

§ 研究简报 §
§ §

Bi 系中 2212 相的超导电性研究

李言荣 李有谟 杨 智

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

关键词: 高 T_c 超导电性 BiSrCaCuO BiPbSbSrCaCuO

引 言

已知在 Bi 系高 T_c 超导体中存在三个超导相⁽¹⁻²⁾: 2223 相的 $T_c \sim 110\text{K}$, $c \sim 37\text{\AA}$; 2212 相的 $T_c \sim 85\text{K}$, $c \sim 30.6\text{\AA}$; 2201 相的 $T_c \sim 10\text{K}$ 。在实验过程中, 我们注意到还可能有另外的超导相存在⁽³⁾, 通过改变元素名义配比和制备工艺观察到一个具有 2212 相结构, 但 T_c 却表现为 $\sim 105\text{K}$ 的新现象存在。

实 验 部 分

样品制备采用固相反应方法将 Bi_2O_3 、 PbO 、 Sb_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO (均为 A.R. 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 $\sim 870^\circ\text{C}$ 在磁舟中烧结 60-240h, 然后作测试分析。

X-ray 衍射分析在日本 D/max-II B 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 $5 \times 10^{-8}\text{V}$, A.c. χ -T 曲线用互感法测, 所用 7071 Solaritorn 锁相放大器的精度为 $5 \sim 10^{-8}\text{V}$, 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 $\pm 0.15\text{K}$ 。电镜分析是在日产 JEOL JXA-840 型扫描电镜仪上进行。

结 果 和 讨 论

我们首先在掺 Sb 的实验中观察到这一新相的存在⁽³⁾, 后来也发现在掺 In、Ba 的实验中也出现这一现象, 见表 1 和图 1、2、3。

考虑到 2212 相受氧含量影响较大, 而 2223 相受影响相对较小⁽⁴⁾, 所以如果这一现象的确是 2212 相所为的话, 那么改变制备时的气氛也会对这一现象有较大的影响; 加之从 TG-DTA 实验中观察到含这种相成份越多的样品在 $600^\circ\text{C} - 620^\circ\text{C}$ 之间失氧量越大; 所以将样品在 600°C 长时间通氧处理, 结果见表 1 和图 1、2。显然, 经 O_2 于 600°C 退火后的样品中这种相的 T_c 明显被降低了, 而 2223 相的 T_c 却改变很小, 这说明这种现象极可能就是 2212 相所表现出来的。同一样品经淬火、退火、再淬火的循环这一现象能重复出现。此外, 从 XRD 图上并没有观察到同一样品经不同气氛处理后有明显的差别。

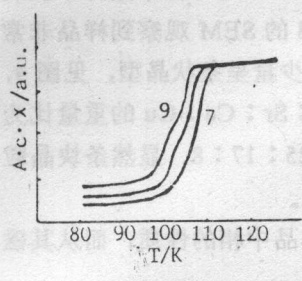


图 1 7、8、9 号样品的
A.c.χ-T 曲线

Fig.1 Temperature dependence
of A.c magnetic
susceptibilities of samples
7,8 and 9

