

· 研究简报 ·

(23) 131-134

Ba 和 Mg 掺杂对 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 超导性能的影响

Effect of Ba and Mg doping on the Superconductivity of the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O System

陈 宁

Chen Nin

(重庆大学应用物理系, 重庆, 630044)

陈昌国

Chen changguo

(重庆大学化工学院)

0511.2

摘 要 采用固态反应法制备了名义组分为 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 和 $\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{0.8}\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 超导样品, 并研究了 Ba、Mg 掺杂对 Bi 系超导性能的影响。用 X 射线衍射及电阻-温度关系的测量获得的实验结果表明, 添加 Ba 和 Mg 元素可以有效地抑制 Bi 系 2212 相的生成, 促进 2223 相的形成, 并能提高超导材料的 T_c 。

关键词 超导体; 掺杂; 钡; 镁; 临界温度 **铋系**
中国图书资料分类法分类号 TM262

ABSTRACT Two samples of the nominal composition of $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and $\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{0.8}\text{CaCu}_2\text{O}_x$ are prepared by the solid-state reaction. The effect of Ba and Mg doping on the superconductivity is studied. X-ray powder diffraction and the temperature dependence of the resistivity are measured. The results indicate that the formation of the 2212 phase is effectively restrained while the 2223 phase is remarkably enhanced and the T_c are increased by the addition of the Ba and Mg elements.

KEYWORDS superconductors; doping; barium; magnesium; critical temperature

0 引 言

Maeda 等人^[1]报导了在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中存在 T_c 为 110 K 的高 T_c 超导相和 T_c 为 80 K 的低 T_c 超导相, 随后的研究证明, 在 Bi 系超导体中存在三个超导相, 即 T_c 为 20 K (2201 相)、80 K (2212 相) 及 110 K (2223 相) 的超导相。由于 Bi 系高温超导材料通常是多相共生的, 在样品的制备中很难得到单相性好的 T_c 超导相, 因此, 如何提高 2223 高 T_c 超导相在材料中的比例一直是重要的研究内容之一。据 Takano 等人^[2]报导, 用 Pb 部分替代 Bi 可有效地促进

* 收文日期 1993-05-15

2223相的形成。大量的研究还证明元素替代或掺杂是获得 Bi 系2223相有效途径,也是探索新超导材料和揭示高温超导机理的有效手段之一^[3-5]。本文研究了 Ba、Mg 掺杂对 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 体系2223相的形成的影响。

2 实 验

按名义组分 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 和 $\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 制备了两种样品,分别称为样品 A 和样品 B。样品的制备采用固态反应法。按照化学计量配比将一定量分析纯的 Bi_2O_3 、 Pb_3O_4 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO 、 BaCO_3 、 MgO 充分研磨使其均匀混和,然后送入箱式可控恒温炉中进行预烧结。我们采用下述两种不同热处理条件分别对两种样品进行烧结。

2.1 样品 A

在780℃预烧24小时,随炉降温至200℃以下取出,再次充分研磨,在20 MPa 压力下压成 $\phi 15$ mm 厚2~3 mm 的圆片,再放入恒温炉中,在810℃烧结72小时,随炉冷却到500℃取出,最后在空气中冷却至室温。

2.2 样品 B

在780℃预烧10小时,随炉降温到200℃以下,再次充分研磨后压成和样品 A 相同的圆片。在820℃烧结75小时,随炉冷却到500℃取出,再在空气中冷却至室温。

电阻-温度曲线采用标准四引线法测量。压钢法制作样品测试电极,测试电流为10 mA,用铂电阻温度计测量温度。X 射线衍射测量在 Shimadzu XD-3A 型衍射仪上进行,CuK α 辐射,35 kV,40 mA,石墨单色器滤波,扫描速度1°/min。用 Shinku-RiKo 热分析仪作了 DTA 测量,其升温速度为10℃/min。

3 测量结果及讨论

样品的电阻-温度关系如图1所示。图中曲线 A 表示样品 A 的 R-T 曲线。可以看出,在温度为110 K 附近和100 K 附近发生两次超导转变,表示样品 A 存在两个超导相, $T_c = 105$ K。曲线 B 表示样品 B 的 R-T 曲线,其超导转变发生在120 K 附近, $T_c = 110$ K。实验结果表明,Ba、Mg 掺杂对提高样品的超导转变温度和临界温度是有效的。

