

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶调制结构的 X 射线衍射研究 *

徐 政 赵小如

(同济大学材料科学与工程系, 上海 200092;

中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

吴文彬 孙学峰 汪良斌 周贵恩 李晓光 张裕恒

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

(1995 年 6 月 1 日收到; 1995 年 11 月 2 日收到修改稿)

用 X 射线转靶衍射仪, 详细地观察和分析了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶的调制结构. 指出布喇格反射的卫星峰是沿 c^* 拉长的, 与 B 心正交对称结构不相符的宽化峰正是由于这种拉长的结果, 且导致卫星峰强度的不对称性. Bi-O 层和钙钛矿层晶格失配形成的超晶格为非正交而是单斜的, 并可能存在超晶格孪晶.

PACC: 7470S; 6110; 8140

1 引 言

Bi 系超导体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 1, 2, 3$) 结构测定的困难, 除由于 CuO_2 面、 SrO 面和 BiO 层等存在畸变和缺陷, 如氧缺陷、Sr 空位, 阳离子占位的无序以及层错等影响 X 射线衍射特征外, 主要还是由于存在非公度的调制结构使结构分析变得更为复杂. 到目前为止, X 射线、中子衍射、电子衍射等所获得的结构方面的信息存在诸多不一致的地方, 存在多种模型并存的局面. 因此, 对调制结构的起因以及调制结构与超导电性的关系下结论之前, 必须利用高质量的单晶, 首先弄清楚哪些衍射特征是 Bi 系超导体本征的, 哪些是依赖样品的.

由于 Bi-2212 相超导单晶相对容易生长且具有 80 K 以上的转变温度, 故对 Bi 系调制结构的观察主要是用 Bi-2212 单晶来完成的. 综观目前的国内外文献, Bi-2212 相的平均结构通常被描述为 B 心正交对称结构^[1-3], 由于调制结构的存在^[4-5], 用 $(3+1)$ 维超空间群 N_{111}^{Bbmb} 或 N_{111}^{Bb2b} 来描述其结构对称性^[2,4]. 但电子衍射^[3,6-9]、X 射线衍射^[10-12] 中经常出现与 B 心正交对称的布喇菲点阵不相一致的反射, 在倒易空间中具体表现在: (1) 卫星峰位置对称而强度不对称; (2) 与禁止布喇格反射相对应的宽化峰的存在, 表示如图 1.

我们在普通的 X 射线转靶衍射仪上观察 Bi-2212 相单晶倒易空间三个轴上与轴周围

* 国家杰出青年科学基金资助的课题.

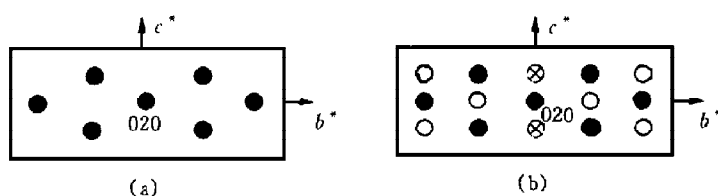


图 1 b^*c^* 面内的倒易点阵分布 (a) B 心正交对称结构的倒易点阵; (b) 破坏 B 心正交对称结构系统消光的奇数峰斑点 (+ 字空心圆圈) 和宽化斑点 (空心圆圈)

的调制卫星斑点分布, 在此基础上进一步给出高质量单晶样品的本征倒易斑点分布。

2 实 验

Bi-2212 相单晶是用自助熔剂法生长的^[13], 实验选取的单晶片尺寸为 $5\text{ mm} \times 1.8\text{ mm} \times 0.03\text{ mm}$, 是在样品剥离中自由脱落的, 没有任何人为的破坏. 交流磁化率测量表明起始抗磁转变温度为 70 K .

所有的实验都是在转靶 X 射线衍射仪上进行的 (Rigaku, D/Max- γA), Cu 靶, 石墨单色器结合脉冲高度分析器 (PHA), 线焦点. 根据样品在 c 方向只有 $10-100\mu\text{m}$ 厚的特点, 运用反射和透射两种衍射几何, 不仅可以通过反射获得 001 衍射峰, 还可以通过透射几何得到 $h00, 0k0$ 反射峰. 这样, 通过两种衍射几何就可以观察 a, b, c 轴的晶格常数以及调制周期共四个参量, 再结合摇摆曲线, β 扫描就可以细致观察调制矢量 $q = 0.21b^* + c^*$. 图 2 给出对称反射、对称透射和 β 扫描的衍射几何布置。

