

$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导体中 调制结构的可逆变化

张留琬 陈廷国 吴晓初 施天生

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

(1994年10月7日收到)

$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导体在 650 °C O_2 中等温退火, 调制结构由纯 Pb 型, 经由 Bi, Pb 混合型, 最后变为纯 Bi 型; 反之, 经 O_2 处理后, 又在 650 °C 流动 N_2 中等温退火, 调制结构又由纯 Bi 型, 过渡到 Bi, Pb 混合型, 最终将恢复到纯 Pb 型, 整个过程基本可逆. 调制结构的变化与 Pb 离子运动密切相关, Pb 离子分布不均, 导致 Bi, Pb 混合型调制结构.

PACC: 7470; 7490

1 引 言

在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ ($n = 1, 2, 3$) 系列氧化物超导体中, 存在非公度调制结构——Bi 型调制结构, 其调制波矢 q_1 可以用公式 $q_1 = \alpha_1 b^* + \gamma c^*$ 描述, b^* 和 c^* 分别为倒空间原胞 b^* 轴和 c^* 轴的基矢, 其中 $0.20 < \alpha_1 < 0.29$ ^[1-3]. Pb 部分取代 Bi, 有利于纯单相试样的制备, 同时引入了一种新的调制结构——Pb 型调制结构, 其波矢为 $q_2 = \alpha_2 b^*$, 其中 $0.12 < \alpha_2 < 0.15$ ^[4,5].

Bi 系氧化物超导体中的调制结构, 引起了各国科学家的极大兴趣. Fukushima^[6] 研究了 2212 相中调制波长与 Pb 含量的关系. 结果表明, 随着 Pb 含量的增加, 调制波长单调增加, 当 Pb 含量过高时, 调制结构消失. Chen 等^[7] 研究了热处理对 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中调制结构的影响. 他们观察到: 500 °C 流动 O_2 中退火 40 h, 试样中 Bi 型调制结构和 Pb 型调制结构共存; 500 °C 流动 N_2 中退火 40 h, 试样中 Bi 型调制结构消失, 而 Pb 型调制几乎不变; 750 °C 流动 N_2 中退火 24 h, Bi 型调制和 Pb 型调制均消失. 他们由此断定, Bi 型调制与 Bi-O 层中多余氧相联系, 而 Pb 型调制不仅取决于 Bi-O 层中的多余氧而且与成份调制有关. 除沿 [010] 方向的调制外, Wu 等^[8] 在含 Pb 的 Bi 系 2223 相中首次报道了沿 [130] 和 [120] 方向的新的调制结构. Zandbergen^[9] 更为深入、系统地研究了 Bi 系氧化物超导体中调制结构的本质. 他发现, 在电子显微镜高真空条件下原位加热, 在试样未破坏之前, Bi 型调制和 Pb 型调制都没有发生明显的变化. 同时还发现经过强电子束照射, Pb 型调制将很快变为 Bi 型调制, 并认为这是由于强电子束辐照后, 位于 Bi-O 层中的多余氧有序排列发生了变化.

为了解释调制结构的成因, 人们相继提出了许多不同模型^[10-13], 如 Sr-O 层 Sr 空位有序排列; Bi-O 层中部分 Bi 有规律地被 Cu 取代; Bi 原子孤对电子的取向变化; Bi-O 层中

存在多余氧链;还有 Eibl^[14]提出的成份调制等等. 其中每个模型都只能解释一部分现象, 关于调制结构的本质, 至今仍未达成共识. 其中原因很多, 一方面, Bi 系氧化物超导体中不仅存在非公度调制结构, 而且还存在非理想配比的 O 含量、阳离子的无序分布、堆垛层错等本征缺陷, 使得其结构比其它氧化物超导体(如 Y 系和 La 系等)更为复杂, 样品质量较难控制; 另一方面, 人们研究调制结构时, 往往过分强调 O 的因素, 而对金属离子特别是 Pb 离子的行为和作用还没有引起足够的重视. 迄今虽然有关调制结构的报道很多, 但各家所观察到的实验现象却不尽相同, 这严重影响了对于调制结构本质的认识.

