

$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导体高温电阻率的研究

张留碗

(清华大学现代应用物理系, 北京 100084)

陈廷国

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

(1997 年 12 月 22 日收到)

研究了高温热处理对 BPSCCO-2223 超导体高温电阻率的影响, 观察到电阻率的奇异变化. 实验结果表明, 高温氮气退火, 除 Bi-O 层外, Cu-O 层也发生脱氧, 同时伴随金属离子的运动. 氧含量和氧重布及金属离子的运动引起了 BPSCCO-2223 相微结构的多样性.

PACC: 7470; 7490

1 引 言

在业已发现的高温氧化物超导体中, 氧含量与超导电性关系密切^[1-3]. 而改变氧含量最常用的方法是将试样置于不同温度和不同气氛中退火不同时间. 但退火过程中, 除氧含量发生变化外, 金属离子存在的状态及超导体的微结构也会发生相应的改变^[4-8]. 而这些变化必然会影响到其超导电性. 对 Y 系超导体, 氧含量与超导电性的关系已研究得比较清楚^[1], 但对 Bi 系超导体, 有关氧行为的报道虽然很多^[9-16], 但各家的实验结果却不尽相同, 有的甚至互相矛盾, 究其原因, 主要是 Bi 系超导体的结构更为复杂, 人们对热处理过程中金属离子状态的变化及微结构的改变还没有完全认识清楚. 弄清高温热处理对超导体结构与超导电性的影响, 对于正确理解氧含量影响超导电性的本质、优化样品制备工艺都具有很重要的意义.

本文利用原位电阻测量详细研究了高温氮气处理对 BPSCCO-2223 相微结构的影响, 观察到 BPSCCO-2223 相高温电阻率的奇异变化.

2 实验方法

$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (BPSCC-2223) 矩形超导试样用固相反应法烧结而成. 将 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 和 CuO 高纯度粉末按上述原子比混合、研磨、压块, 并置于 855°C 空气中烧结多次, 共耗时 240 h. 然后空气炉冷至室温. 在 X 射线衍射 (XRD) 分析的精度范围内, 所有试样仅出现一套与 2223 相对应的衍射峰, 试样密度约为理想密度的 70%. 其

零电阻转变温度 $T_c(0) = 105.9\text{ K}$. 为了研究各种条件下热处理过程中电阻率的变化, 使用 Solartron 7081 精密数字电压表进行实时原位电阻测量. 原位电阻测量采用标准四极法, 测量电流为 1 mA . 热处理在横的管式炉中进行, 其气氛或为流动的氧气(99.9%), 或为流动的氮气(99.99%), 或为自然流动的空气, 前二者的流动速率均为 20 ml/min .

3 实验结果

图 1 为 BPSCCO-2223 相空气炉冷试样分别在不同温度(T_A)氮气中退火时电阻率 ρ 随时间 t 的变化曲线. 当 $T_A < 500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 电阻率随时间单调上升, 并趋于平衡(见图 1(a)); 当 $500\text{ }^\circ\text{C} < T_A < 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其电阻率随时间变化如图 1(b)所示. 与图 1(a)不同, 其 ρ - t 曲线有一拐点(箭头指示处); 当 $T_A > 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其 ρ - t 关系更为复杂, 整条曲线可以分为四个阶段: ab 和 bc 段, 电阻率单调上升, b 为明显的拐点; cd 段, 电阻率随时间缓降;