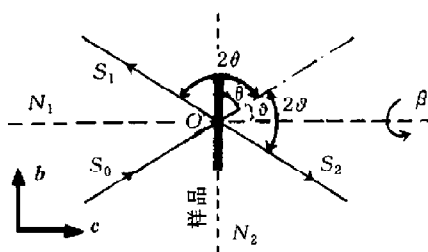


图 2 反射几何布置 (S_0OS_1), 透射几何布置 (S_0OS_2), β 扫描 (样品绕法线 N_1 转动)

X 射线背反射劳厄像, 采用 Cu 靶, 功率为 $30\text{ kV} \times 20\text{ mA}$, 曝光时间为 2 h . 入射线垂直于 (001) 面, 水平方向为单晶的 b 轴方向, 样品到底片的距离为 30 mm .

3 实验结果与分析

实验中所选取单晶的 X 射线背反射劳厄像如图 3 所示. 可见这块单晶的晶体学单晶性很好. 关于照片中出现的倒易斑点所代表的结构方面的信息, 我们曾作过详细的分析, 为了反映单晶样品的结构完整性, 即整个单晶在 a, b 和 c 三个方向格点平移周期性的好坏, 除劳厄像可加以鉴定外, 用 X 射线衍射仪也可以半定量地表征. 这主要是通过 a, b 和 c 三个方向上某一多级衍射峰的 θ 扫描 (摇摆曲线) 和对应 a, b 轴上某一多级衍射峰的 β 扫描来完成的。

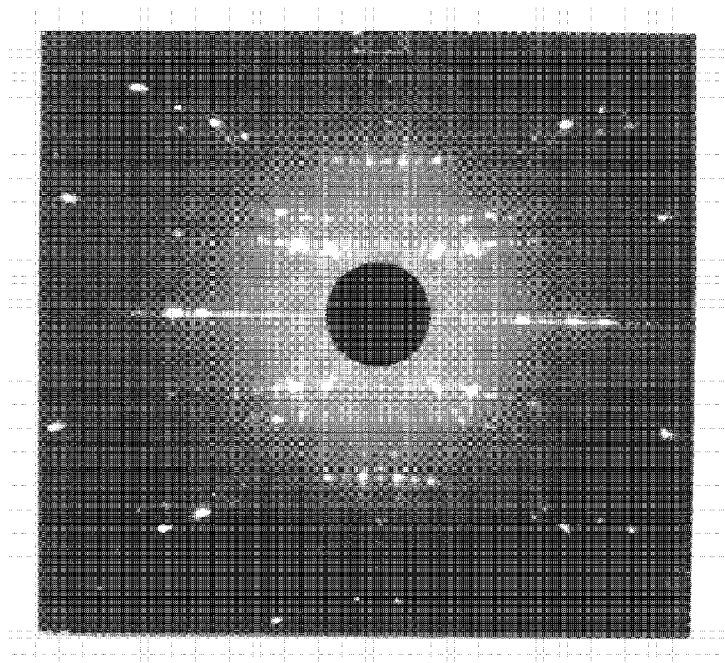


图3 背反射劳厄像

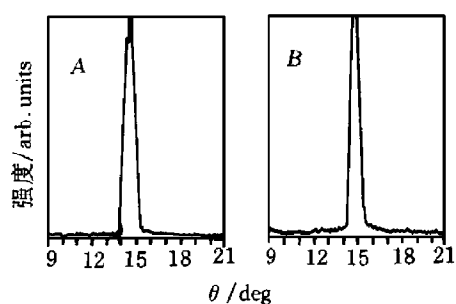
图4 对应0010反射的摇摆曲线 A(B)在 $b^*(a^*)c^*$ 散射面内

图4给出0010反射峰的摇摆曲线, A和B分别对应于 b^*c^* 和 a^*c^* 散射面, A图代表在倒易空间中倒格点沿 b^* 向的情况, B图代表在倒易空间中沿 a^* 向的情况. 从它们的窄的半峰宽(FWHM)可看出, 主点阵在X射线覆盖区域以及穿透深度内沿 a , b 向周期性很好. 图5表示散射面在 b^*c^* 面内的001多级衍射, 根据图4中A的摇摆曲线精确定出 $\theta, 2\theta$ 角进行 $\theta-2\theta$ 连动而获得沿 c^* 轴的多级衍射. 样品中无Bi-2201相交生, 所有的峰均由Bi-2212的00 l ($l=2n$, 偶数)反射指标化,

$c=3.078$ nm 对应高角的衍射峰的 $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ 分裂清晰可见, 表明样品在 c 方向是周期性很好的Bi-2212纯相.