本文详细研究了高温热处理过程中调制结构发生的可逆变化过程, 观察到了热处理过程中 Bi 型调制变为 Pb 型调制的实验现象, 并对产生这些可逆变化的原因进行了讨论.

2 实验过程

$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (以下称 BPSCCO) 矩形试样用固相反应法烧结而成. 将 Bi_2O_3 , SrCO_3 , PbO , CaCO_3 和 CuO 粉末按上述原子比混合, 压块, 置于 855°C 空气中烧结两次, 共耗时 240 h, 随后于空气中炉冷至室温, 在 XRD 分析的精度范围内, 所有试样仅出现一组与 2223 相对应的衍射峰, 试样密度约为理想密度的 70%, 空气炉冷试样的 $T_c(0) = 105.9\text{ K}$. 为了研究各种条件下热处理过程中电阻率的变化, 使用 7081 精密数字电压表(测量电流为 1 mA)进行实时原位电阻测量. 热处理在横的管式炉中进行, 其气氛或为流动的 O_2 (99.9%), 或为流动的 N_2 (99.99%), 二者的流动速率均为 200 ml/min. 测量原位电阻时, 同时培伴多个试样, 以作 TEM 和 T_c 之用. 调制结构研究在 JEM-4000EX 高分辨电子显微镜上进行. 试样用常规的机械研磨抛光减薄到 $<100\text{ }\mu\text{m}$, 然后在 Gatan 离子减薄装置上用 Ar^+ 减薄到能透过电子束为止, 电子束沿试样的 $[100]$ 方向. T_c 测量采用标准四极法, 测量电流为 1 mA.

3 实验结果

3.1 原位电阻测量

图 1 为空气炉冷试样在流动 O_2 中快速升温(升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$)至 650°C , 进行等温退火时电阻率变化. 由图 1 可见, 在 O_2 中退火(1→2), 电阻率单调上升; 当气氛由 O_2 切换的流动 N_2 时, 电阻率先是陡升(2→3), 然后快速下降(3→4). 详细研究结果表明^[15-17], O_2 中电阻率的缓升(1→2)和 N_2 中电阻率的陡降(3→4)分别对应于试样中类 Ca_2PbO_4 杂相的形成和分解过程; 而 N_2 中电阻率的上升(2→3), 则是 2223 母相脱氧所致^[21].

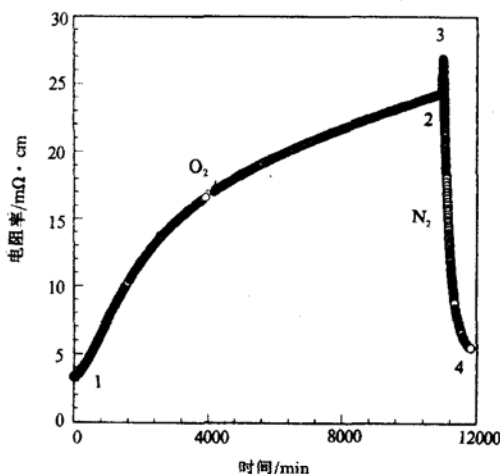


图 1 650°C 等温退火时 BPSCCO 2223 相电阻率变化
1→2 为 O_2 ; 2→3→4 为 N_2

3.2 透射电子显微镜观察

(1) 炉冷试样(A 态)

炉冷试样中仅有纯 Pb 型调制结构, 调制波矢为 $q_2 = 0.12 b^*$. 电子衍射图上(图 2(a))主斑点和卫星斑点都明亮而尖锐. 除一级衍射外, 调制结构的许多二级衍射斑点也清晰可见.