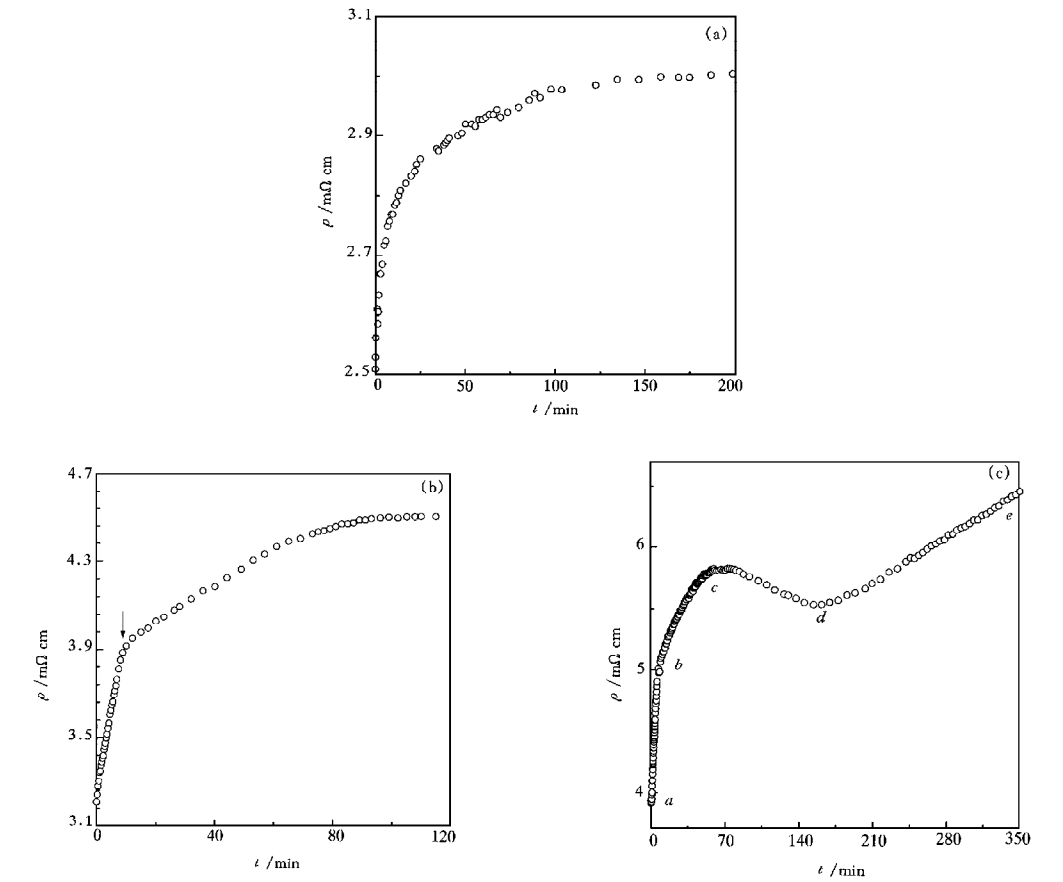


图 1 BPSCCO-2223 相氮气中等温退火时电阻率随时间的变化 (a) $T_A = 450\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $T_A = 600\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $T_A = 730\text{ }^\circ\text{C}$

de 段, 电阻率又加速陡升, 直至样品熔化分解. 从状态 c 退火至状态 d , 历经 100 min , 虽然试样电阻率只下降了 $0.3\text{ m}\Omega\text{ cm}$, 但试样性质却发生了较大的变化. 图 2 为处于状态 d

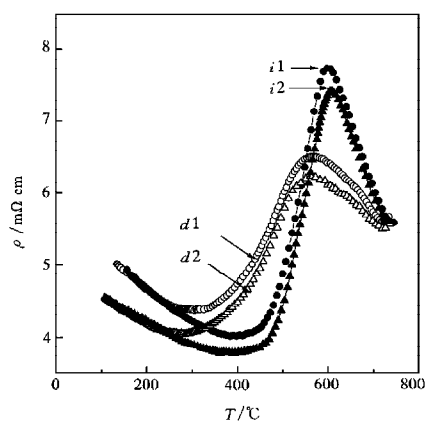


图 2 730 °C 氮气退火至状态 *d* 后, 氮气中热循环时 BPSCCO-2223 相电阻率 ρ 随温度 T 的变化 *d1*, *i1* 分别为第一次降升温曲线; *d2*, *i2* 分别为第二次降升温曲线

试样在氮气中热循环时电阻率随温度的变化. 处于状态 *c* 试样在氮气中降温时, 电阻率单调下降, 在室温到 730 °C 温度范围内呈金属特性, 且升温曲线与降温曲线基本重合. 而状态 *d* 试样在氮气中降温时, 电阻率先随温度下降而上升, 经过极大值(温度为 T_p^D)后, 电阻率又随温度下降而下降, 达到最低点(T_v^D)后, 电阻率又呈半导体特性. 升温曲线与降温曲线形状相似, 也有一个峰和一个谷, 但峰温 T_p^I 、谷温 T_v^I 分别比 T_p^D 和 T_v^D 要高, 且峰高增加, 谷底降低. 随着循环次数的增加, 相应曲线的峰高、谷底降低.