在确定了沿 c^* 轴的主反射峰后, 再来观察在 c^* 轴左右附近一级调制卫星斑点的分布情况, 通过选取不同的衍射角 2θ 作摇摆曲线, 在高角情况下, 观察到的卫星斑点反映其实际强度, 我们选取几个具代表性的主斑点, 2θ 分别为 $66.59(0022)$, $59.88(0020)$, 47.04 度(0016), 并选取奇数峰可能出现的 2θ 角 $63.38(0021)$, $56.70(0019)$, 50.38 度(0017), 分别作摇摆曲线示于图6, 相应的数据列于表1. 可以看出, 在主反射峰(A, B, C)的两边均存在强度较弱的卫星峰, 正是此卫星峰和目前的B心对称结构相悖, 它对应于消光位置布喇格反射的一级卫星峰, 这里称之为宽化峰; 在禁止布喇格反射峰(D, E, F)

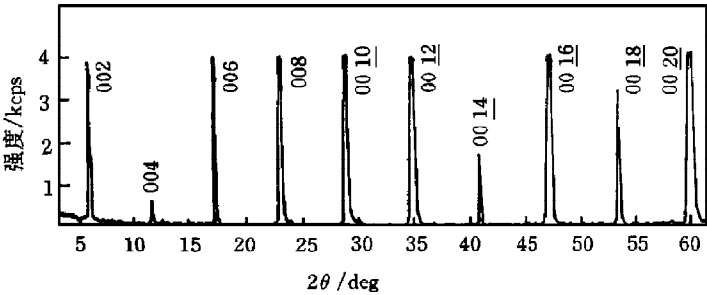


图 5 在散射面 b^*c^* 内的 X 射线 001 多级衍射

的主轴 c^* 两边相伴较强的卫星峰,它对应于布喇格反射的一级卫星峰,计算表明这些卫星斑点对应于 b^* 轴上调制结构的周期,调制矢量在 b^* 方向上的分量大小为 $0.21b^*$. 对应相同 2θ 角的卫星峰和宽化峰均存在位置对称而强度不对称的情况.

表 1 对应图 6 的 X 射线衍射数据

$2\theta/\text{deg}$	d/nm	θ 峰/deg	相对强度
66.59(A)	0.1403	29.475	200
		32.540	5384
		35.678	101
59.88(B)	0.1543	25.795	1513
		29.210	41348
		32.655	914
47.04(C)	0.1930	18.505	633
		22.772	68304
		27.093	388
63.38(D)	0.1468	26.824	4588
		33.341	4720
56.70(E)	0.1621	23.086	18455
		30.361	18880
50.38(F)	0.1811	19.507	621
		27.593	1256

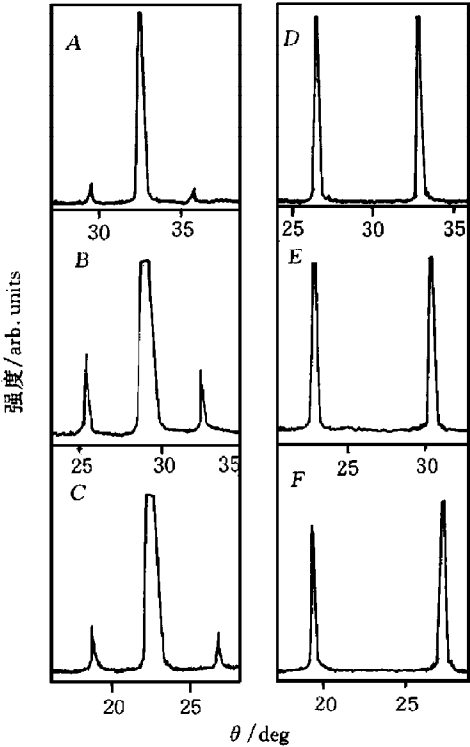


图 6 对应于 001 多级衍射的摇摆曲线 2θ 分别为 66.59(A), 59.88(B), 47.04(C), 63.38(D), 56.70(E), 50.38 度(F)