(2) 650 °C 流动 O_2 中退火 2580 min(B 态)

炉冷试样在流动 O_2 中退火 2580 min 后, 其[100]方向的电子衍射花样见图 2(b). 由图可见, 试样中 Pb 型调制和 Bi 型调制共存, 其调制波矢分别为 $q_2 = 0.14 b^*$ 和 $q_1 = 0.21 b^* + c^*$. 两种调制的卫星斑点强弱相当, 在较强斑点处, 两种调制的卫星斑点形成一簇簇椭圆形卫星圆.

(3) 流动 O_2 中退火 100000 min(C 态)

图 2(c)为炉冷试样在 650 °C 流动 O_2 中退火 10000 min 后的电子衍射图. 试样中 Pb 型调制完全消失, 只出现 Bi 型调制结构, 其沿 b 方向的调制波长为 $4.7b$ (b 为晶胞 b 轴方向的晶格参数). 衍射图上主斑点和卫星斑点沿 c^* 方向拉长, 除一级卫星斑点外, Bi 型调制的二级衍射斑点也清晰可见.

(4) 650 °C 流动 N_2 中退火 840 min(D)态

试样在 650 °C O_2 中退火 10000 min 后, 再置于流动 N_2 中退火 840 min, 其[100]方向的电子衍射花样见图 2(d). 图中 Pb 型调制和 Bi 型调制共存, 调制波矢分别为 $q_2 = 0.16 b^*$, $q_1 = 0.21 b^* + c^*$. 相对于 Bi 型调制, Pb 型调制的卫星斑点较弱. 引人注目的是, 主斑点和卫星斑点都有不同程度的倾斜.

(5) 650 °C 流动 N_2 中退火 1240 min (E 态)

D 态试样再在流动 N_2 中处理 400 min, 所得的电子衍射花样(图 2(e))与图 2(b)基本相似, 只是图 2(e)中衍射斑点亮而锐, 此时在 b 方向上 Bi 型调制波长为 $4.9b$, 而 Pb 型调制波长为 $6.4b$.

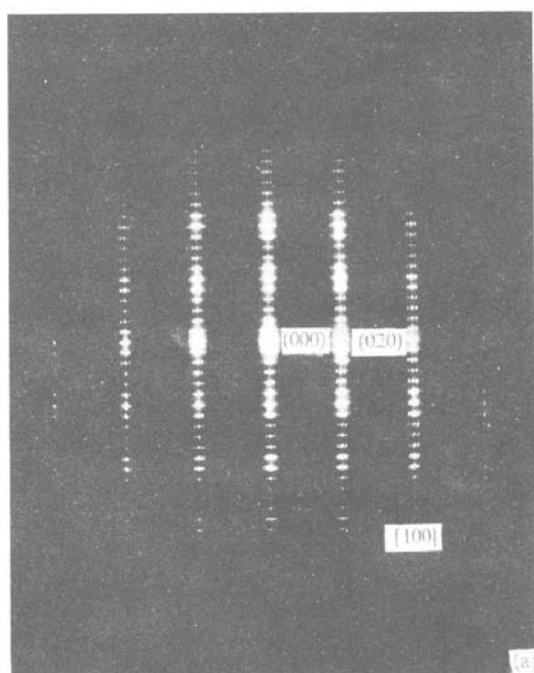
表 1 列出上述热处理过程中试样调制结构的变化. 由表 1 可知, BPSrCO 2223 相的 T_{con} 几乎与调制结构无关.

