

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系反应过程研究

奚 正 平

西北有色金属研究院,宝鸡,721014;

周 廉

西北有色金属研究院,宝鸡,721014

冀 春 霖

东北工学院,沈阳,110006

1990年4月4日收到

采用高温 X 射线和 DTA 技术研究了三步反应法合成 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 超导体的反应过程。实验结果表明样品在 740°C 能形成 2212 相,在 825°C 形成 2223 相。2212 相在 875°C 左右异分熔化成 2201 相和液相,2223 相在 935°C 左右同分熔化。2212 相在晶化过程中容易形成强的 c 轴取向。

PACC: 7470; 7490; 6180C; 6590

一、引 言

在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中存在三个超导相^[1,2],它们的零电阻温度取决于两个 Bi₂O₂ 层间的 CuO₂ 层的数目,亦即一个 CuO₂ 层对应于 20K 相,两个 CuO₂ 对应于 80K 相,三个 CuO₂ 层对应于 110K 相。它们的化学计量比分别为 Bi₂Sr₂CuO_x(2201), Bi₂Sr₂CaCu₂O_x(2212) 和 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x(2223)。然而,获得纯 2223 相是很困难的。最近,一些新的技术已经用来合成含较多 2223 相的超导材料。这些方法为长时间烧结^[3],真空烧结^[4],低氧位烧结^[5]和 PbO 加入^[6]。众所周知,绝大多数研究者都是采用“大混合”法合成超导材料。由于该体系是一个多组元体系,化学反应极为复杂。为了避免一些不必要的反应,作者曾提出三步反应法合成 Bi 系超导材料,得到比较好的结果^[7,8]。为了考察这一合成过程的反应机理,采用高温 X 射线衍射和 DTA 技术对该过程进行研究。

二、实 验

原料均为分析纯级, Bi₂O₃(99%), PbO(99%), SrCO₃(99%), CaCO₃(99%) 和 CuO(99%)。

样品采用三步反应法制备: (1) 混合适当量的 Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaCO₃, 并在 800°C 烧结 12h 得到 Bi-Pb-Sr-Ca-O 前驱物; (2) Bi-Pb-Sr-Ca-O 和 CuO 的混合物加

热到 880—900°C 之后立即淬火到室温;(3)淬火样品在 815—870°C 退火。

样品的名义成份为 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 。

三、结果与讨论

1. 高温 X 射线衍射

高温 X 射线衍射测量是在 D-S 型衍射仪上进行。样品在每一实验温度点保温 30 min 后进行 X 射线衍射测量。图 1 为 Bi-Pb-Sr-Ca-O 和 CuO 混合物在不同烧结温度下的 X 射线衍射图谱。从室温到 720°C 样品均为 Bi-Pb-Sr-Ca-O 前驱物和 CuO, 前驱物里还有 Ca_2PbO_4 相。在 740°C, 样品有少量的 2212 相出现。随着温度的升高, 2212 相含量增加, Bi-Pb-Sr-Ca-O 前驱物和 CuO 含量下降。在 830°C, 前驱物的 X 射线峰消失, 但仍有一定量的 Ca_2PbO_4 和 CuO。当温度升高到 850°C 时, 由于样品出现弯曲, X 射线衍射不能继续进行。从图 1 还可以看出, 所有 X 射线峰随着温度的升高向低角度偏移, 这是由于原子热振动引起晶格常数增加的缘故。

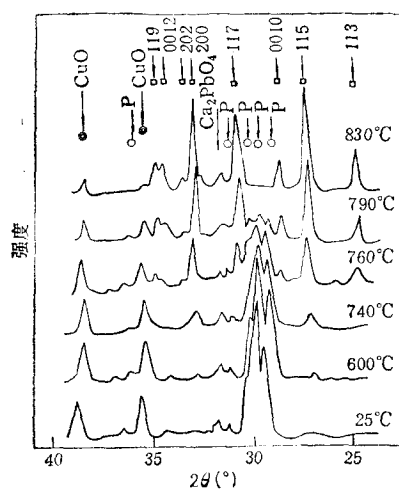


图 1 Bi-Pb-Sr-Ca-O 和 CuO 混合物在不同温度下的高温 X 射线衍射图 ($\text{CuK}\alpha$) □ 为 2212 相; ○ 为 Bi-Pb-Sr-CaO 前驱物