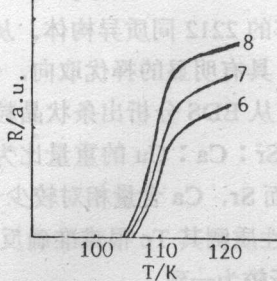


图 2 6、7、8 号样品的
R-T 曲线

Fig.2 Temperature dependence
of electric resistivities
of samples 6,7 and 8

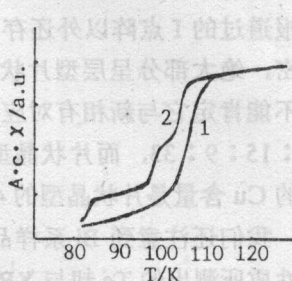


图 3 1、2 号样品的
A.c.χ-T 曲线

Fig.3 Temperature dependence of
A.c magnetic susceptibility
of samples 1 and 2

表 1 不同试样的超导性和超导相

Table 1 Superconductivity and Superconducting Phase of Different Samples

No.	nominal composition	samples treatment *	A.c.χ / k	XRD analysis superconducting phase
1	Bi _{1.6} Pb _{0.4} Sb _{0.1} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	60h, A	107	2223 > 2212
2	Bi _{1.6} Pb _{0.4} Sb _{0.1} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	60h, C	105; 100; 82	2223 > 2212
3	Bi _{1.6} Pb _{0.3} Sb _{0.1} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	60h, A	105	2223 ~ 2212
4	Bi _{1.6} Pb _{0.3} Sb _{0.1} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	60h, B	106; 97	2223 ~ 2212
5	Bi _{1.6} Pb _{0.3} Sb _{0.1} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	160h, A	106; 100	2223 > 2212
6	Bi _{1.6} Pb _{0.3} Sb _{0.1} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	160h, C	106; 97	2223 > 2212
7	Bi _{1.6} Pb _{0.3} Sb _{0.1} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	240h, A	108.3	2223 > > 2212
8	Bi _{1.6} Pb _{0.3} Sb _{0.1} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	240h, B	107.2; 103	2223 > > 2212
9	Bi _{1.6} Pb _{0.3} Sb _{0.1} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	240h, C	106; 101.2	2223 > > 2212

* A: air-quenched B: air-annealed at 600℃ for 20h

C: O₂-annealed at 600℃ for 20h

值得指出的是样品 1 经 O₂ 中退火后（即样品 2）出现了三个转变点，见图 3。这似乎说明图中 ~100k 值与新相对应。A.c.χ-T 曲线和 R-T 曲线出现三个转变点的现象在后来掺 Nb 等元素的实验中经常出现^[5]。

我们还注意到单独按 2212 的名义配比制备出来的样品并不出现这一现象，反映前期 2223 相的存在是必要的，可能是 2223 相起

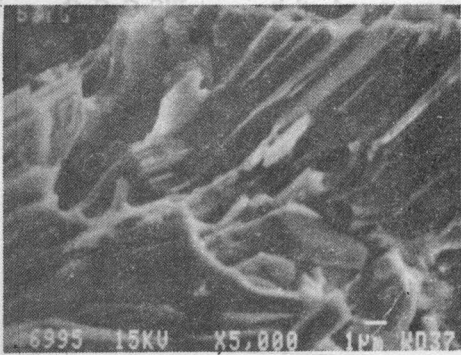


图 4 8 号样品的 SEM 图

Fig.4 SEM image of sample 8

了某种诱导作用,使 2212 相发生了构型转变。文献[6]在生长 Bi 系 2212 超导相单晶片中发现除报道过的 I 点阵以外还存在 P 点阵的 2212 同质异构体。从样品 8 的 SEM 观察到样品非常致密,绝大部分呈层型片状密堆积,具有明显的择优取向,仅有极少量呈条状晶型,见图 4,还不能肯定它与新相有对应的关系。从 EDS 分析出条状晶粒中 Bi: Sr: Ca: Cu 的重量比为 45: 15: 9: 33,而片状晶型中 Bi: Sr: Ca: Cu 的重量比为 45: 25: 17: 8。显然条块晶粒中的 Cu 含量是片状晶型的 4 倍多,而 Sr、Ca 含量相对较少一些。

我们还注意到 Bi 系样品从电阻性质测其 T_c 很难准确反映出样品中相的性质,而从其磁学性质所测出的 T_c 却与 XRD 的分析较为一致。

参 考 文 献

- [1] Michel, C., Hervieu, M. et al., *Z. phys. B*, **68**, 421 (1987).
- [2] Maeda, H., Tanaka, Y. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 209 (1988).
- [3] 李言荣、李有谟,科学通报, **21**, 1651(1990).
- [4] Zhao, J., Wu, M. et al., *Phys. C*, **165**, 135(1990).
- [5] 李言荣、李有谟,中苏第二次双边希土化学讨论会文集,第 75 页,长春 (1991 年 10 月).
- [6] 黄家山等,低温与超导, **18**, 38(1990).

SUPERCONDUCTIVITY STUDY OF 2212 PHASE IN Bi-BASED

Li Yanrong Li Youmo Yang Zhi

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

A new possible phase is found $T_c \approx 105\text{K}$, but with a structure of 2212 phase in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors. By changing synthetic condition, especially samples annealed at 600°C in O_2 atmosphere, T_c of this new phase was obviously lowered.

Keywords: superconductivity BiSrCaCuO BiPbSbSrCaCuO