为了研究图 2 电阻峰产生的原因, 我们分别在峰的两侧温度等温退火, 图 3(a)和(b)分别是 730 °C 氮气退火至状态 *d* 后, 氮气中降温至 630 °C 和 530 °C 进行等温退火时电阻率变化行为. 由

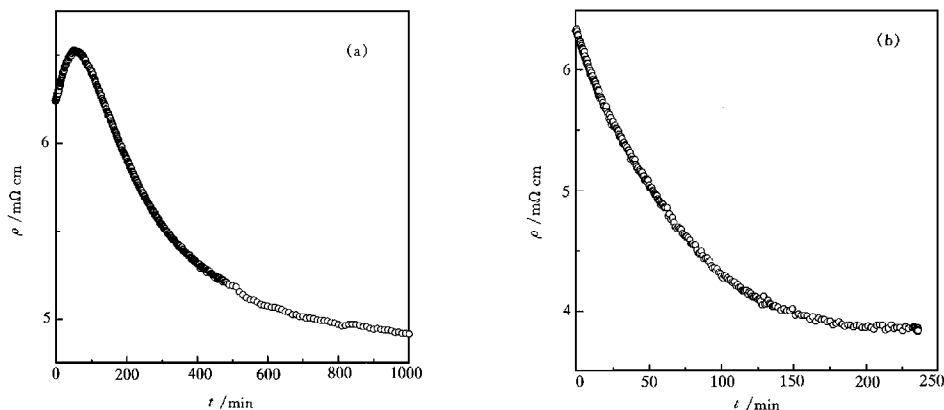


图 3 730 °C 氮气退火至状态 *d* 后, 氮气中降温至 630 °C (a)和 530 °C (b)等温退火, 电阻率 ρ 随时间 t 的变化

图 3 可见, 在电阻峰的高温侧 $T_p^D < T < 730$ °C 退火, 电阻率短暂上升后又缓慢下降, 历经 10^3 min 后还未到达平衡(见图 3(a)). 在电阻峰低温侧($T_v^D < T < T_p^D$) 退火, 电阻峰单调下降, 并较快趋于平衡(图 3(b)). 引人注目的是 630 °C 氮气退火至平衡所需时间比 530 °C 退火至平衡所需的时间还要长, 由此说明, 电阻峰两侧温度下, 试样微结构有很大差别. 经上述氮气退火后, 试样再在氮气中热循环, 发现电阻率随温度单调变化, 在实验温区电阻率呈金属特性, 且升降温曲线基本重合, 结果如图 4 所示.

如在图 2 氮气降温过程中, 将氮气切换为氧气或空气, 等温退火, 其电阻率变化示于图 5. 在图 2 电阻峰低温侧($T_v^D < T < T_p^D$) 空气中退火, 电阻率单调快速下降至平衡(图 5(a)), 而在高温侧空气中退火, 在电阻下降过程中出现了一个尖峰. 值得指出的是, 经氮气

长时间等温退火后(图3),在 $T_D^D < T < T_P^D$ 温度空气(或氧气)中退火时,电阻率皆单调下降. BPSCCO-2223 相试样,经 730°C 氮气退火至状态 d (图1(c))后,氮气中降温至室温(图2),然后在空气中等速升降温时,电阻率变化如图6所示. 由图6可见,升温曲线较为复杂,而降温时,电阻率随温度单调下降. 需要强调的是,氮气长时间退火后(图3),在空气中等速升温时,电阻-温度曲线没有 HK 段,而且在 EF 段电阻率呈金属特性.