两种样品的 X 射线衍射谱如图2所示。在图2中还给出了样品 B 的预烧料的 X 射线衍射谱。可以看出,在样品 A 的 X 射线衍射谱中,其特征衍射峰002的低 T_c 相(2213相, $2\theta = 5.8^\circ$)与高 T_c 相(2223相, $2\theta = 4.8^\circ$)强度几乎相等,在 $2\theta = 30^\circ$ 附近还可观察到一些属低 T_c 相的峰。而在样品 B 的 X 射线衍射谱中,特征峰002几乎全为高 T_c 相,低 T_c 相的002峰消失。在 $2\theta = 30^\circ$ 附近较强的峰也基本上为2223相。由此可见,Mg、Ba 的加入,使2223成为主相。由图2还可看出,在样品 B 的预烧料的 X 射线衍射谱中,没有形成2223相,而是出现了其他中间产物如 PbCO_3 的衍射峰。这表明样品 B 在预烧后,氧化物颗粒之间还未能充分反应。

由样品预烧料的 DTA 热分析测量结果可知,样品 A 在836℃处出现吸热峰,表明 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的部分熔融温度为836℃,这与 Y. Oka 等人^[6]所报导的 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 体系的部分熔融温度为810℃左右的结果相符合。而样品 B 的吸热峰出现在806℃处,表明 $\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ 的部分熔融温度为806℃。

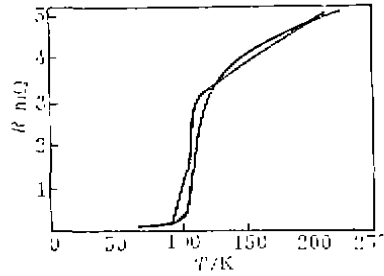


图1 样品的R-T曲线
 曲线A: $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
 曲线B: $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_x$

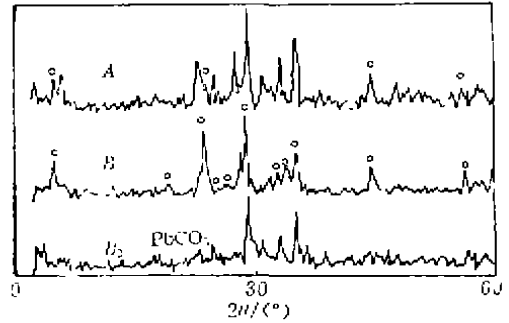


图2 样品的X射线衍射谱
 A: $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
 B: $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_x$
 B₂: $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 预烧料
 O: 2223相 X: 2212相

据报导, Bi系超导材料在烧结过程中会出现部分液相, 2223相的生成是液相反应的结果^[6]。我们认为正是由于Ba、Mg的加入降低了Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O的部分熔融温度, 因而促进了2223相的生成。

为了研究热处理条件对样品B的超导性能的影响, 我们在800℃~840℃温度范围内将样品在不同温度烧结75小时。实验结果表明, 当烧结温度低于810℃时, 样品的电阻随温度的降低略有增加, 没有超导转变现象发生。烧结温度为820℃时, 样品在120 K附近发生超导转变, 临界温度 $T_c = 110$ K。烧结温度为830℃时, 样品虽然在115 K附近发生超导转变, 但剩余电阻较大。当烧结温度升高到840℃时, 样品熔融, 与支撑物发生粘结, 得不到超导样品。这些样品的R-T关系曲线如图3所示。

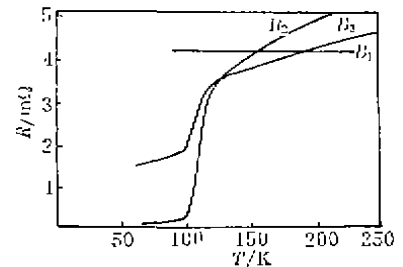


图3 样品B在不同温度下
 烧结75小时的R-T曲线
 B₁: 810℃, B₂: 820℃, B₃: 830℃

经多次重复实验, 结果表明, 烧结温度对样品B的超导性能有很大的影响。用Ba、Mg掺杂促进Bi系2223相的生成, 提高样品的超导性能, 烧结温度范围是较窄的, 最佳烧结温度应在820℃到830℃之间。关于烧结时间对样品超导性能的影响, 实验还在进行之中。