用透射得到的 $(h00)$, $(0k0)$ 多级衍射和对应 200 及 020 主斑点的摇摆曲线如图 7 所示,图 8 给出 020 反射的 β 扫描. 结合图 4, 可看出被测试的样品在整体上来说, 点阵周期性很好, 对应 020 主反射的两边出现了超点阵反射, 对应于调制结构的第二级卫星峰及宽化峰, 在 a^* 轴上没有观察到卫星峰. 为了更清楚地看到 b^* 轴上及其周围倒易斑点的分

布, 图 9 给出对应图 7 中 D 的不同的 2θ 角的摇摆曲线, 可以看出对应二级卫星峰 (A, E) 在 c^* 向是宽化的, 对应于宽化斑点的摇摆曲线 (B, D) 可见到较强的卫星峰, 对称分布在 b^* 轴的两侧. _

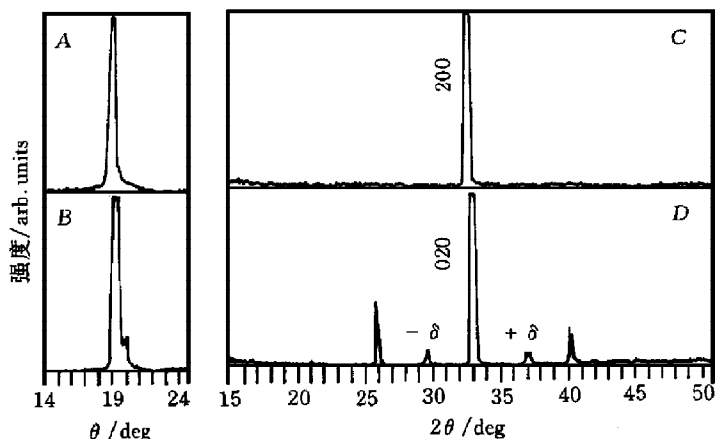


图 7 200 (A) 和 020 (B) 反射的摇摆曲线以及 $h00$ (C) 和 $0k0$ (D) 多级衍射

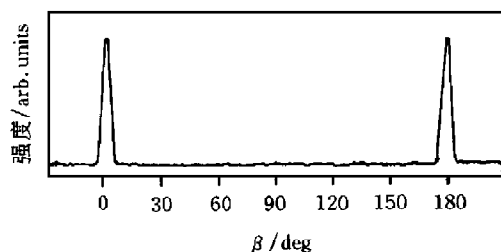


图 8 020 反射的 β 扫描

从实验结果分析来看, 卫星峰明显地存在位置对称而强度不对称, 正是这种强度不对称性而排除了一维质量密度波解释^[8]. 在倒易空间中, 倒易斑点的分布, 除奇数峰没有观察到外, 其余的斑点似乎与图 1(b) 一致, 即奇数峰消光, 存在宽化斑点, 这与 Shaw^[10], Fischer^[8], Patterson^[6], Bdikin^[3], Johnson^[14] 等的结果一致. 从图 9 中 A, B, D, E 可看出一级和二级卫星峰是沿 c^* 向宽化的, Patterson 解释这种展宽可能存在另一更长的调制波矢, Kan^[7] 则解释为不同层间的调制波矢沿 c 轴出现了随机相滑移, 而导致 X 射线卫星峰沿 c^* 向展宽; Shaw 的电子衍射结果表示宽化峰的存在应归结于倒易点沿 c^* 向拉长; Johnson 通过对不同研究组的样品进行 X 射线散射研究指出峰的不对称是与样品有关的, 奇数峰消光和宽化峰的存在都是 Bi-2212 的本征特征, 宽化峰沿 c^* 向拉长不能用 Bi-O 调制来说明, 可能与沿 c 轴调制的有序度降低有关. 这种存在于 Bi-2212 中的本征宽化峰, 究竟是禁止布喇格反射的卫星峰, 还是布喇格反射对应的一级主卫星峰在 c^* 向拉长重叠而成的呢? 按调制结构的 X 射线散射理论, 超结构反射的强度正比于结构反射,