表 1 650 °C 热处理过程中, 试样调制结构及 T_c 变化的情况(λ 为调制波长)

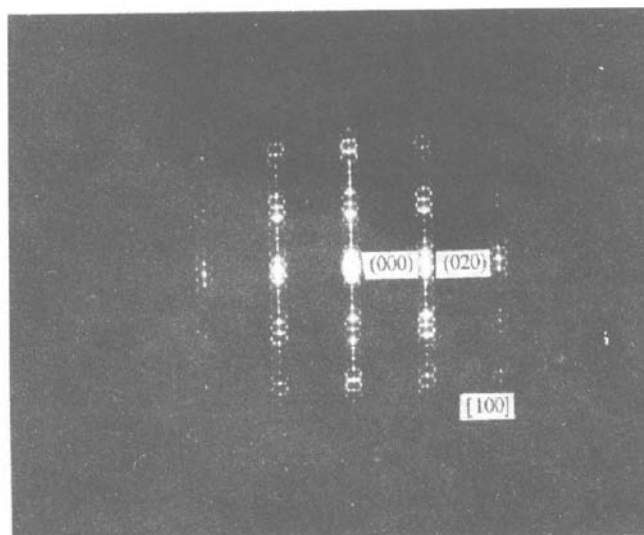
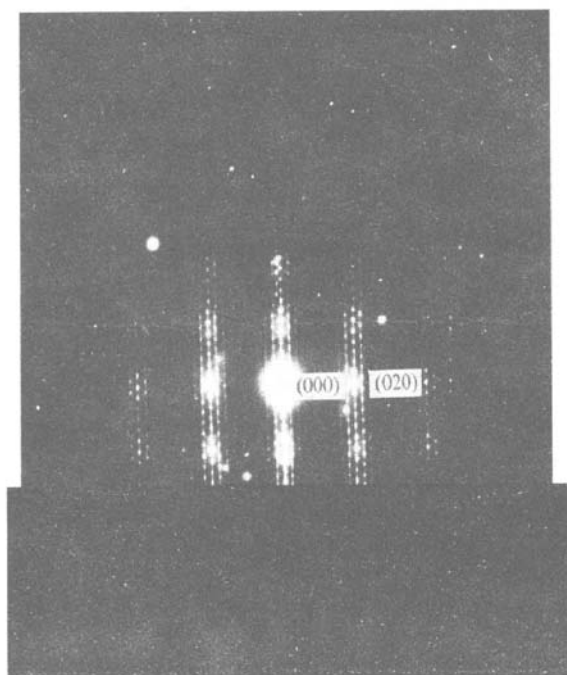
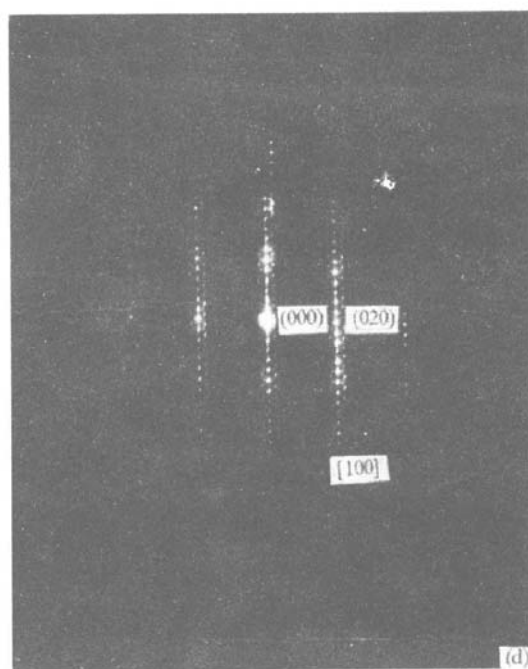
处理 条件	Pb 型 (λ_2)	Bi 型 (λ_1)	λ_1/λ_2	$T_c(0)$ /K	T_{con} /K
A 态	$8.5b$	无		105.9	114.2
B 态	$7.0b$	$4.8b$	0.69	99.6	115.5
C 态	无	$4.7b$		81.3	116.2
D 态	$6.3b$	$4.8b$	0.76	91.6	112.2
E 态	$6.4b$	$4.9b$	0.77	104.1	114.8

3.3 T_c 测量

图 3 为不同热处理条件下试样电阻-温度曲线. 炉冷试样的起始转变温度 $T_{\text{con}} = 114.2 \text{ K}$, 零电阻转变温度 $T_c(0) = 105.9 \text{ K}$. 650 °C O_2 中退火, 试样的 T_{con} 不仅没有降低, 反而有所提高(见图中曲线 b 和 c), 但 $T_c(0)$ 大幅度降低, 这是超导颗粒间弱连接引起的^[15].



