

在 H_2 气氛中 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 的热 处理效应

方明虎 张宣加 许祝安 沈敏 张其瑞 吴煜明¹⁾ 王启东¹⁾ 唐小明²⁾

浙江大学物理系, 杭州 310027

1991年9月28日收到

对高品质单相多晶 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 样品作真空或 H_2 气氛中不同温度下的热处理。由 X 射线结构分析, 其正常态和超导态性质(特别是载流子浓度)的系统测量结果表明: $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 样品在 H_2 气氛中热处理, 其氧的释放可分为两个阶段: 一是 Bi-O 层之间的过量氧原子的逸出, 降低系统的载流子浓度, 从而调节 T_c ; 二是 CuO_2 面内氧原子的迁移, 产生氧空位, 使 CuO_2 面内 Cu^{2+} 的短程二维反铁磁(2D-AFM)有序背景遭到破坏。可以认为: 以往文献中报道的 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 超导体的吸氢效应导致 T_c 的变化, 很可能主要的并不是氢原子的电子掺杂行为, 而是与吸氢过程中氧含量的变化相联系。

PACC: 7410, 7130; 6170T

一、引 言

最近, 就高温超导体的超导机制研究而言, 其 CuO_2 平面内的空穴浓度 P^+ 与 T_c 之间的关系已受到人们的普遍关注。例如已通过光电子能谱(XPS, UPS) Hall 效应, 以及 μSR 等测量, 对各类高 T_c 超导体的载流子特性进行了广泛的研究^[1-4]。发现在 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ^[5,6], $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ^[7] 和 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ ^[8,9] 三个体系中, T_c 和 P^+ 之间呈现相类似的非单调关系, 对应于最高的 T_c 值, 存在一最佳的空穴浓度。该实验结果有力地支持了磁相互作用超导机制^[8,9]。同时, 改变高 T_c 氧化物超导体中的氧含量, 可以有效地调节样品的空穴浓度, 从而可以直接研究氧含量对其超导电性的影响。

对于 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 体系, 可调节的氧原子有两类: 一类是夹在两 BiO_2 层之间的过量氧原子^[10]; 另一类则是 CuO_2 平面内的氧原子。事实表明: 通过在真空或 H_2 气氛中, 不同温度下的热处理, 可以分别有效地调节这两类氧原子的数目。Takabatake 等人^[11]将 Bi 系 2212 相样品置于 H_2 气氛中进行热处理, 得到 T_c 与吸氢量 x 的非单调关系, 他们认为氢原子在这里是一种电子掺杂效应。但是, 在热处理过程中, 样品的氧含量可能也会发生变化, 从而调节 T_c 。为了区分这两种调节 T_c 的起源, 进行 H_2 气氛和真空中热处理的对比实验, 将是十分必要的。

1) 浙江大学材料科学与工程系

2) 浙江大学分析测试中心。

本文通过对高品质单相多晶 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 样品作真空或 H_2 气氛中不同温度下的热处理。由 X 射线结构分析, 其正常态和超导态性质(特别是载流子浓度)的系统测量结果表明: $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 样品在 H_2 气氛中热处理, 其氧的释放可分为二个阶段: 一是 BiO_2 层之间过量氧原子的逸出, 降低系统的载流子浓度, 从而调节 T_c ; 二是 CuO_2 平面内氧原子的迁移, 产生氧空位, 使 CuO_2 平面内 Cu^{2+} 的短程 2D-AFM 有序的背景遭到破坏。作者认为: 以往文献中报道的 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 超导体的吸氢效应即实际上的 T_c 变化, 很可能主要的并不是 H 原子的电子掺杂行为, 而是与吸氢过量中氧含量的变化相联系。

二、实验方法

采用一般的固态反应法制备高品质的 Bi 系 2212 单相样品。首先将高纯度的 Bi_2O_3 , $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO 按化学计量比配料, 充分混合研磨, 在 $830^\circ C$ 空气中预烧 20h; 将预烧料研磨, 压成圆片, 在 $860^\circ C$ 空气中烧结 12h, 再在空气中淬火到室温。X 射线粉末衍射实验证实样品确属 Bi 系 2212 单相, 无杂相峰。