亦即正比于不考虑超结构的平均结构的反射. 因此, 消光位置的超结构反射也应消光, Novomlinsky 等^[9]的解释似乎不太合理. 从宽化峰沿 c^* 向宽化来看, 这种宽化是 Johnson 等解释的那样, 超结构与主结构点阵周期在 c 向不共格所引起, 还是象 Kan 和 Shaw 等解释的主卫星峰沿 c^* 向拉长引起的. 为此, 我们通过改变 2θ 角, 获得 c^* 轴及其周围的倒易斑点分布的二维图 (见图 10). 除主斑点 0022, 0024 外, 主卫星峰 S_1 , S_2 以及宽化峰 D_1 , D_2 都是沿 c^* 向宽化且存在位置对称而强度不对称, 0022 处的宽化峰的强度比 0024 处的强得多, 卫星峰沿 c^* 向衰减是不对称的, 对应衰减快的 0024 处的宽化峰消失, D_1 , D_2 的强度可能与 S_1 , S_2 沿 c^* 向拉长后的叠加有关. 卫星峰沿 c^* 向拉长有可能是超结构在 c 向点阵周期不好, 这种周期性的破坏必将影响到主斑点, 从以上所有的实验中均未观察到主斑点沿 c^* 向拉长这一情况; 另一可能就是超结构为非正交的, Bdikin 等用 X 射线系统研究了 Bi-2212 的结构改变, 证明单晶并非正交而是单斜的, Kan 等也观察到实空间中, b 轴的调制波矢沿一个方向规则倾斜. 图 10 的结果用单斜的超结构来说明似乎也不太合理, 因为 S_1 , S_2 沿 c^* 向的衰减并不符合单斜的特点. Budin 等^[12]通过高分辨率电子

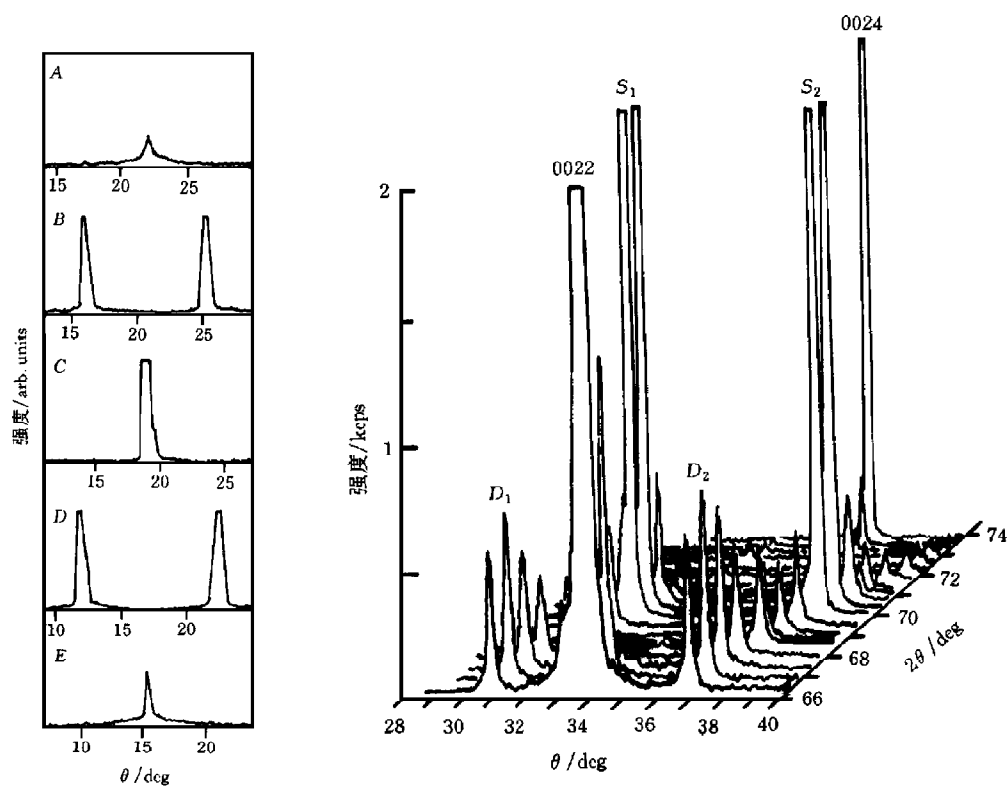


图 9 对应 0k0 反射的摇摆曲线 2θ 角分别为 (A) 40.35, (B) 36.70, (C) 33.14, (D) 29.42, (E) 26.35 度

图 10 0022, 0024 主反射及其周围主卫星峰 (S_1 , S_2)、宽化峰 (D_1 , D_2) 的二维分布图

显微镜(HREM)像的研究表明,在 bc 面内,Bi 原子位置沿 c 方向不是相叠,而是沿 b 向有一剪切(shear),由于剪切的非周期性而有可能造成超结构单斜孪晶的存在,Bdikin 通过高温研究表明,在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,宽化峰消失与 Budin 描述的剪切消失可能有关.因此,超结构单斜孪晶的存在就能说明图 10 的结果,卫星峰和宽化峰的强度是孪晶衍射强度的叠加.这也能很好地解释卫星峰及宽化峰强度的不对称性.