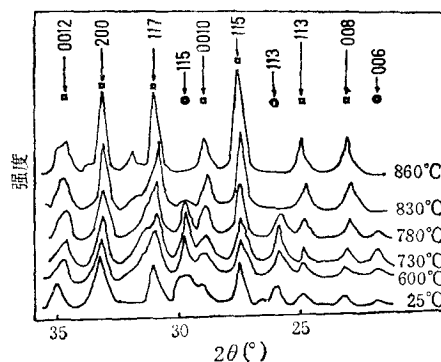


图 2 在 880°C 淬火的 Bi-Pb-Sr-Ca-O 和 CuO 混合物在不同退火温度下的高温 X 射线衍射图 ($\text{CuK}\alpha$) □ 为 2212 相; ○ 为 2201 相

图 2 为 Bi-Pb-Sr-Ca-O 前驱物和 CuO 混合物经 880°C 高温处理后淬火得到的片状样品的系列 X 射线谱图。X 射线相分析表明在样品中存在 2212 相和 2201 相。室温 X 射线峰的平宽可能意味着在样品中存在非晶态或应力。从室温到 730°C, X 射线峰没有什么变化。当样品加热到 780°C 时, 2201 相的衍射峰强度下降, 而 2212 相的衍射峰强度增强。在 810°C 时 2201 相的衍射峰完全消失。当样品加热到 880°C 时, 由于样品出现液相, X 射线无法进行。将这一样品以某一速度降温到室温后, X 射线分析样品中存在较多的 2212 相以及少量的 2201 相和一未确定相, 同时还发现 2212 相的 00 l 反射峰很强(图

3). 这意味着 2212 相在晶化过程中能形成很强的 c 轴取向。未确定相的形成可能是从液相析出产生的。

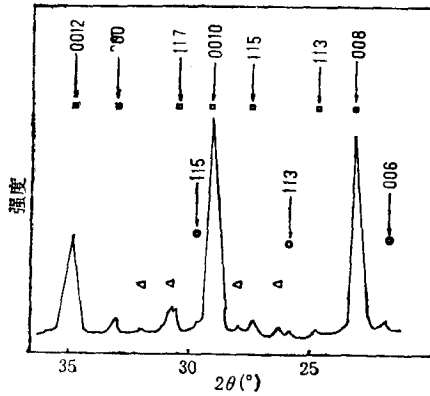


图 3 以某一速度从 880°C 冷却到室温的 X 射线衍射图 ($\text{CuK}\alpha$)。□ 为 2212 相；○ 为 2201 相；△ 为代表未确定相

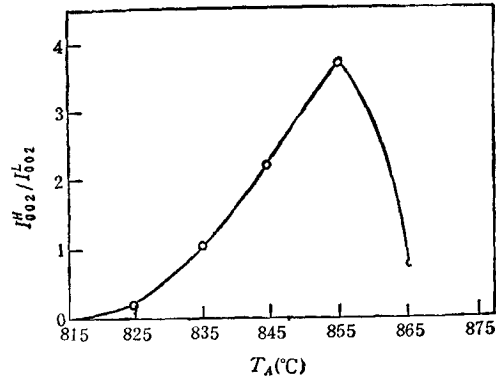


图 4 2223 相和 2212 相的(002)峰的强度比与退火温度的关系曲线

图 4 为 2223 相和 2212 相的 (002) 反射峰的 X 射线衍射强度比随退火温度变化的关系曲线。所有样品经过 880°C 高温处理后在 815—865°C 退火 60h。图 5 为对应样品的温度—电阻关系曲线。从图 5 中可以看到，2223 相的形成温度范围为 825—865°C，在 855°C 附近能获得较大分数的 2223 相和较高的零电阻温度。

