

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 的晶体结构与超导性能

梁敬魁 解思深 车广灿 黄久齐 张玉苓 赵忠贤

(中国科学院物理研究所)

1988 年 3 月 30 日收到

本文研究了 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中理想成份为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 化合物的超导性能和晶体结构。名义成份为 $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_{7.5}$ ，零电阻超导转变温度 $T_c(0) = 81.5\text{K}$ 。用 X 射线粉末衍射方法测定了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 的晶体结构，其基本结构属体心四方晶系，空间群为 $D_{4h}^{19} - I4/mmm$ ，点阵常数 $a = 3.825 \text{ \AA}$ ， $c = 30.82 \text{ \AA}$ 。每单胞化合式单位为 2。2Ca 占据 2(a) 等效点系，4Sr，4Bi 和 4Cu 占据三组 4(e) 位置，其原子参数 z 分别为 0.110，0.302 和 0.445，16O 分别占据 8(g)， $z = 0.445$ 和二组 4(c)， $z = 0.210$ 和 0.380。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 晶体结构可认为是阳离子沿 z 轴的 (00 z) 和 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z)$ 交错排列，由 Aurivillius 相衍生出来的。讨论了在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中可能存在的其它沿 z 轴不同堆垛层数的超导相。

一、引 言

Bednorz 和 Müller^[1] 在 La-Ba-Cu-O 系中首先发现了具有 K_2NiF_4 结构类型的 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ，其超导转变温度约为 35K。随后对稀土-Ba-Cu-O 及其相关元素替代的体系进行了广泛的研究，合成了超导转变温度超过 90K 具有畸变有序钙钛矿型的 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ^[2,3]。Michel 报道了转变温度为 7-22K 的不含稀土的成份约为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ 的超导体^[4]。不久前几个研究小组相继报道了在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 多元体系中存在超过 100K 超导转变温度的超导体。^[5-8]最近在 Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系中发现了零电阻超导转变温度为 120K 的超导体，并测定了其中若干个超导相的晶体结构^[9-11]。

本文对理想化合式为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 晶体的平均结构和超导性能进行了研究。

二、试样制备

制备 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系超导体试样的原料为分析纯的 Bi_2O_3 ， SrCO_3 ， CaCO_3 和 CuO 。按所需要的化学配比称量了 30 个不同化学成份的试样，粉末经研磨、混匀、压并，在 800—850°C 烧结 5—24h，并在不同气氛中(真空、空气、氧气)和不同温度下进行热处理。

三、超导性能

电阻随温度变化的测量采用标准四电极法，磁导率与温度关系用交流互感电桥法测

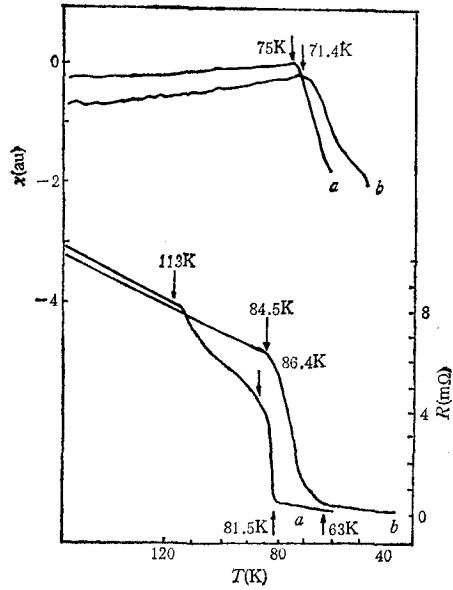


图1 电阻和磁导率与温度的关系 *a.* 名义成份为 $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_{5.5}$; *b.* 名义成份为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

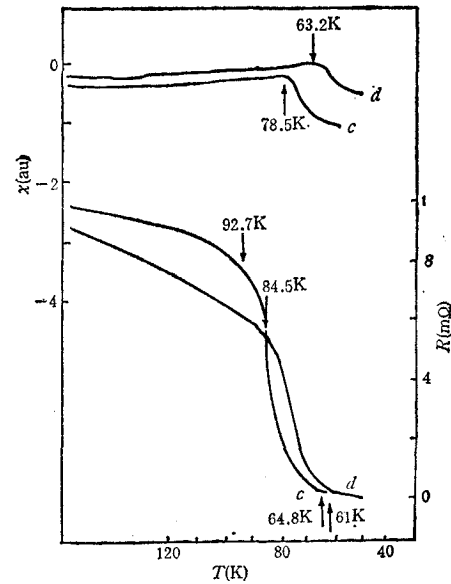


图2 电阻和磁导率与温度的关系 *c.* 名义成份为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_4\text{O}_{10}$; *d.* 名义成份为 $\text{BiSrCaCuO}_{4.5}$