将结构和 T_c 完全相同的 Bi 系 2212 单相样品分为两类, 一类在 3×10^{-2} Torr 的真空中, 另一类在 10^{-1} Torr 的 H_2 气氛中, 进行不同温度 T_a 的热处理, 热处理时间为 5h, 再在空气中从 T_a 淬火到室温, 同时对热处理后样品进行 X 射线结构分析。

样品的电阻率、交流磁化率分别采用常规的四引线法和互感法测量。Hall 系数的测量是在 2T 的磁场中, 105K 下进行的, 由 $n_H = 1/R_H e$ 计算样品的载流子浓度, 利用原胞体积 ($3.813 \text{ \AA} \times 3.813 \text{ \AA} \times 30.67 \text{ \AA}$) 求得 CuO_2 平面内的空穴浓度 $P^+ = n_H V_{cell} / 2$, 计算时考虑了样品的有效体积修正。

三、实验结果与讨论

图 1(a) 表示热处理前原始样品的 X 射线粉末衍射图, 样品确属 Bi 系 2212 单相。在真空中 $700^\circ C$ 下热处理样品的 X 射线衍射结果与图 1(a) 完全相同, 说明尽管高达 $700^\circ C$ 在真空中的热处理, 样品的晶体结构没有发生变化。图 1(b), (c), (d) 分别表示在 10^{-1} Torr 的 H_2 气氛中, 380 , 450 和 $550^\circ C$ 下热处理样品的 X 射线粉末衍射图。可以看出: $380^\circ C$ 下热处理样品仍为 Bi 系 2212 单相; $450^\circ C$ 下热处理样品中尽管有少量杂相, 但主要仍为 Bi 系 2212 相, 说明样品中已有少量晶粒被分解; $550^\circ C$ 下热处理样品中已完全不含 Bi 系 2212 相。

图 2 给出在 10^{-1} Torr 的 H_2 气氛中, 不同温度 ($160, 180, 220, 250, 300, 350, 380$ 和 $450^\circ C$) 下的热处理样品的电阻-温度关系曲线。可以看出, $380^\circ C$ 下热处理样品正常态的电阻-温度关系呈类半导体行为; $450^\circ C$ 下热处理样品在整个温区内呈半导体行为, $4.2K$ 以上不超导; $550^\circ C$ 下热处理样品为绝缘体; 其余所有样品的正常态电阻-温度关系都呈现金属行为。它们的超导转变温度 T_c (中点) 与热处理温度 T_a 的关系曲线如图 3 所示, 在 $380^\circ C$ 以下, T_c 随 T_a 的增加作非单调变化, 当 $T_a \approx 270^\circ C$ 时, T_c 值达到最

大值 96.5K; 当 $T_s \approx 370^\circ\text{C}$ 时, T_c 值发生急剧下降, 对于 380°C 下热处理样品 $T_c < 40\text{K}$, 但 X 射线结构分析证实该样品仍属 Bi 系 2212 单相; 对于 450°C 下热处理样品, 在

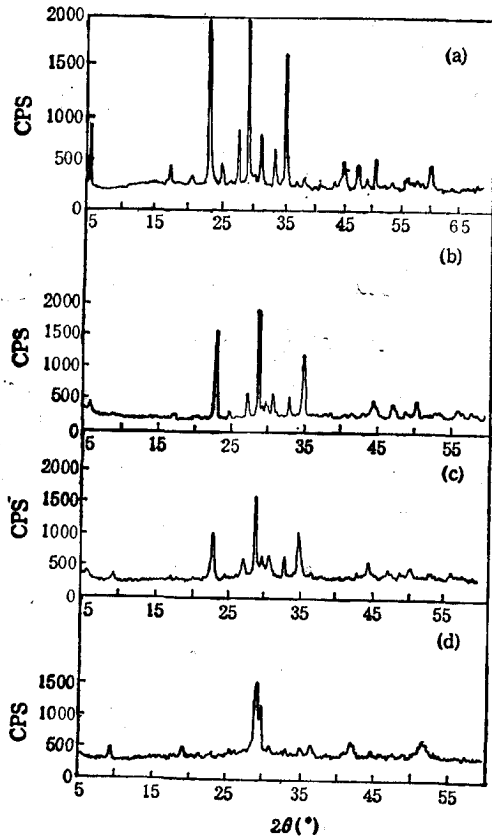


图 1 在 10^{-1} Torr H_2 气氛中不同温度下热处理样品及原始样品的 X 射线粉末衍射图
(a) 热处理前原始样品; (b) 380°C ;
(c) 450°C ; (d) 550°C

