

Nd-Ba-Cu-O 高温超导体的高分辨电子显微术研究

赵建国 李方华¹⁾ 陈 维 解思深 曹 宁 郑家祺

(中国科学院物理研究所)

1988年7月11日收到

用电子衍射和高分辨电子显微术研究了 Nd-Ba-Cu-O 高温超导体,主相属正交晶系,具有畸变钙钛矿亚结构的三倍超结构,晶胞参数为 $a = 3.84 \text{ \AA}$, $b = 3.87 \text{ \AA}$, $c = 11.7 \text{ \AA}$. 样品中存在大量的缺陷,用点阵象技术观察到刃位错,反向畴,并借助结构象确定了 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的结构模型. 在不同成象条件下,高分辨电子显微象上或者重原子为白点,或者氧原子为白点. 当成象条件适当时,可以在象上区分氧原子和氧空位.

Bednorz 和 Müller^[1] 首先提出在 La-Ba-Cu-O 体系中有 T_c 为 30K 的超导电性,随后许多研究组相继报道了 Y-Ba-Cu-O 体系中有 T_c 约为 90K 的超导电性^[2,3],并利用 X 射线,中子衍射和电子衍射及电子显微术研究了这类超导体的结构^[4-6]. 超导相具有畸变钙钛矿亚结构组成的超结构,超结构周期为亚结构的三倍,用其它稀土元素替代 La 或 Y 也得到了液氮温区以上的超导体^[7],只有个别稀土元素例外. 本文报道用高分辨电子显微术研究 Nd-Ba-Cu-O 超导体的结果.

高分辨电子显微术除可提供直观的晶体缺陷资料外,还可以用来直接观察晶体中的原子,由于重原子对电子的散射本领较强,在高分辨电子显微象上较容易观察到重原子,而直接观察轻原子的条件则较为苛刻. 高 T_c 超导材料中氧原子、空位是一个引人关注的问题,Ourmazd 等人^[8,9] 和 Huxford 等人^[10] 曾计算了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 沿 a 和 b 方向投影的高分辨电子显微象,认为在特定的欠焦量和晶体厚度下可以从象上区分氧原子和氧空位,但是不能定量地测量氧的占有率. 本文则从沿 c 方向投影的 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 计算象出发,讨论了可以区分氧原子和氧空位的成象条件.

超导材料的制备如陈维等人所描述^[7]. 将一小块样品置于玛瑙钵内研成碎片,用酒精分散,取一滴分散液置于覆盖有微栅支持膜的铜网上,微栅孔大小约 $1 \mu\text{m}$,膜上蒸有一层金,用来校正电子衍射相机长度. 使用装有顶插台的 JEM-200CX 高分辨电子显微镜进行电子衍射和高分辨电子显微象观察.

电子衍射研究表明,在超导临界温度为 80K 的 Nd-Ba-Cu-O 超导体中超导相属正交晶系,也具有畸变钙钛矿亚结构组成的三倍超结构,晶胞参数为 $a = 3.84 \text{ \AA}$, $b = 3.87 \text{ \AA}$, $c = 11.7 \text{ \AA}$. 样品中存在有大量缺陷. 图 1 (见图版 I) 是沿 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [010] 晶带轴拍摄的高分辨电子显微象,左上角是对应的电子衍射图,可以看到电子衍射斑点变形.

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室)凝聚态和辐射物理中心.