量。

测量结果表明,在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中广泛的成份范围内均可获得高 T_c 超导体。图1和图2是名义成份为 $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_{5.5}$ (*a*), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (*b*), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_4\text{O}_{10}$ (*c*) 和 $\text{BiSrCaCuO}_{4.5}$ (*d*) 的电阻-温度和磁导率-温度关系曲线。

四、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 晶体的平均结构

在我们的烧结工艺条件下,所得到的均系多相试样,纯单相的试样未能获得。但是不同成份、经长时间烧结、接近于平衡状态、具有超导性能的试样,从 X 射线粉末衍射结果中可以观察到都具有一组共同的衍射线,这组衍射线当 CuO 含量多的试样更容易获得。名义成份为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_4\text{O}_{10}$ 的试样,仅存在超导相和 CuO 两相。

超导相的粉末衍射数据是用 Guinier-de Wolff 单色聚焦照相机、Co K_α 辐射收集的。纯 Si 作内标,衍射线可用四方晶系 $a = 3.825 \text{ \AA}$, $c = 30.82 \text{ \AA}$ 指标化,见表1。消光规律为 $h + k + l = 2n + 1$ 的衍射线系统消光,属体心点阵。可能的空间群为 D_{2h}^9 , D_{2d}^{11} , D_4^1 , C_{4v}^1 , C_{4h}^1 , C_4^1 和 S_4^1 。

名义成份为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_4\text{O}_{10}$ 试样实测密度为 6.4 g/cm^3 , 与 CuO 计算密度 6.5 g/cm^3 相近。试样仅为超导相和 CuO 的混合,且以超导相为主。可以设想,超导相的密度应约为 6.4 g/cm^3 , 则每单胞的分子量应约为 1740。因此,其理想化合物为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, 每单胞含 2 个化合物单位,计算密度为 6.54 g/cm^3 , 与实测结果相符合。每单胞含有 4Bi, 4Sr, 2Ca, 4Cu 和 16O。

我们认为, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 的晶体结构很可能是由 Aurivillius 相^[2]所衍生出来的。

表 1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 衍射强度 I 和晶面间距 d 的计算值和实验值的比较

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I_{calc}	I_{obs}
0 0 2	15.41	15.49	41	<i>m</i>
0 0 8	3.853	3.853	25	<i>m</i>
1 0 1	3.796	3.803	7	<i>vw</i>
1 0 3	3.585	3.590	33	<i>m</i>
1 0 5	3.250	3.250	100	<i>vs</i>
0 0 10	3.082	3.081	21	<i>m</i>
1 0 7	2.888	2.885	67	<i>s</i>
1 1 0	2.705	2.705	95	<i>s</i>
1 1 2	2.664	2.668	17	<i>w</i>
0 0 12	2.568	2.562	18	<i>w</i>
1 0 9	2.551		20	
1 1 8	2.214	2.207	10	<i>w</i>
1 1 10	2.033	2.031	49	<i>m</i>
1 0 13	2.015	2.013	14	<i>w</i>
0 0 16	1.926	---	5	—
2 0 0	1.913	1.912	52	<i>m</i>
2 0 2	1.898	---	2	—
1 1 12	1.862	1.860	23	<i>w</i>
1 0 15	1.810	1.811	32	<i>w</i>
2 0 8	1.713	1.710	13	<i>w</i>
2 1 1	1.708		2	
2 1 3	1.687	1.681	11	<i>vw</i>
2 1 5	1.648	1.649	42	<i>m</i>
1 0 17	1.638	1.636	6	<i>vm</i>
2 0 10	1.625	1.624	18	<i>w</i>
2 1 7	1.595	1.594	33	<i>w</i>
1 1 16	1.569	1.568	9	<i>vw</i>
0 0 20	1.541	---	8	—
2 0 12	1.534	1.532	19	<i>w</i>
2 1 9	1.530		11	
0 0 22	1.401	---	2	—
2 1 13	1.387	1.384	14	<i>vw</i>
1 0 21	1.370	1.376	8	<i>vw</i>
2 0 16	1.357	1.351	11	<i>m</i>
2 2 0	1.352		26	
2 2 2	1.347	---	2	—

1) 表中未列出计算强度小于最大值 1/100 的 14 条衍射线。

2) *vs* 为很强; *s* 为强; *m* 为中; *w* 为弱; *vw* 为很弱。

因此,上述可能的空间群中最可能的为 $D_{2h}^{14}-I4/mmm$ 。Aurivillius 相的通式为 $(\text{A}_2\text{O}_2) \cdot (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})$, 其中 A 为大离子半径的阳离子, B 为小离子半径的阳离子。可以设想, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 是在 $m=2$ 化合物为 $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_9(\text{Bi}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6)$ 基础上在 $z/2$ 周期交错加上两层 Sr—O 和 Ca—O, 使点阵常数 c 从约为 25 \AA 增加至 30 \AA 。

