

高价离子掺入Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O体系 对成相和结构的影响

陈凤翔* 朱文杰 李能 林炳雄 唐有祺
(北京大学 化学系)

冯庆荣 吴克 薛立新 钟善锦 何俊
(北京大学 物理系) (广西大学 化学系)

Sunshine^[1,2]等在Bi-Sr-Ca-Cu-O体系中掺入少量Pb²⁺后,可获得 $T_{c(0)} = 110\text{K}$ 以“2223”相为主的样品。其后,Shun-ichi^[3]、卢伟京^[4]等也得到同样的结果,但都需要长达300~500小时烧结,所得到的样品仍含有少量“2212”相。我们拟对Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O体系掺入高价离子, M^{n+} ($n \geq 4$), 如Sn⁴⁺, Sb⁵⁺; Mo⁶⁺, W⁶⁺, 研究它们对“2223”成相和结构的影响。

样品的制备和性能

所有样品均采用固态反应合成,首先将SrCO₃, CaCO₃, CuO按Sr₂Ca₂Cu₃O_y组成配料研磨。置于Al₂O₃坩埚在马弗炉内980°C灼烧24小时,取出研磨,再按(X)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀配料。(X)为Br_{1-x-y}Pb_xM_y, 其中M为Sn⁴⁺, Sb⁵⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺, x=0.1~0.15, y=0.05~0.1。将配好的粉料充分研磨均匀,在850°C下预烧1小时,再研磨压片,置于Al₂O₃舟内在管式炉中860~870°C烧结,随炉冷却至550°C取出。表1为烧结250小时后样品超导性能的测量结果。

表1 (X)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀体系的超导性能
Table 1 Superconducting properties of the X₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ system

Sample	$T_{c(0)}/\text{K}$	AC Meissner effect %
A, Bi _{1-x} Pb _x Sn _{0.2} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	111.9	95
B, Bi _{1-x} Pb _x Sb _{0.15} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	111.6	53
C, Bi _{1-x} Pb _x W _{0.1} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	111.0	71
D, Bi _{1-x} Pb _x Mo _{0.1} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	111.2	71.8

1990年5月3日收到初稿, 5月31日收到修改稿。

样品的电阻-温度曲线示于图1。试样经XRD分析为“2223”单相，电子探针分析样品中化学组成与配料基本一致。高价离子掺入不仅易于得到“2223”单相，而且 $T_{c(0)}$ 均有所提高， $T_{c(0)} > 110\text{K}$ 。

$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 晶体结构测定

应用多晶X射线衍射法及Rietveld拟合修正法^[5]测定了 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 的晶体结构。空间群属 $D_{4h}^{14}-14/mmm$ ，晶胞参数 $a = 3.612(2)\text{Å}$ ， $c = 56.97(2)\text{Å}$ ，Rietveld法修正后的拟合度 $R_{\text{int}} = 0.07$ ， $R_p = 0.15$ ， $R_w = 0.17$ 。衍射图示于图2。结构参数列于表(2)，根据表(2)的数据，计算了原子间键长，列于表(3)。

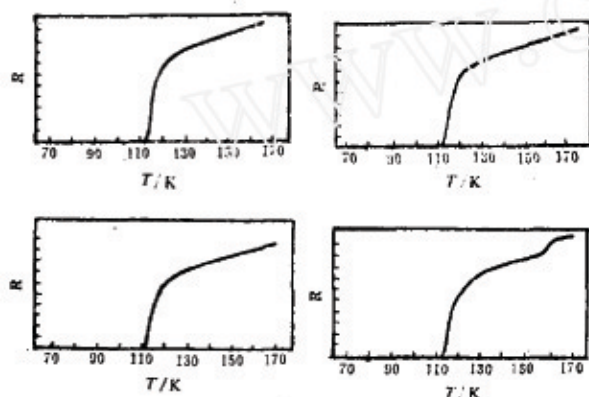


图1 电阻-温度曲线

Fig. 1 Resistivity (R , arbitrary unit) versus temperature

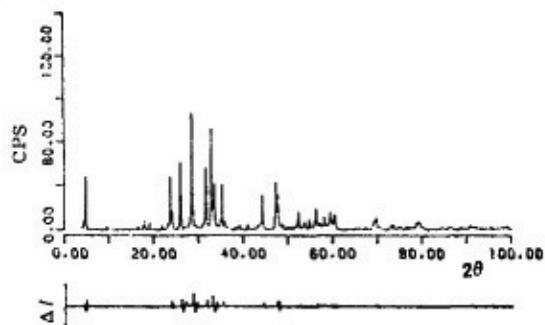


图2 样品A的X衍射图

Fig. 2 XRD pattern of sample A

表2 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 的结构参数

Table 2 Structure parameters of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

Atom	X	Y	Z	$B/\text{Å}^2$
X	0	0	0.2072(3)	4.0
Cu(1)	0	0	0	0.5
Cu(2)	0	0	0.0903(3)	0.4
Sr	1/2	1/2	0.1372(5)	1.0
Ca	1/2	1/2	0.0431(5)	0.8
O(1)	1/2	0	0	2.5
O(2)	1/2	0	0.0867(8)	2.5
O(3)	0	0	0.1507(10)	2.5
O(4)	1/2	0	1/4	2.5

所有氧位置均为满占，高价离子 Sn^{4+} 与 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 统计占据在“2223”相结构中的Bi位，即结构中存在有 $(\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_2$ ($\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}$)的双层，晶胞中原子的分布示于图3。