(a) 空气炉冷试样

(b) O_2 中退火 2580 min(c) O_2 中退火 10000 min(d) C 态试样 N_2 中退火 840 min

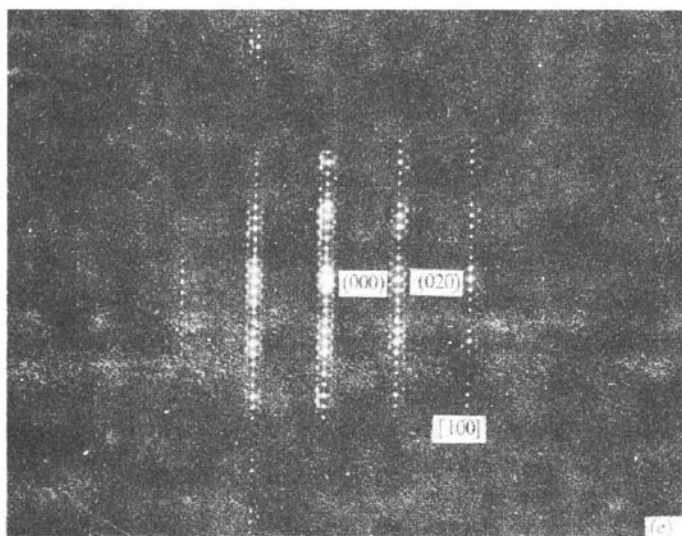
(e) C 态试样 N_2 中退火 1240 min

图 2 BPSCCO 2223 相试样经 650℃ 热处理后, 沿 [100] 方向入射的电子衍射图

将发生相应的变化, 这就为我们研究调制结构和 Pb 浓度、O 含量的关系提供了方便。

我们制得的炉冷富 Pb 试样中, 颗粒与颗粒之间以及颗粒内部阳离子分布均匀^[15-17], 因此炉冷试样的电子衍射图上, 仅出现 Pb 型调制的衍射花样。650℃ O_2 中等温退火时, 2223 相中 Pb 离子失稳向体外扩散, 颗粒内部形成了浓度梯度, 导致 Pb 离子分布不均, 在富 Pb 区, 表现为 Pb 型调制, 而在贫 Pb 区, 则表现为 Bi 型调制, 两种调制斑点互相叠加, 从而形成了图 2(b) 所示的混合型调制结构。退火时间越长, 颗粒内平均 Pb 浓度越少, 富 Pb 区越小, Pb 型调制的衍射斑点越弱。 O_2 中退火 10000 min 后, 颗粒内剩余的 Pb 含量约为原来的 20%, 即相当于每单位 2223 相原胞中剩下的 Pb 离子约为 0.08^[17]。从而 Pb 型调制结构消失, 试样中只看到 Bi 型调制的衍射斑点(图 2(c))。

含有类 Ca_2PbO_4 杂相的试样, 在流动 N_2 中等温退火, 类 Ca_2PbO_4 杂相分解, Pb 离子通过扩散重新回到 2223 相体内, BPSCCO 2223 相颗粒内的平均 Pb 含量越来越高, 于是调制结构又由纯 Bi 型向 Bi, Pb 混合型过渡。退火时间越长, 富 Pb 区越多, Pb 型调制的卫星斑点越强。变化过程如图 2(d) 和 (e) 所示。此时如将试样在 855℃ 空气中退火 24 h, Pb 离子将全部回到 2223 母相, 调制结构也将由 Bi, Pb 混合型转变为 Pb 型, 这已被 Kusano 等的实验所证实^[18]。以上是一个可逆过程: 650℃ O_2 中退火, BPSCCO 的调制结构由纯