样品在流动氮气中经 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$,60 h 热处理后, T_c 值增加了 14 K,对应 0 kO 衍射调制结构的卫星峰分布及其特征与图 7 中 D 比较仍基本不变,这说明用调制结构的额外氧模型^[8,16-19]难以解释.晶格失配模型^[6,7,15,16]是基于晶格间的弹性能,这种弹性能形成的张力而引起 BiO 层间 Bi 原子沿 b 向的非周期性剪切,说明 Bi-2212 超结构的单斜性是本征的,退火处理并不能减弱这种晶格间的失配.

4 结 论

1. 用普通 X 射线转靶衍射仪结合反射与透射两种几何,可成功地观察 Bi-2212 相单晶的结构及超结构,这种方法对样品没有任何破坏.

2. 在 b^*c^* 面内的倒易斑点分布如图 1(a)所示,主斑点是奇数峰消光的,只是卫星斑点沿 c^* 向拉长(图中未标出),这种拉长的卫星斑点以及两边强度的不对称性是 Bi-2212 相的本征特征,宽化峰的出现正是由于卫星峰沿 c^* 向拉长所引起.

3. 在 BiO 层,Bi 原子沿 b 向存在非周期性剪切,使得由 Bi 聚集带和 Bi 稀疏带形成的超晶格为非正交而是单斜的,由于剪切的非周期性,在超晶格中有可能形成孪晶.因此,Bi-2212 相单晶具有 B 心正交的主点阵以及非心对称单斜的超点阵,超点阵的单斜性使得卫星峰沿 c^* 向拉长而出现与 $Bbmb$ 空间群不相一致的宽化峰,这种单斜性也同样解释了卫星斑点的强度不对称性.

4. 单斜结构的超点阵是由于晶格失配造成的,较软的 BiO 层以放松来匹配较硬的钙钛矿结构过程中形成了非心对称的单斜超晶格.

- [1] M.A.Subramanian *et al.*, *Science*, **239**(1988),1015.
- [2] K.Imai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988),L1661.
- [3] I.K.Bdikin *et al.*, *Physica*, **C196**(1992),191.
- [4] R.M.Hazen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988),1174.
- [5] D.Y.Yang *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, **1**(1988),100.
- [6] C.Patterson *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, **3**(1990),297.
- [7] X.B.Kan *et al.*, *Acta. Cryst.*, **B48**(1992),122.
- [8] J.E.Fischer *et al.*, *Phys. Rev.*, **B39**(1989),2752.
- [9] L.A.Novomlinsky *et al.*, *Physica*, **C204**(1993),322.
- [10] T.M.Shaw *et al.*, *Phys. Rev.*, **B37**(1988),9856.
- [11] S.A.Sunshine *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988),893.
- [12] H.Budin *et al.*, *Physica*, **C207**(1993),208.
- [13] W.Wenbin *et al.*, *Physica*, **C213**(1993),133.
- [14] S.T.Johnson *et al.*, *Physica*, **C219**(1994),61.

- [15] H. Niu *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989), L784.
- [16] J. M. Tarascon *et al.*, *Physica*, **C167**(1990), 20.
- [17] A. Yamamoto *et al.*, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 4228.
- [18] Y. Le Page *et al.*, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 6810.
- [19] T. Kawano *et al.*, *J. Mater. Res.*, **7**(1992), 209.

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE MODULATED STRUCTURE IN $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ SINGLE CRYSTALS

XU ZHENG ZHAO XIAO-RU

(Department of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

(Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

WU WEN-BIN SUN XUE-FENG WANG LIANG-BIN

ZHOU GUI-EN LI XIAO-GUANG ZHANG YU-HENG

(Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 1 June 1995; revised manuscript received 2 November 1995)

ABSTRACT

The modulated structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ single crystals has been observed and studied in detail with an X-ray rotating-anode diffractometer, indicating that the satellites of Bragg reflections are stretched along the c^* direction in reciprocal space. It is the result of the stretch that the widened peaks are incompatible with a B-centered orthorhombic Bravais lattice, and the intensities of satellites become asymmetry. The superlattice based on the lattice mismatch is not orthorhombic but monoclinic and perhaps forms superlattice twin structure in Bi-2212 single crystals.

PACC: 7470S; 6110; 8140