\text{O}_y$  的  $\chi$ -T 关系曲线

$(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y}_{1.2}\text{Ce}_{0.8})\text{Cu}_2\text{O}_y$  样品的  $R$ - $T$  曲线上, 在超导转变温度到 100K 之间, 样品表现为半导体特征, 这说明样品中载流子浓度偏低, 进一步引入空穴可望提高超导转变温度 ( $T_c$ ).

## 4 结 论

$T^*$  相超导材料  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  对温度变化非常敏感, 淬火样品中主相物质为  $\text{Ce}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ , 观察不到有  $T^*$  相结构的存在. 随冷却速度变慢, 样品中含有的  $T^*$  相结构不断增多, 10℃/h 缓冷的样品出现单相. 调制结构的存在在  $T^*$  相中并不是普遍的.

$T^*$  相结构的热稳定性较好, 在室温到熔化温度的范围, 热分析未发现结构相变.

在 240—460℃ 之间, 超导体失氧, 每个晶胞约失 0.2 个氧原子. 在  $10^5\text{Pa}$  的氧气氛中缓冷的样品在 30K 出现零电阻现象.

- [1] J. Akimitsu *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), 1859.
- [2] H. Sawa *et al.*, *Nature*, **337**(1989), 347.
- [3] E. Takayama-Muromachi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), 2283.
- [4] Z. Fisk *et al.*, *Physica*, **C162-164**, (1989), 1681.
- [5] X. H. Chen *et al.*, *Physica*, **C217**(1993), 342.
- [6] X. H. Chen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 1492.
- [7] 张永健等, 物理学报, **44**(1995), 922.
- [8] M. Takano *et al.*, *Physica*, **C176**(1991), 441.
- [9] Zhiro *et al.*, *Physica*, **C185**(1991), 523.
- [10] Koh-ichi Kubo *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 6919.
- [11] W. J. Zhu *et al.*, *Physica*, **C230**(1994), 385.
- [12] K. Kitazawa *et al.*, *Physica*, **C335-340**(1994), 23.

- [13] Y. Tokura *et al.*, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 9704.
- [14] P. Zoller *et al.*, *Physica*, **C235-240**(1994), 955.
- [15] H. Jin *et al.*, *Mater. Lett.*, **20**(1994), 79.
- [16] A. Seffar *et al.*, *Physica*, **C235-240**(1994), 791.

## STUDY ON PROPERTIES OF $T^*$ PHASE SUPERCONDUCTING CUPRATES $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y, Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$

ZHANG YONG-JIAN CHEN XIAN-HUI CAO LIE-ZHAO

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 16 October 1995)

### ABSTRACT

The optimal synthesis of  $T^*$  phase superconductors  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})(\text{Y, Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  was studied in detail. Slow cooling was required for preparation of single phase  $T^*$ -type compounds. After quenching, the samples contained  $\text{Ce}_2\text{Y}_2\text{O}_7$  as the major phase without  $T^*$  structure presented. From room temperature to 1000°C phase transition was not observed by thermal analysis. Upon slow cooling in oxygen,  $T^*$ -type cuprates exhibited zero resistance at 30K.

PACC: 7430; 7410