4.2K 以上呈半导体行为, 结构分析表明该样品中已有少量杂相。

图 4 给出在 3×10^{-2} Torr 的真空中不同温度 ($221, 247, 260, 307, 356, 412, 458, 512, 599$ 和 699°C) 下进行热处理样品及原始样品的电阻-温度关系曲线。可以看出, 所有样品的正常态电阻-温度关系均呈金属行为, 低真空中退火对 Bi 系 2212 相正常态导电行为影响很小; 所有样品的超导转变都很急剧, 转变宽度 ΔT_c 均为 3K 左右, 交流磁化率测量结果与上述一致, 说明 5h 退火后, 样品的超导电性是均匀的。

超导转变温度 T_c 与热处理温度 T_s 的关系曲线如图 5 (实线) 所示。当 $150^\circ\text{C} < T_s < 360^\circ\text{C}$ 时, T_c 值随 T_s 的增加呈现的非单调关系与在 H_2 气氛下热处理样品的

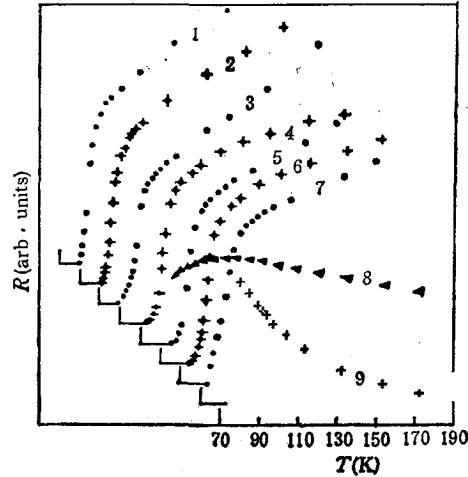


图 2 在 10^{-1} Torr H_2 气氛中不同温度下, 热处理样品及原始样品的电阻-温度关系曲线
1 为热处理前样品; 2 为 160°C ; 3 为 180°C ;
4 为 220°C ; 5 为 250°C ; 6 为 300°C ;
7 为 350°C ; 8 为 380°C ; 9 为 450°C

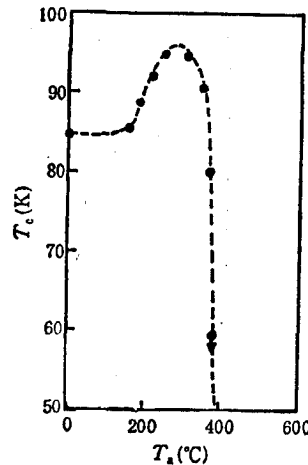


图 3 在 H_2 气氛中热处理样品的超导转变温度 T_c 与热处理温度 T_s 的关系曲线

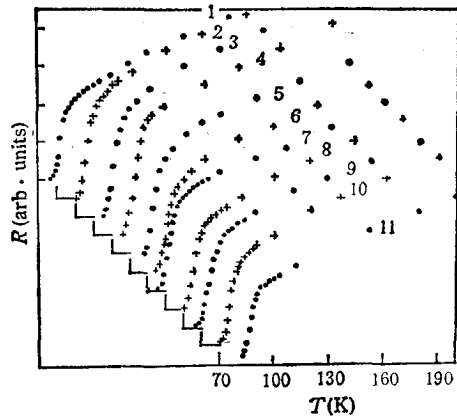


图 4 在 10^{-3} Torr 的真空中热处理样品及原始样品的电阻-温度关系曲线

1 为原始样品; 2 为 221°C; 3 为 247°C;
4 为 260°C 5 为 307°C; 6 为 356°C;
7 为 412°C; 8 为 458°C; 9 为 512°C;
10 为 599°C; 11 为 699°C

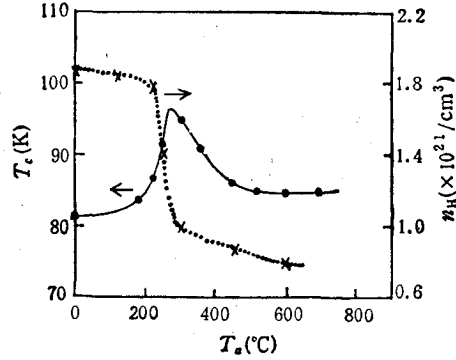


图 5 在真空中热处理样品的 T_c 与 T_a 的关系曲线 (实线); 其载流子浓度 n_H 与 T_a 的关系曲线 (虚线)