从表 1 可见, l 为 5 整倍数的衍射线强度较大, 其中 (105) 衍射线强度最大。Bi³⁺ 的散射因子远大于结构中的其它离子, 它对 (105) 最强衍射线应该有主要贡献。4Bi³⁺ 应占

表 2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 晶体结构的原子参数

离子	等效点系	x	y	z	占有率	总离子数
2Ca^{2+}	2(a)	0	0	0	1	2
4Sr^{2+}	4(e)	0	0	0.110	1	4
4Bi^{3+}	4(e)	0	0	0.302	1	4
4Cu^{2+}	4(e)	0	0	0.445	1	4
$8\text{O}^{2-}(1)$	8(g)	0	1/2	0.445	1	8
$4\text{O}^{2-}(2)$	4(e)	0	0	0.210	1	4
$4\text{O}^{2-}(3)$	4(e)	0	0	0.380	1	4

其中 4(e) 为 $\left\{0\ 0\ 0\right\}, \left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right) \pm (0\ 0\ z)$; 8(g) 为 $\left\{0\ 0\ 0\right\}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \pm \left\{\left(0\ \frac{1}{2}\ z\right), \left(\frac{1}{2}\ 0\ z\right)\right\}$.

据原子参数 $z \approx 0.3$ 的 4(e) 位置。 Bi^{3+} 离子的位置选定之后, 其它离子就可以根据单胞中离子数目, 离子半径, 离子间距以及离子在结构中合理分布等因素, 反复尝试离子分布和原子参数, 其中与观察强度符合得比较好的见表 2。

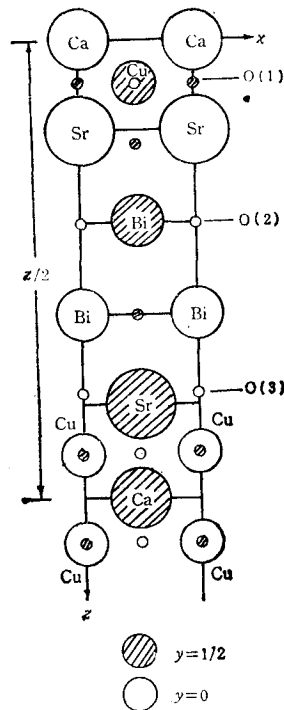


图 3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 晶体结构沿 y 轴的投影图
小圆圈为氧离子

在 $2\theta = 0-83^\circ$ 范围内可能出现的衍射线有 50 条, 其中强度计算值低于最大值的 1/100 者 14 条。表 1 中列出了 36 条衍射线强度的计算值与观察值的比较。沿 y 轴的投影图见图 3。从表 1 可见, 衍射强度的计算值与 Guinier-de Wolff 单色聚焦衍射照相的目测强度相符合, 没有出现

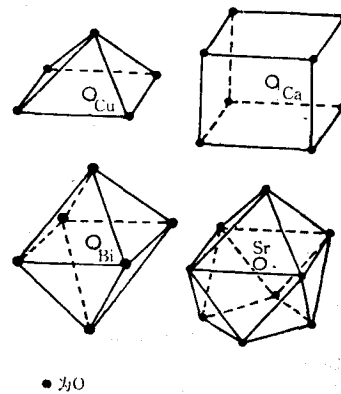


图 4 阳离子氧离子配位多面体

计算值小于 1/100 而出现的衍射线, 说明结构模型是正确的。高角度计算强度偏高是由于未校正温度因子所致。根据原子参数所计算的离子间距也基本合理。离子间距如下:

$$\begin{aligned} \text{Cu}-4\text{O}(1) & 1.90 \text{ \AA}, & \text{Ca}-8\text{O}(1) & 2.55 \text{ \AA}; \\ & & -10(3) & 2.00 \text{ \AA}; \end{aligned}$$

Bi-4O(2)	2.72 Å,	Sr-4O(1)	2.55 Å,
-1O(3)	2.40 Å;	-4O(3)	2.72 Å,
-1O(2)	2.83 Å;	-1O(2)	3.08 Å.