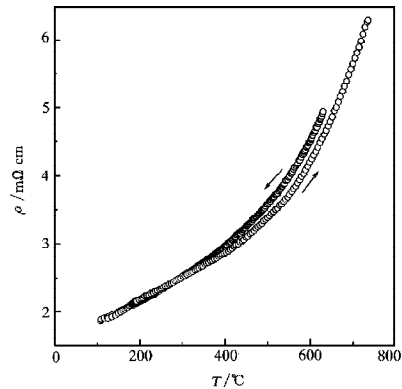


图4 700 °C 以下温度氮气长时间退火后试样
氮气中热循环时电阻率 ρ 随温度 T 的变化

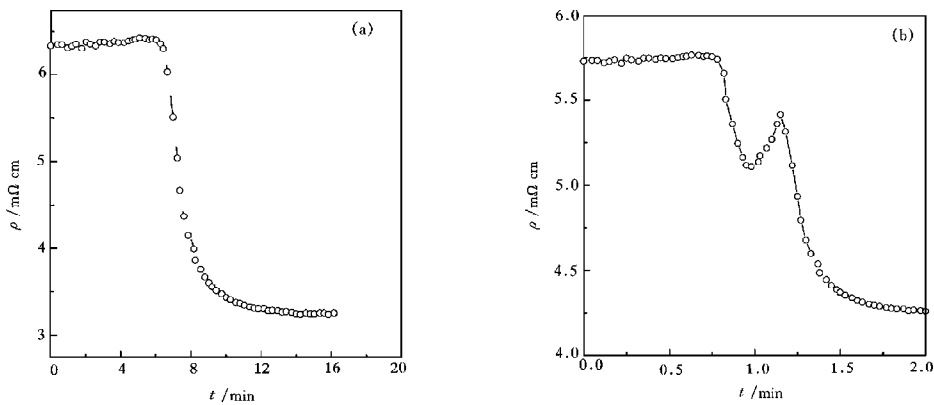


图5 730 °C 氮气退火至状态 d 后,降温至 700 °C (b) 和 530 °C (a),并将氮气切换为空气,等温退火,
电阻率 ρ 随时间 t 的变化

4 讨 论

Zhou 和 Chen 等人^[11-14]曾研究了 700 °C 以下 Bi 系超导体中的氧行为,他们发现,贫氧试样氧气中退火,试样增重,电阻率下降;而富氧试样氮气中退火,试样失重,电阻率增大. 变化的氧来自 Bi-O 层, Bi-O 层中的氧有三种占位状态:孤立的间隙氧,一维氧链上的氧和格点氧. 显然图 1(c)中 ab 和 bc 段电阻率的增加分别应归因于 Bi-O 层中孤立间隙氧

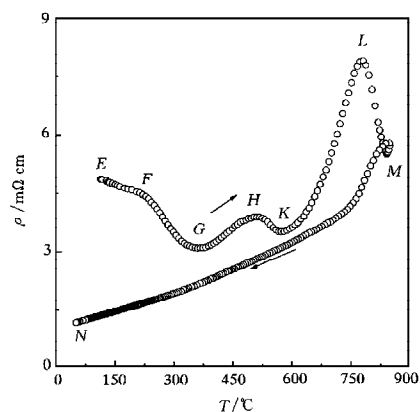


图 6 730 ℃ 氮气退火至状态 *d* 后, 降温至室温, 然后在空气中等速升温, BPSCCO-2223 相电阻率 ρ 随温度 T 的变化

及一维氧链上氧原子的逸出, 而 *de* 段电阻率的陡增是超导体起稳定作用的格点氧严重脱氧所致, 那么 *cd* 段电阻率的缓降是由什么原因引起的呢?

作为对比, 我们对有铅无铅 Bi-2212 纯相试样在 730 ℃ 氮气中等温退火. 结果发现, 电阻经历图 1(c) 所示的 *ab*, *bc* 段后, 逐渐趋于平衡, 延长退火时间, 电阻率最终将加速上升. 由此可见, 图 1(c) 中 *cd* 段电阻率的下降是 BPSCCO-2223 相所特有的, 它可能缘于 2223 相中 Cu-O 层脱氧导致的某种微结构的变化.

如前面所述, BPSCCO-2223 相只要经 730 ℃ 氮气退火至 *d* 状态, 在空气中等速升温, 总能观察到位于 785 ℃ 的电阻峰 (图 6), 与是否经过 700 ℃ 以下温度氮气长时间退火 (图 3) 及进氧的历史

(图 5) 无关, 由此推断, 图 1(c) 中 *cd* 段 BPSCCO-2223 相试样不仅氧含量发生了变化, 而且金属离子也发生了相应的位移, 这种位移, 是否会导致 2223 相宏观结构的改变目前还不得而知. 但可以肯定, 这种金属离子状态是比较稳定的, 须经高温氧化气氛退火才能恢复.

在新的金属离子框架内, 可能存在两种与氧含量和氧分布有关的亚稳相, 不妨称之为 A 相和 B 相 (分布对应于图 2 中电阻峰的高温相和低温相). 随着温度的变化, A 相和 B 相可以相互转化 (图 2), 同时, 通过长时间氮气退火 (图 3) 或进氧 (图 5), A 相和 B 相都会变成较稳定的 C 相. C 相在 785 ℃ 空气气氛下将会变为 D 相, 即原始炉冷相. 至此, 图 5 已能得到很好的解释. 730 ℃ 氮气处理后, 炉冷至室温, 试样由 A 相转变为 B 相. B 相试样 Bi-O 层吸氧导致电阻率第一次下降 (FG 段), 空气中试样电阻率的第二次下降 (HK 段), 则是 B 相向 C 相转变所致.