2. DTA 结果

DTA 实验是在 Rigaka 8002 型热重分析仪上进行。图 6 为三个样品在加热和冷却

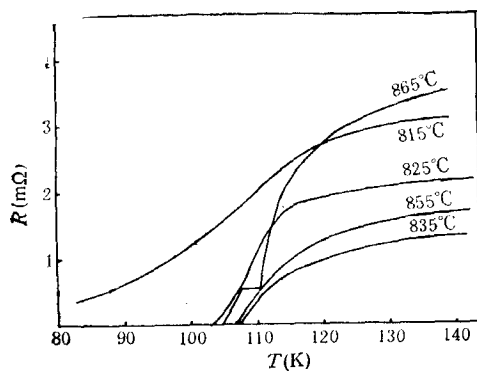


图 5 温度 T -电阻 R 的关系曲线

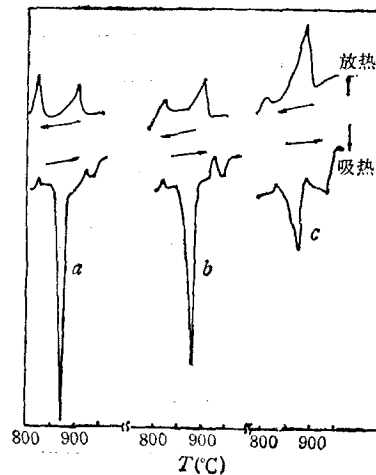
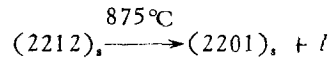
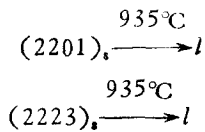


图 6 升降温过程的 DTA 曲线 a, b, c 分别对应于样品 A, B, C

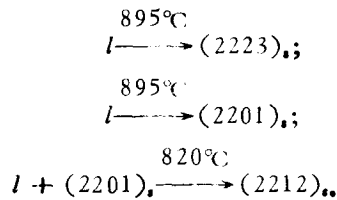
过程中的 DTA 曲线。样品 A 为纯 2212 相, 样品 B 和 C 均为 2212 和 2223 相的混合物, 但样品 C 中的 2223 相比样品 B 多。样品 A, B, C 有相同的实验重量, 其升降温速度均为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。从图 6 中可见, 在 $800-970^{\circ}\text{C}$ 之间, 每一个 DTA 加热曲线均有一个放热峰和两个吸热峰, 冷却曲线均有两个放热峰。众所周知, 反应物的量与反应热成正比, 反应热又与 DTA 曲线峰面积成正比。因而, 在实验条件完全相同的情况下, DTA 曲线的峰面积与反应物的量成正比。比较三个样品的 DTA 曲线, 可以发现随着 2223 相含量的增加, 在 875°C 左右的吸热峰面积减小而在 935°C 左右的吸热峰面积增加, 这意味着在 875°C 左右发生的反应为 2212 相的异分熔化, 亦即



在 935°C 左右出现的吸热峰则代表 2201 相和 2223 相的熔化, 即



在 820°C 左右出现的放热峰可能是 2212 相的一种失氧变化或相的变化。冷却过程中在 895°C 和 820°C 左右出现的放热峰则分别对应于:



本工作得到国家超导技术联合研究开发中心的资助。

- [1] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau, *Z. Phys.*, **B68** (1987), 421.
- [2] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukitomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L209.
- [3] H. Nobumasa, K. Shimizu, Y. Kitano and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L840.
- [4] Y. Oka, N. Yamamoto, A. Yuba, H. Kitaguchi and J. Takada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L1429.
- [5] U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L1476.
- [6] M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Torii and H. Mazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L1041.
- [7] Z. P. Xi, C. L. Ji and L. Zhou, *Solid State Comm.*, **72**(1989), 1013.
- [8] Z. P. Xi, C. L. Ji and L. Zhou, *Solid State Comm.*, **72**(1989), 1015.

REACTION PROCESS IN THE Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM

XI ZHENG-PING

Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Baoji, 721014;

Northeast University of Technology, Shenyang, 110006

ZHOU LIAN

Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Baoji, 721014

JI CHUN-LIN

Northeast University of Technology, Shenyang, 110006

(Received 4 April 1990)

ABSTRACT

The reaction process of formation of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor by means of a three-step reaction method was studied by high-temperature X-ray diffraction measurement and DTA technique. The 2212 phase began to form at about 740°C from the mixture of the Bi-Pb-Sr-Ca-O precursor-CuO, and the 2223 phase at about 825°C. The 2212 phase melted incongruently to the 2201 phase and a liquid phase at about 875°C and the 2223 phase melted a liquid phase at about 935°C. In the crystallization of the 2212 phase, strong *c*-orientation forms easily.

PACC: 7470; 7490; 6180C; 6590