4 讨 论

在制备纯 2223 相的过程中, Pb 部分取代 Bi 可以提高 2223 相的稳定性, 促进 2223 相的形成。然而有趣的是, 在高温氧化条件下, Pb^{2+} 离子将失稳析出体外, Pb^{2+} 氧化为 Pb^{4+} , 形成类 Ca_2PbO_4 杂相; 在高温低氧压下, 类 Ca_2PbO_4 杂相分解, Pb^{4+} 还原为 Pb^{2+} , 回到 2223 母相。有关类 Ca_2PbO_4 杂相的形成和分解过程, 我们已在以前的文章中详细讨论过^[15-17]。随着 Pb 离子的运动, 试样调制结构也

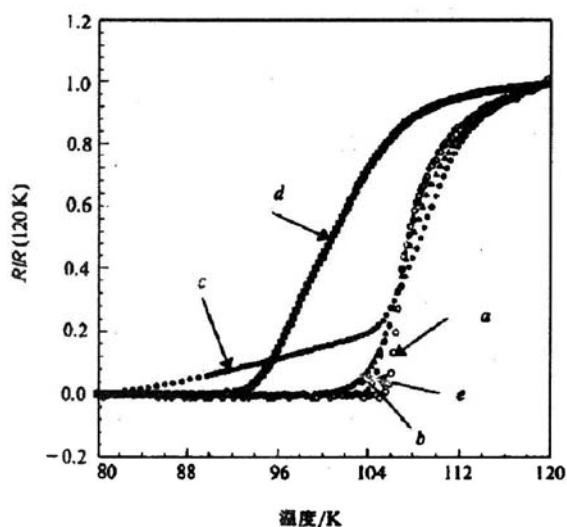


图 3 650℃ 热处理后, BPSCCO 2223 相电阻率-温度曲线
曲线 a 为空气炉冷; 曲线 b 为 O_2 中退火 2580 min; 曲线 c 为 O_2 中退火 10000 多分钟; 曲线 d 为 C 态试样 N_2 中退火 840 min; 曲线 e 为 C 态试样 N_2 中退火 1240 min

Pb 型, 经由 Bi, Pb 混合型, 最后变为纯 Bi 型; 而在高温流动 N_2 中等温退火, 其调制结构又由纯 Bi 型, Pb 混合型, 最终将恢复到纯 Pb 型.

类 Ca_2PbO_4 杂相形成过程中, BPSCCO 中 Pb 离子不断地析出体外, Pb 离子留下的空位将被其它金属离子特别是 Bi 离子所替代^[16], 这样, 元素间的相互替代非常普遍, 沿 c 方向的堆垛层错也不可避免. 图 2(b)和(c)中衍射斑点 c^* 方向伸长正是 c 方向的堆垛层错引起的^[9].

类 Ca_2PbO_4 杂相形成和分解时, 伴随着 Pb 离子的运动, BPSCCO 2223 相微结构必将发生相应的调整^[15], 从而存在各种中间状态, 图 2(d)中衍射斑点倾斜及图 2(b)和(e)中椭圆形卫星圆都是中间状态的产物.

值得指出的是, 在图 2(b), (d)和(e)中, 局部地区可以看到, 在 Bi 型调制斑点的两侧出现了 Pb 型调制的卫星斑点, 反之亦然. 这是二次衍射的结果, 是由 Pb 离子空间分布不均引起的.