需要说明的是, 我们曾经对处于上述各态淬火试样进行过室温 XRD 分析, 结果表明, 除衍射峰的相对强度稍有变化外, 所有 XRD 图基本相同, 也没有发现有任何杂相.

5 结 论

在不同条件下的退火过程中观察到电阻率随时间的反常变化, 这些变化可以用微结构相变来解释: BPSCCO-2223 相试样高温氮气中退火, 除 Bi-O 层外, Cu-O 层也发生脱氧. 氧含量的变化引起了金属离子的运动, 同时使由原始炉冷 D 相进入亚稳 A 相. 在氮气中热循环, 随着温度的降低, 亚稳 A 相转化为亚稳 B 相; 反之亦然. 通过氮气长时间退火或增加氧含量都可以分别使 A, B 亚稳相转变为稳定的 C 相, 而 C 相只有在 785 ℃ 氧化气氛下, 才能变成原始 D 相. BPSCCO-2223 相微结构的变化导致试样电阻率的奇异行为.

- [1] J.D.Jorgensen, M.A.Beno, D.G.Grace, I.K.Schuller, C.U.Segre, K.Zhang and M.S.Kleefish, *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 3608.
- [2] R.J.Cava, B.Batlogg, C.H.Chen, E.A.Rietman, S.M.Zahurak and D.Werder, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 5719.
- [3] E.Sonder, B.C.Chakoumakos and B.C.Sales, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 6872.
- [4] L.W. Zhang, T.G.Chen, X.C. Wu and T.S. Shi, *Supercond. Sci & Technol.*, **8**(1995), 223.
- [5] L.W. Zhang and T.G.Chen, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **153**(1996), 355.
- [6] H.W.Zandbergen, W.A.Groen, F.C.Mijlhoff, G.Van Tendeloo and S.Amelinckx, *Physica*, **C156**(1988), 325.
- [7] C.J. Liu, X.J. Wu, H.Yamauchi, *Physica*, **C231**(1994), 367.
- [8] Chen Xianhui, Xu Cheng, Chen Yuyao, Qian Yitai, Chen Zhaojia, Cao Liezhao, *Supercond. Sci. & Technol.*, **6** (1993), 276.
- [9] J. Zhao, M. Wu, W. Abdul-Razzaq and M.S. Seehra, *Physica (Utrecht)*, **165C**(1990), 135.
- [10] J.L. Tallon, R.G. Buckley, P.W. Gilberd and M.R. Presland, *Physica (Utrecht)*, **158C**(1989), 247.
- [11] C.J. Zhou, T.W. Li and T.G. Chen, *Physica*, **C179**(1991), 169.
- [12] Chen Ting-guo, Shen Zhong-zhe, Xie Xiao-ming, Chen Yuan, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **2**(1993), 678.
- [13] C.J. Zhou, D.L. Tao and T.G. Chen, *Physica*, **C180**(1991), 365.
- [14] C.J. Zhou, X.M. Xie and T.G. Chen, *Physica*, **C191**(1992), 185.
- [15] N. Murayama, Y. Kodama, S. Sakaguchi and F. Wakai, *Physica*, **C181**(1991), 331.
- [16] Chen Xianhui, Qian Yitai, Chen Zuyao, Lin Chun, Yang Li, Mao Ziqiang and Zhang Yuheng, *Phys. Rev.*, **B46** (1992), 9181.

STUDY ON THE HIGH-TEMPERATURE RESISTIVITY OF $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

ZHANG LIU-WAN

(Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing 100084)

CHEN TING-GUO

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

(Received 22 December 1997)

ABSTRACT

The effects of heat treatments on the resistivity of BPSCCO-2223 superconductor were studied. The anomalous behavior in high-temperature resistivity was observed. It was shown that upon annealing in N_2 at high temperatures, the oxygen escaped not only from Bi-O layer but also from Cu-O layer accompanied with the movement of metal ions. The change in oxygen content and the redistribution of oxygen and metal atoms diversified the microstructure of BPSCCO-2223 phase.

PACC: 7470; 7490