

## LETTERS TO THE EDITOR

### **Einfluss der Strontiumdotierung auf die Supraleitung von $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$**

JÖRG BREDTHAUER UND MARTIN JANSEN

Communicated by J. M. Honig, March 21, 1990

$\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  löst Strontium unter Bildung homogener Mischkristalle. Im Bereich  $0 \leq x \leq 0.3$  bezogen auf  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  ändert sich die pseudokubische Gitterkonstante von  $a = 429.9$  pm auf  $a = 426.9$  pm mit steigendem Strontiumgehalt. Mit dieser geringfügigen Änderung der Gitterkonstanten gehen deutliche Veränderungen der Parameter der Supraleitung einher. So verschiebt sich  $T_c$  ("onset") von 11.5 K auf 8 K bei  $x = 0.1$ . Der an reinen Proben von  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  (Pulver und Einkristalle) gefundene Meissner Effekt von 22.3% reduziert sich bereits bei  $x = 0.05$  auf 12.4% bei 10.5 Gauss. Proben mit  $x = 0.3$  sind nicht supraleitend. © 1990 Academic Press, Inc.

#### **Einleitung**

Nach dem bisherigen Kenntnisstand hängen die wichtigen Kenngrößen der Supraleitung ( $T_c$ , Ochsenfeld-Meissner-Effekt) multinärer Oxide empfindlich von der Zusammensetzung der durchweg nichtstöchiometrischen Phasen ab (1–13). Insbesondere der Einfluss von den an der Supraleitung primär nicht beteiligten Kationen (z.B. Ba in  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ ) ist noch weitgehend unverstanden (14). Weitere diesbezügliche Informationen erhofften wir uns von der Dotierung von  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ , für das bereits 1975 ein  $T_c = 12$  K gefunden (3) wurde, mit Strontium.

#### **Experimentelles**

Alle Präparate wurden durch Festkörperreaktionen der binären Ausgangsverbindungen  $\text{PbO}_2$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (beide p.a. Fa. Riedel de Häen; Art Nr. 31142, 10305) sowie  $\text{SrCO}_3$  (p.a. Fa. Riedel de Häen; Art

Nr. 13903) und  $\text{BaCO}_3$  (p.a. Fa. Merck; Art Nr. 1714) hergestellt. Bezogen auf die Formel  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  wurden jeweils mehrere unabhängige Ansätze mit  $x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.2$  und  $0.3$  durchgeführt. Die jeweiligen Gemenge wurden intensiv in einer Kugelmühle (Typ Pulverisette 7 Fa. Fritsch GmbH, sowie Achat-Becher) homogenisiert und anschliessend 12 h bei  $700^\circ\text{C}$  getempert. Diese vorreagierten Proben wurden erneut in der Kugelmühle homogenisiert, unter einem Druck von 9 t zu Tabletten (Durchmesser = 13 mm, Höhe = 2 mm) gepresst und bei  $900^\circ\text{C}$  3 Tage gesintert. Als Tiegelmaterial wurde Korund verwendet.

Charakterisiert wurden die Präparate durch Röntgenpulveruntersuchung (Guinier Kammer, der Fa. Enraf Nonius;  $\text{CuK}\alpha_1$  Strahlung). Als interner Standard diente T-Quarz. Die magnetische Suszeptibilität wurde mit einem SQUID-Magnetometer (Fa. Quantum Design) ermittelt. Das angelegte Feld betrug 10.5 Gauss. Gemess-

sen wurde die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität in einem Temperaturintervall zwischen 2 und 20 K.

### Ergebnisse und Diskussion

Nach Aussage der Guinieraufnahmen sind die Präparate phasenrein. Sie lassen sich unter Annahme einer orthorhombischen Perowskitstruktur (GdFeO<sub>3</sub>-Typ) indizieren; die Gitterkonstanten zeigen im Bereich  $0 \leq x \leq 0.3$  ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ ) einem linearen Gang mit der Zusammensetzung (Abb.1). Wie die Messungen der magnetischen Suszeptibilität (Abb.2) belegen, sinkt  $T_c$  ("onset") beim Einbau von Strontium von 11.5 K ( $x = 0$ ) auf 8 K ( $x = 0.1$ ). Proben mit  $x \geq 0.3$  werden nicht mehr supraleitend. Zugleich nimmt der Meissner-Effekt, gemessen bei 10.5 Gauss, von 22.3% ( $x = 0$ ) über 12.4% ( $x = 0.05$ ) bis 0% ( $x = 0.3$ ) ab. Auch wenn es in anderen Fällen durchaus Anhaltspunkte für elektronische Auswirkungen der Ba/Sr-Substitution (14) gibt, dürften hier strukturelle Einflüsse überwiegen. Die Verringerung der Gitterkonstanten kann prinzipiell eine Verkürzung der Abstände Pb-O bzw. Bi-O oder aber eine stärkere

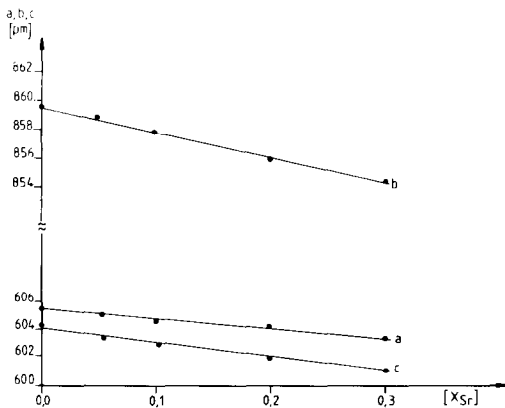


ABB. 1. Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Strontiumdotierung.