Zandbergen 用 Bi-O 层中多余氧链模型说明调制结构的成因^[9, 19], 并解释了强电子束辐照后, Pb 型调制变为 Bi 型调制的实验现象. 他认为 Bi 型调制和 Pb 型调制分别对应于 Bi-O 层中两种不同的氧链排布. 强电子束照射后 Pb 型调制向 Bi 型调制的转化是由于 Bi-O 层中多余氧发生了迁离和重布. 尽管氧链模型在某些方面取得了一定的成功, 然而, Zandbergen 实验中的另外一些现象却不能用氧链模型很好地解释^[9]. 首先, 低氧分压下加热, 富氧试样脱氧^[20, 21], 现普遍认为, 失去的氧来自 Bi-O 层, 既然 Bi 系超导体的调制结构来自 Bi-O 层中的多余氧, 那么试样失氧后调制结构必将发生变化. 可是 Zandbergen 发现, 在电子显微镜高真空条件下原位加热试样, 直到试样分解, 调制结构并没有发生明显的改变; 其次, 根据调制结构氧链模型, 形成纯 Bi 型调制所需的 O 含量远比纯 Pb 型调制高, 氧链排列周期短, 既然强电子束能使 Pb 型调制变成 Bi 型调制, 则在相同条件下, Bi 型调制也能变成 Pb 型调制, 但相反的转变至今未见报道; 最后, 强电子束照射试样, Bi-O 层中 O 原子发生了重布, Pb 型调制变成了 Bi 型调制, 那么, 经过适当的热处理, Bi 型调制应恢复到 Pb 型调制, 但可逆过程也未见发生. 所以我们认为, 调制结构一经形成, 就比较稳定, 热处理过程中并不随 O 含量而变化, 强电子束照射后, 试样中 Pb 型调制转化为 Bi 型调制, 很可能是由于 PbO 的挥发引起的^[22, 23], 这是一个不可逆过程, 与观察到的实验现象一致. 至于混合型调制结构, Zandbergen 认为, 在试样的同一区域, 两种不同排列的氧链共存, 它们相互作用, 于是在电子衍射图上, 便出现了波矢为 $q_1 + q_2$ 和 $q_1 - q_2$ 的衍射斑点, 并使两种调制的波长之比 λ_1/λ_2 接近 1/2 或 2/3. 而我们的结果表明, 调制波矢为 $q_1 + q_2$ 和 $q_1 - q_2$ 的衍射斑点, 是一种二级衍射效应. 从表 1 可以看出, 两种调制的波长之比与它们衍射斑点的相对强度无关.

最后分析 Chen^[7]所观察到的实验现象. 在 Chen 的实验中, 500 °C 流动 O_2 和 N_2 中退火的试样中, 调制结构发生的变化, 可能是试样中 Pb 离子分布不均引起的, 这可以从试样的复数交流磁化率的实部和虚部看出来, 作者在该文中也多次提到了这一点. 为了验证 Chen 的实验, 我们将 BPSCCO 2223 相试样在 500 °C 流动 O_2 和 N_2 中反复退火, 试样中调制结构并没有发生明显的变化. 750 °C 流动 N_2 中退火 24 h, 2223 相很可能已被破坏^[23], 所以观察不到调制结构.

5 小 结

1. BPSCCO 2223 相试样在高温高压条件下退火, 调制结构由纯 Pb 型过渡到 Bi, Pb 混合型, 最后变为纯 Bi 型; 在高温低氧压条件下退火, 调制结构又由纯 Bi 型, 转化为混合型, 最后将重新变为纯 Pb 型, 整个变化过程基本可逆。

2. BPSCCO 试样中, 贫 Pb 区出现纯 Bi 型调制结构, 富 Pb 区出现纯 Pb 型调制结构, Pb 离子分布不均, 导致混合型调制结构。

3. 用热处理方法改变 O 含量不能改变试样的调制结构, 调制结构的变化与 Pb 离子运动密切相关, 调制结构的稳定性取决于 BPSCCO 中 Pb 离子的稳定性。