结果一致。当 $T_c < 150^\circ\text{C}$ 或 $450^\circ\text{C} < T_c < 700^\circ\text{C}$ 时, T_c 值几乎不随 T_a 的增高而变化。通过 Hall 系数的测量, 图 5 (虚线) 给出样品载流子浓度 n_H 与 T_a 的关系曲线。当 T_a 在 200—300°C 之间时, 载流子浓度发生急剧的下降, $T_c < 150^\circ\text{C}$ 和 $450^\circ\text{C} < T_c < 700^\circ\text{C}$ 时, 载流子浓度几乎不随 T_a 的增加而变化。其行为与 T_c 变化相对应, 说明真空中热处理样品的 T_c 变化是由于载流子浓度下降所引起。图 6 给出 T_c 与 CuO_2 平面内的空穴浓度 P^+ 的关系曲线, T_c 与 P^+ 呈现非单调关系, 对应最高 T_c (96.5K) 值, 存在一最佳的空穴浓度 0.27。Asona 等人^[10]用 X 射线和中子衍射实验证实: 在 Bi 系 2212 相样品中, 两 Bi-O 层之间存在过量的氧原子。可以认为: 采用常用的固态反应法制备的 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 单相样品, 由于过量氧原子的存在, 其中载流子过剩。将样品置于低真空中, 在适当温度下进行热处理, 其中的过量氧原子将会逸出, 样品的载流子浓度下降。在其它热处理条件不变的情况下, 热处理温度愈高, 逸出的氧原子数目愈多。从图 5 (虚线) 可以看出: 当样品置于 3×10^{-2} Torr 真空中, 在 200—300°C 下热处理时, 过量氧原子最易逸出, 载流子浓度下降最显著。当 $T_c \approx 270^\circ\text{C}$ 时, Bi-O 层之间的过量氧原子数目为一适当值, 载流子浓度达到最佳值, T_c 最高 (96.5 K); 当 $T_c < 150^\circ\text{C}$ 时, 过量氧原子动能太低, 不足以摆脱晶格的束缚而逸出晶格, 当 $T_c > 450^\circ\text{C}$, 所有过量氧原子均能逸出晶格, 尽管 T_c 增高, 但逸出的氧原子数

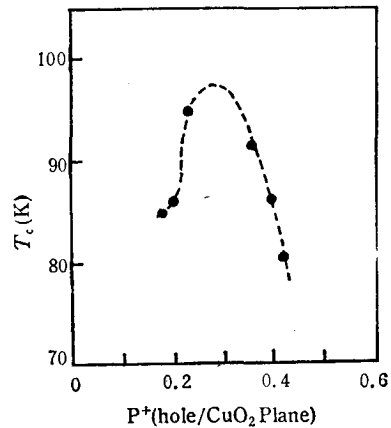


图 6 真空中热处理样品 T_c 与 CuO_2 平面内的空穴浓度 P^+ 的关系曲线

目不会再增加,载流子浓度在上述两种情况下都几乎不发生变化。与 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相类似,在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 体系中,超导电性由 CuO_2 平面内氧空位上的空穴浓度 P^+ 和 Cu^{2+} 的短程反铁磁有序共同决定^[9], T_c 和 P^+ 呈现非单调关系,如图 6 所示。

在 10^{-1} Torr 的 H_2 气氛中将样品进行不同温度的热处理,当 $T_c < 350^\circ\text{C}$ 时,与真空中热处理的效果相同,导致 Bi-O 层之间过量氧原子逸出,从而降低样品的载流子浓度,调节 T_c 。当 $T_c \geq 380^\circ\text{C}$ 时,由于 H_2 具有还原作用,导致 CuO_2 平面内氧原子的活化能增加,使得 CuO_2 平面内氧原子也能摆脱晶格的束缚而逸出晶格。当这种氧原子逸出的数目较小时,只是使 CuO_2 平面内产生氧空位。 Cu^{2+} 的短程 2D-AFM 有序背景遭到破坏,载流子浓度下降,样品正常态呈现半导体行为。Tanaka 等人^[11]用扫描隧道显微镜隧道谱证实 Bi-O 层为非金属层, CuO_2 层为金属层,样品的正常态导电行为主要由 CuO_2 平面的电子结构决定。这与上述结论是一致的。当热处理温度继续增高, CuO_2 平面内氧原子将会逸出更多,晶体结构遭破坏,样品出现杂相,直至样品分解。