讨 论

1. Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 体系掺入了高价离子后易于生成高 T_c 的“2223”相, 其中以掺入 Sb^{5+} 时生成“2223”相最快, 灼烧约30小时后即可得到“2223”单相, 其次是 W^{6+} , Mo^{6+} , Sn^{4+} , 它们灼烧100小时以内均可得到“2223”单相。此外, 当加入了高价离子后, 可抑制 Pb^{2+} 的挥发, 即使灼烧长达250小时后, Pb^{2+} 含量未见减少, 样品表面和体相均为“2223”相, 无大差别, 样品经电子探针分析, 其化学组分与配料基本一致。

2. 在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中, 由于 Bi^{3+} 可能有两种配位, 即四方锥的五配位和八面体的六配位, 使得结构中同时存在 BiO_2Bi 的 Aurivillius 型结构单元和 $BiOBiO$ 的 Rock Salt 型结构单元。此时位于 Bi 附近的氧均不能满占^[6], 使整个结构不稳定, 难于生成“2223”相。

表3 原子间键长

Table 3 Bond lengths

Bond	length(Å)
X—O(3)	2.090(43)
Cu(1)—O(1)	1.906(2)
Cu(2)—O(3)	2.233(47)
Sr—O(3)	2.743(10)
Ca—O(2)	2.487(31)
X—O(4)	2.477(5)
Cu(2)—(2)	1.811(3)
Sr—O(2)	2.669(34)
Ca—O(1)	2.485(12)

由于 Pb^{2+} 为四方锥的五配位, 因此在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中加入 Pb^{2+} 后, 加强了 XO_2X (X 为 $Bi_{1-x}Pb_x$) 型结构单元, 削弱了 $XOXO$ 型结构单元, 提高了 X 与 X 间的氧占有率, 整个结构趋于稳定, 使“2223”相较易生成, 经长时间的灼烧可以得到大部分为“2223”相的样品^[4]。 Pb^{2+} 的加入虽然提高了 XO_2X 层中氧的占有率, 但是降低了 Bi 位的价态, 所以 XO_2X 双层中的氧仍不能满占。

在 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 系中掺入少量高价离子后, 从 $Bi_{1.0}Pb_{0.2}Sn_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 结构测定得出, Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{4+} 统计地分布在结构中 Bi 位, 形成了 $(Bi_{0.8}Pb_{0.1}Sn_{0.1})O_2$ ($Bi_{0.8}Pb_{0.1}Sn_{0.1}$) 双层, 双层中由于加入高价离子提高了 Bi 位的电价, 致使氧趋于满占,

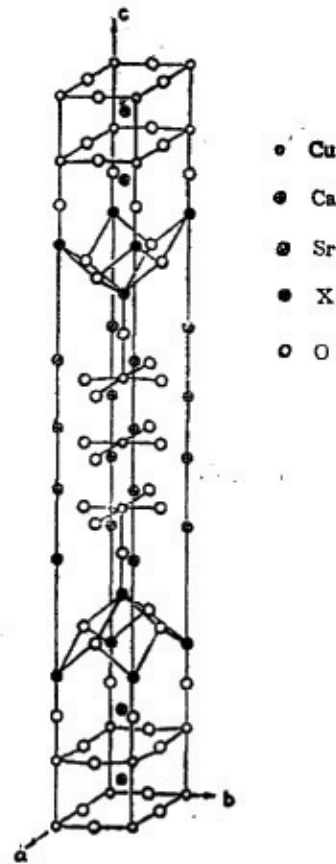


图3 晶胞内原子分布图
Fig.3 Atomic arrangement in a unit cell
X = $Bi_{1-x}Pb_xSn_{0.2}$

从而整个结构更为稳定, 不易出现[001]方向的堆垛层错, 更易于形成“2223”单相。

参 考 文 献

- [1] Sunshine, S.A., Siegrist, T., Schneemeyer, L.F. *et al.*, *Phys. Rev.*, 1988, B 38, 893.
- [2] Takano, M. Takada, J. Oda, K. *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, 27, L1041.
- [3] Shun-ichi Narumi, Hiroshi Ohtsu, Ienari Iguchi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, 28, 127.
- [4] 卢伟京, 张玉芬, 郑香苗等, 物理化学学报, 1989, 5, (2), 129.
- [5] Young, R.A., Prince, E., Sparks, R.A., *J. Appl. Cryst.*, 1982, 15, 357.
- [6] Tang Youqi, Lin Bingxiong, Zheng Xiangmiao *et al.*, *Modern Physics Letters*, 1989, B2, 551.

EFFECTS OF HIGH VALENCE CATIONS DOPED ON THE PHASE FORMATION AND THE CRYSTAL STRUCTURE IN THE Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM

Chen Fengxiang* Zhu Wenjie Li Neng Lin Bingxiong Tang Youqi
(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, China)
Feng Qinrong Wu Ke Xue Lixin
(Department of Physics, Peking University, Beijing, China)
Zhong Shanjin He jun
(Department of Chemistry, Guangxi University)

ABSTRACT

The effects of high valence cations M^{n+} ($n \geq 4$) doped on the phase formation and the structure stability have been investigated. In the crystal structure $X_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ($X = Bi_{1-x-y}Pb_xM_y$), the high valence cations M^{n+} , Bi^{3+} , and Pb^{2+} were determined to statistically distribute at the bismuth positions. The bismuth valence is raised and the positions of oxygen atoms in the (XO_2X) double layers are fully occupied. Consequently, the structural stability is increased. The phase 2223 was found to form more rapidly by doping and the single phase with $T_c(0) > 110K$ can be obtained more easily.