图 4 为阳离子 (Bi, Sr, Ca, Cu) 与氧的配位多面体。Cu 为 5 配位锥体, Ca 为 8 配位立方体, Bi 为 6 配位畸变 8 面体, Sr 为 9 配位 13 面体。

五、讨 论

在衍射照片中有时还可以观察到一些非常微弱的衍射线。如面间距 d 为 5.3 Å, 2.4 Å 等。但由于目前尚未获得纯单相样品, 未能肯定这些微弱衍射线是否属于超导相的。如果属于超导相的话, 则点阵常数 a 与 b 必需加大或结构对称性降低。但变化了的晶体结构, 其点阵常数 a 与 b 仍与原来的 a_p 密切相关, 例如 $a \approx b \approx \sqrt{2} a_p$ 或 $2a_p$ 等, 同时其原子分布模式仍相同。

在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 结构中的 Cu—O 离子间距和配位多面体与其它高 T_c 超导材料相似。Cu—O 键合状态在氧化物超导体中起着重要的作用, 阳离子在结构中的分布也相似, 都是沿四方或赝四方晶系的 z 轴 $(0\ 0\ z)$ 和 $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z)$ 位置交替排列, 氧离子根据与不同阳离子的离子间距分布在阳离子的间隙, 阳离子沿 z 轴的堆垛层数和 Cu—O 键的数目对超导性能具有明显的影响。Tl—Ba—Ca—Cu—O 体系结构与超导性研究结果表明, 至少存在沿 z 轴不同堆垛层数的 5 种超导相 (a 为 3.85 Å, c 分别为 35.8 Å, 29.4 Å 和第一条衍射线 d 值分别为 18.7 Å, 15.9 Å 以及 12.7 Å)。堆垛层数愈大, 超导转变温度愈高^[13]。

在 Bi—Sr—Ca—Cu—O 体系中, 同一成份的试样, 由于烧结条件(温度、时间、气氛等)不同, 还存在有不同堆垛层数的超导相, 在电阻—温度曲线上表现为两个转折点, 如图 1 曲线 a 所示, 这些不同堆垛的超导相的自由能差别可能很小, 形成条件十分相近。在 Bi—Sr—Ca—Cu—O 体系中, 如果能够获得更高堆垛层数的稳定相, 它将同样可能是更高超导转变温度的超导相。因此, 探讨形成高堆垛层数稳定相的组份与热处理工艺将是十分有意义的。

感谢中国科学院化学研究所陈本明同志协助衍射强度的计算。

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Muller, *Z. Phys.*, **B64**(1986), 189.
- [2] M. K. Wu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 908.
- [3] Z. X. Zhao *et al.*, *Kexue Tongbao*, **32**(1987), 661.
- [4] C. Michel *et al.*, *Z. Phys.*, **B68**(1987), 421.
- [5] H. Maeda *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L209.
- [6] C. W. Chu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 941.
- [7] Z. X. Zhao *et al.*, *Superconductor Science and Technology*, (in press).
- [8] S. S. Xie *et al.*, *Solid State Communications*, **66** (1988), 1211.
- [9] Y. L. Zhang *et al.*, *Superconductor Science and Technology*, **1**(1988), 92.
- [10] J. K. Liang *et al.*, *Physica Status Solidi (a)-Applied Research*, **109** (1988).
- [11] J. K. Liang *et al.*, *J. Phys. D-Applied Physics*, **21** (1988), 1031.
- [12] B. Aurivillius, *Arkiv fur Kemi*, **1**(1949), 463; **1**(1950), 449; **2**(1950), 519; **5**(1952), 39.
- [13] J. K. Liang *et al.*, *Modern Physics Letters B*, **2**(1988), 673.

CRYSTAL STRUCTURE AND SUPERCONDUCTIVITY OF $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ COMPOUND

Liang Jing-kui, Xie Si-shen, Che Guang-can
Huang Jiu-qi, Zhang Yu-ling, Zhao Zhong-xian
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The crystal structure of the ideal composition compound $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ with zero resistance temperature $T_c(0) = 81.4\text{K}$ had been determined by X-ray powder diffraction method. The basic structure of this compound exhibits tetragonal symmetry with lattice constants $a = 3.825 \text{ \AA}$, $c = 30.82 \text{ \AA}$. The most probable space group is D_{4h}^{14}/mmm . Each unit cell contains two formula units. The arrangements of atoms in the unit cell are as follows:

2Ca cations occupy 2(a) equivalent point position;

4Sr, 4Bi and 4Cu cations occupy the same equivalent point position 4(e) with respective parameters $z = 0.110, 0.302, 0.445$;

16O anions respectively occupy 8(g) ($z = 0.445$) and two 4(e) equivalent point positions ($z = 0.210$ and $z = 0.380$). The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ can be derived from Aurivillius type structure. The main feature of the structure is alternate arrangement of cations along $(00z)$ and $(1/2, 1/2, z)$ of tetragonal system. The other possible superconducting phases in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system can be considered as the structure having different stacking layers along z axis.