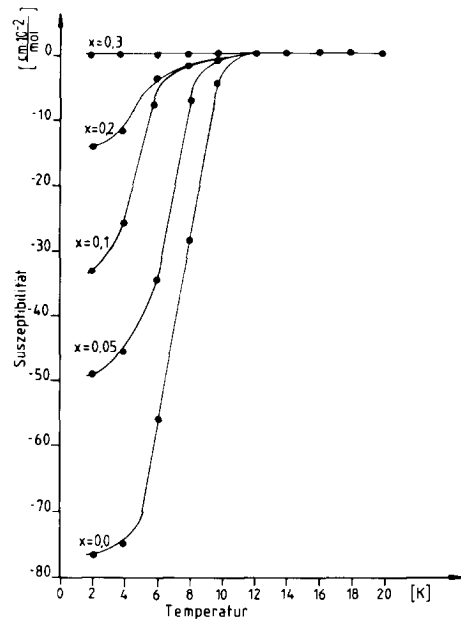


ABB. 2. Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur.

Winkelung am Sauerstoffatom anzeigen. Geht man von der plausibleren Erklärung, nämlich der Annahme eines kleineren (Pb,Bi)-O-(Pb,Bi)-Winkels aus, so würde bereits eine Verringerung von 172.5° ( $x = 0$ ) auf 155.0° ( $x = 0.3$ ) die Supraleitung zum Erliegen bringen.

### Literaturverzeichnis

1. J. G. BECHNORZ UND K. A. MÜLLER, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
2. M. K. WU, J. R. ASHBUM, C. J. TORNG, P. H. HOR, R. L. MENG, L. GAO, Z. J. HUANG, Y. Q. WANG, UND C. W. CHU, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
3. A. W. SLEIGHT, J. L. GILLSON, UND P. E. BIERSTEDT, *Solid State Commun.* **17**, 27 (1975).
4. R. J. CAVA, B. BATLOGG, J. J. KRAJEWSKI, R. FARROW, L. W. RUPP, A. E. WHITE, K. SHORT, W. F. PECK, UND T. KOMETAİN, *Nature (London)* **332**, 14 (1988).
5. R. J. CAVA, GG. P. EPINOSA, A. P. RAMIREZ, J. J.

- KRAJEWSKI, W. F. PECK, L. W. RUPP, UND A. S. COOPER, *Nature (London)* **339**, 291 (1989).
6. C. C. TORACHI, M. A. SUBRAMAIN, J. C. CALABESE, J. GOPALAKRISHMAN, K. J. MORRISSEY, T. R. ASKEW, R. B. FLIPPEN, U. CHOWDHYR, UND A. W. SLEIGHT, *Science* **240**, 631 (1988).
  7. M. A. SUBRAMANIAN, C. C. TORADI, J. GOPALAKRISHNAN, P. L. GAI, J. C. CALABESE, T. R. ASKEW, R. B. FLIPPEN, UND A. W. SLEIGHT, *Science* **242**, 249 (1988).
  8. M. A. SUBRAMANIAN, J. GOPALAKRISHNAN, C. C. TORADI, P. L. GAI, E. D. BOYES, T. R. ASKEW, R. B. FLIPPEN, W. E. FARETH, UND A. W. SLEIGHT, *Physica C* **157**, 124 (1989).
  9. H. MAEDA, Y. TANAKA, M. FUKUTOMIU, UND T. ASANO, *Japan. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
  10. M. TAKANO, J. TAKAD, K. ODA, H. KITAGUCHI, Y. MIUERA, Y. UKEDA, Y. TOMIU, UND H. MAZAKI, *Japan. J. Appl. Phys.* **27**, L1041 (1988).
  11. E. TAKAYAMA-MUROMACHI, Y. MATSUI, Y. UCHIDA, F. IZUMI, M. ONODA, UND K. KATO, *Japan. J. Appl. Phys.* **12**, L2283 (1988).
  12. C. MICHEL, M. HERVIEU, M. M. BOREL, A. GRANDIEN, S. DESLANDES, J. PROVOST, UND B. RAVEAU, *Z. Phys. B. Condens. Matter* **68**, 241 (1987).
  13. H. G. VON SCHNERING, L. WALZ, M. SCHWARZ, W. BECKER, M. HARTWEG, T. POPP, B. HETRICH, P. MÜLLER, UND G. KÄMPF, *Angew. Chem.* **100**, 604 (1988); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 574 (1988).
  14. M. SCHWARZ, W. HERZOG, M. PEUCKERT, H. SIXL, UND M. JANSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.