从高分辨象上能直接观察到缺陷的存在,上半部虽比较完整,但下半部的晶面投影弯曲,左下方箭头所指处晶格沿 α 方向错开了半个周期,属反向畴。图 1 中圈出处是有刃位错的地方。图 2 (见图版 I) 是沿 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [010] 晶带轴拍摄的一个较完整区域的高分辨象,右上角是对应的电子衍射图,衍射斑点没有象图 1 中那样发生变形,高分辨象上能明显看到三倍于钙钛矿亚结构的超结构周期。考虑到 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 结构的相似性,参考 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的结构模型,可以假设 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 具有如图 3 (见图版 II) 所示的结构,其中氧 4 占有率为 1,氧 5 占有率为 0,即氧 5 是空位。图 4 (见图版 II) 是图 2 中边缘薄区域的放大象,右下角是利用如图 3 的结构模型而得到的计算机模拟象,对应样品厚度为 $27 \text{ \AA}$,欠焦量为 $1150 \text{ \AA}$,象中的方框代表一个晶胞,黑点对应于重原子串的位置。图 5 (见图版 III) 是沿 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [001] 晶带轴拍摄的高分辨象,右下角是对应的电子衍射图,象中能看到有四种不同特征的区域,即靠近边缘的 A 区,由相同大小的白点组成“小方格”,最近两白点间距离为 $2.7 \text{ \AA}$,B 区的白点略有差异,但仍形成与 A 区相似的“小方格”,C 区的白点差别较大,看上去已是由“大方格”中带有明显的小白点组成,大白点间距离为 $3.8 \text{ \AA}$,D 区也是由“大方格”组成,而且大方格中小白点不明显,E 区是晶格象模糊的区域。A, B, C, D 区象衬的差异可以认为是由于厚度和欠焦量不同引起的,而 E 区象较模糊则认为是该区存在缺陷而造成的。图 6 (a)–(d) (见图版 III) 是图 5 中对应 A, B, C, D 区域的放大象,右边是相应的计算机模拟象,图 6 中给出相应的厚度和欠焦量。图 6 (a), (b), (c) 中重原子衬度为黑,湮没在背底中,白点对应于氧原子串的位置。图 7 是沿 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [001] 方向结构投影示意图,可以看到氧原子串构成两种大小不同的“方格”,一种边长约为 $2.7 \text{ \AA}$,另一种边长约为 $3.9 \text{ \AA}$ 。图 6 (a) 是样品边缘的薄区域而图 6 (b) 是样品稍厚区,但在一定欠焦量下氧原子串显示相同的衬度,为大小相同的白点,这时区分不出氧空位和氧原子,图 6 (c) 和 (d) 与 (b) 中有相同的样品厚度,但由于样品往往不是在水平位置,电子束与晶带轴稍有偏离,从而使得不同区域的欠焦量不同,象衬度也就不同,从象模拟知图 6 (c) 中小白点对应于氧 5 原子串,而大白点对应于氧 4 原子串,这时能观察到氧 4 和氧 5 原子串的区别,因此是观察氧空位的最佳欠焦条件,而图 6 (d) 的原子衬度反转,大白点对应于铜原子串,氧 4, 氧 5 原子串则湮灭在背底中看不出来,因此也不能区分氧原子和氧空位。

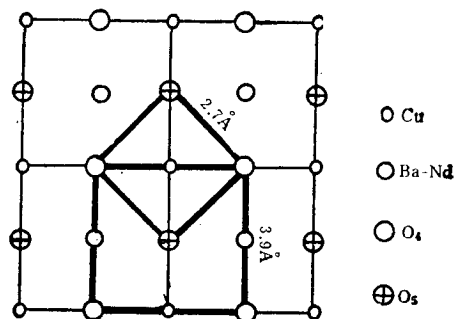


图 7 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 结构模型沿 [001] 方向投影图

綜上述,临界温度为 80K 的 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导体属正交晶系,具有如图 3 所示的结构,晶体中有大量的缺陷,选择不同的成象条件可以在象上分别观察到重原子串和氧原子串,在一定条件下也可观察到氧空位。

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys.*, **B64**(1986), 189.
- [2] 赵忠贤等,科学通报,**32**(1987),412.
- [3] M. K. Wu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 9.
- [4] Xie Sishen *et al.*, *J. Phys. D.*, **20**(1987), 809.
- [5] F. H. Li *et al.*, *International Journal of Modern Phys. B*, **1**(1987), 2.
- [6] Q. W. Yan *et al.*, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 13.
- [7] 陈维等,科学通报,**32**(1987),979.
- [8] A. Ourmazd *et al.*, *Nature*, **327**(1987), 308.
- [9] A. Ourmazd *et al.*, *Nature*, **329**(1987), 425.
- [10] N. P. Huxford *et al.*, *Nature*, **329**(1987), 912.

HIGH RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPY STUDY ON HIGH T_c SUPERCONDUCTOR Nd-Ba-Cu-O

ZHAO JIAN-GUO LI FANG-HUA CHEN WEI XIE SI-SHEN CAO NING ZHENG JIA-QI
(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Nd-Ba-Cu-O high T_c superconductor is studied with electron diffraction and high resolution electron microscopy. The main phase is orthorhombic with distorted perovskite structure. The lattice parameters are $a=3.84\text{\AA}$, $b=3.87\text{\AA}$, $c=11.7\text{\AA}$. There are many defects in the sample. Edge dislocations and anti-phase domains are observed by lattice imaging. The structure model of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ is determined from the structure image. Depending on the imaging conditions either the heavy atoms or oxygen atoms appear as white dots in the high resolution electron microscope images. The oxygen atoms can be distinguished from the vacancies in the image under a suitable imaging condition.