比较Ba、Mg掺杂的样品B和未掺杂的样品A的R(T)测量结果及X射线衍射谱, 可以看出Ba、Mg掺杂使Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O体系的超导性能发生了明显的改善。从热处理条件的变化还可看出, 上述掺杂使样品2223相生成的烧结温度及样品的熔融温度都有所降低。这些结果说明, Ba、Mg在Bi系超导体中产生的影响是不可忽视的。研究Ba、Mg掺杂对Bi系超导性能的影响, 除X射线衍射谱和R(T)关系的测量外, 测量交流磁化率与温度的关系, 即X(T)曲线也是重要的研究方法。由于我们的实验条件所限, 该工作目前还未进行。

4 结 论

在Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O体系中, 掺杂Ba和Mg能有效抑制2212相的生成, 促进2223相的

生成,并能提高体系的 T_c . 按名义组分 $\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CaCu}_2\text{O}$, 化学剂量配比, 采用 780C 10小时预烧结, 820C 75小时烧结的热处理条件, 可得到2223相为主相, T_c 为110 K的超导样品。

本工作得到了林德华同志的大力支持和帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Maeda H, Tanaka Y, Fukutomi M. A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element. *Jpn. J. Appl. phys.*, 1988, 27(2), 209~210
- 2 Takano M, Takada J, Oda K. High- T_c phase promoted and Stabilized in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O System. *Jpn. J. Appl. phys.*, 1988, 27(6), 1041~1043
- 3 Rhee C K, Kim C J, Lee H G. Effects of Pb Content on the Formation of the High- T_c Phase in the (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O System. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, 28(7), 1137
- 4 Komatsu T, Sato R, Matusita K. Effect of Sb Addition on the Formation of High- T_c Phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, 28(7), 1159~1162
- 5 卢亚锋, 吴晓祖 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Ti}_x\text{O}$ 体系的超电导性. 低温与超导. 1992, 28(1), 11
- 6 Oka Y, Yamamoto N, Kituguchi H. Crystallization Behavior and Partially Melted States in Bi-Sr-Ca-Cu-O. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, 28(2), 213

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

四川省期刊协会成立

1994年3月11日, 四川省期刊协会在成都召开了成立大会。这是四川省期刊界一次规模空前的团结盛会。全省近千家期刊选出的300多种期刊的代表参加了会议。

四川是一个期刊大省, 其品种、数量在全国均名列前茅, 在本省的社会传媒中, 期刊是一个重要的方面军。近年来, 我省已先后成立了期刊研究会, 科技期刊编辑学会, 科技期刊编研会, 高校学报研究会等期刊组织, 开展了有声有色的活动, 为成立全省性的期刊行业组织打下良好的基础。自1992年9月以来, 在全省期刊界同仁的积极促成和参与下, 在省委宣传部、省新闻出版局的大力支持下, 经过一年多的精心筹备, 四川期刊协会终于在早春蓉城应运而生。聂荣贵、秦玉琴、康振黄、韩邦彦等领导任顾问, 省委宣传部副部长杜江出任该会名誉会长, 省新闻出版局局长陈焕仁担任会长, 《四川党的建设》杂志总编辑吕红文任常务副会长。

四川省期刊协会将在团结全省期刊界同仁, 为繁荣和发展四川的期刊事业; 发挥期刊与党和政府之间的桥梁和纽带作用; 加强期刊之间和期刊与社会各界的交流; 维护会员合法权益等方面发挥重大作用。

四川省委副书记秦玉琴等领导同志写来了热情洋溢的贺信。省委宣传部副部长杜江同志参加成立大会并作了重要讲话。省新闻学会、省报协、省版协、省印协、省发行协会、省版权研究会等省内新闻出版系统的兄弟学会、协会和省民政厅、省报刊发行局、成都市委宣传部、成都市新闻出版局等单位到会祝贺。

国家新闻出版署、中国期刊协会, 北京、上海、天津、辽宁、广东、海南、福建、山西、西藏、贵州等地的新闻出版局和期刊协会来电来函表示热烈祝贺。