4. BPSCCO 2223 相超导体起始临界转变温度 T_{con} 与调制结构无关。至于纯 Pb 型和纯 Bi 型调制结构的本质, 现在还不太清楚, 还需要更深入的探索和研究。进一步的工作正在进行。

- [1] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L361.
- [2] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, G. van Tendeloo, J. van Landugt and S. Amelinckx, *Solid State Commun.*, **66**(1988), 397.
- [3] T. M. Shaw, S. A. Shivashankar, S. J. Laplaca, J. J. Guonn, T. R. Mogueire, R. A. Roy, K. H. Kelleber and D. S. Yee, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 9856.
- [4] S. Ikeda, K. Aota, T. Hatano and K. Ogawa, *Jpn. J. Phys.*, **27**(1988), L2040.
- [5] R. Ramesh, G. van Tendeloo, G. Thomas, S. M. Green and H. L. Luo, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 2220.
- [6] N. Fukushima, H. Niu, S. Nakamura, S. Takeno, M. Hayashi and K. Ando, *Physica*, **C159**(1989), 717.
- [7] Chen Xianhui, Qian Yitai, Chen Zuyao, Lin Chun, Yang Li, Mao Ziqiang and Zhang Yuheng, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 9181.
- [8] X. C. Wu, T. S. Shi, Z. Z. Sheng and T. G. Chen, *Physica*, **C203**(1992), 426.
- [9] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, A. Smit and G. van Tendeloo, *Physica*, **C168**(1990), 426.
- [10] H. G. Von Schnering, L. Waltz, M. Schwartz, W. Becker, T. Popp, B. Hettich, P. Muller and G. Kampf, *Angew. Chem.*, **100**(1988), 604.
- [11] Y. Gao, P. Lee, P. Coppens, M. A. Subramanian and A. W. Sleight, *Science*, **1**(1988), 954.
- [12] Y. L. Page, W. R. Mckinnon, J. M. Tarascon and P. Bardoux, *Phys. Rev.*, **B40**(1988), 6810.
- [13] C. H. Chen, D. J. Werder, G. P. Espinosa and A. S. Cooper, *Phys. Rev.*, **B39**(1988), 4686.
- [14] O. Eibl, *Physica*, **C168**(1990), 215.
- [15] X. M. Xie, L. W. Zhang and T. G. Chen, *Physica*, **C206**(1993), 251.
- [16] 张留琬、蔡培新、陈廷国, 物理学报, **44**(1995), 1148.
- [17] 张留琬、陈廷国、谢晓明、吴小初、施天生、李香庭、高建华、孙荆, 金属学报, **31**(1995), A277.
- [18] Y. Kusano, T. Nanba, J. Takada, T. Egi, Y. Ikeda and M. Takano, *Physica*, **C219**(1994), 366.
- [19] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, F. C. Mijlhoff, G. van Tendeloo and S. Amelinckx, *Physica*, **C156**(1988), 325.
- [20] Chen Tingguo, Shen Zhongzhe, Xie Xiaoming and Chen Yuan, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **2**(1993), 678.
- [21] C. J. Zhou, T. W. Li and T. G. Chen, *Physica*, **C179**(1991), 369.
- [22] S. Ikeda, H. Hayakawa, D. R. Dietderich, K. Ogawa and K. Nakamura, Proc. of the *11th Intern. Confer. for Electron Microscopy* (San Francisco Press, Inc., 1990), p. 62.
- [23] R. Masini, L. Dimesso, A. Migliori, M. G. Francesconi and G. Calestani, *Physica*, **C223**(1994), 189.

REVERSIBLE CHANGE OF THE MODULATED STRUCTURE IN Pb-DOPED Bi-BASED HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS

ZHANG LIU-WAN CHEN TING-GUO WU XIAO-CHU SHI TIAN-SHENG

(*Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050*)

(Received 7 October 1994)

ABSTRACT

Upon annealing $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ compound at 650 °C in flowing oxygen the modulated structure was changed from the Pb-type via the mixed type to the Bi-type. While the specimen was subjected to sequent annealing in flowing nitrogen at 650 °C, the modulated structure was changed back from the pure Bi-type via the mixed type to the pure Pb-type. The process was almost reversible. The change in the modulated structure was closely related to the motion of Pb ions. And the inhomogeneity of the Pb ion distribution led to the mixed modulated structure.

PACC: 7470; 7490