综上所述,在 H_2 气氛中将 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 样品进行热处理,其氧原子的逸出分为两个阶段:在 350°C 以下,夹在 Bi-O 层之间的过量氧原子逸出,导致样品载流子浓度下降,从而调节 T_c ; 在 380°C 左右, CuO_2 平面内的氧原子将逸出, CuO_2 平面内电子结构遭破坏;样品正常态呈现半导体行为。

Takabatake 等人^[12]将 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 样品置于 0.9 bar 的 H_2 气氛中在 $200-230^\circ\text{C}$ 下进行热处理,研究吸氢效应。从上述结果可以看出:将样品置于真空或 H_2 气氛中,在 $200-300^\circ\text{C}$ 热处理,其中过量氧原子最易逸出,载流子浓度下降最显著。在他们的实验中,对 T_c 的影响可能主要是由于过量氧原子数目减少,载流子浓度下降所引起,并不是所谓的氢原子电子掺杂所致。他们的实验中的吸氢量是通过改变热处理时间来调节的,在一定的温度和压力下,热处理时间越长,“逸出的氧原子数目愈多。这与本文中,在一定的压力下,热处理时间不变,改变热处理温度所产生的效应是等价的。可以认为:研究 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 超导体的吸氢效应时,必须区分过量氧原子数目的变化对超导电性的影响和氢原子电子掺杂引起的超导电性变化两种效应。

- [1] G. S. Grader, P. K. Gallagher and A. T. Fiory, *Phys. Rev.*, **B38**(1989), 844.
- [2] Y. J. Uemura, G. M. Luck, B. J. Sternlieb, J. H. Brewer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 2317.
- [3] J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbanh and Youwen Xu, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 8893.
- [4] A. Bianconi, M. De Santis, A. Dicoio, A. M. Flank, A. Fontaine, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, A. Kontani and A. Marcelli, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7196.
- [5] J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzal, A. Bezinge, T. C. Huang and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 1127.
- [6] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Vota, S. Vchida and Y. Tokara, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 2254.
- [7] He Zhenhui, Xia Jiansheng, Wang Shunxi, Cao Liezhao, Chen Zuyao, Fang Minghu, Xu Zhuan, Zhang Qirui, *Chinese Phys. Lett.*, **8**(1989), 259.
- [8] T. Fukase, Y. Koike, T. Goto, T. Nomoto, Y. Twabuchi and T. Hanaguri, *Research Report on Mechanism of Superconductivity*, Japan, March, (1990), p. 108.
- [9] Fang Minghu, Wei Hongbin, Xu Zhuan, Zhang Xuanjia, Zhang Qirui, Sha Jian, Zhao Zhanchun, Cao Liezhao, *Physica C*, (Submitted)
- [10] H. Asona, *Research Report on Mechanism of Superconductivity*, Japan, March, (1990), p. 87.
- [11] M. Tanaka, S. Yamazaki, M. Fujinami, T. Takashi, H. Katayama-Yoshida, W. Mizutani, K. Kajimura

- and M. Ono, *J. Vac. Sci. and Techn.*, A8(1) (1990), 475.
[12] T. Takabatake, W. Ye, S. Orimo, T. Tamegai, H. Fujii, *Physica C*, 162—164(1989), 65.

EFFECT OF HEAT TREATMENT IN H_2 ATMOSPHERE ON $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$

FANG MING-HU ZHANG XUAN-JIA XU ZHU-AN SHEN MIN ZHANG QI-RUI

WU YU-MING¹⁾ WANG QI-DONG¹⁾ TANG XIAO-MING²⁾

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

(Received 28 September 1991)

ABSTRACT

The X-ray powder diffraction, properties of normal state and superconducting state (especially carrier concentration) measurements were carried out for the high quality and single phase polycrystal $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ samples annealed in low vacuum or H_2 atmosphere at various temperatures. The results reveal that the oxygen atoms escape for $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ samples annealed in H_2 atmosphere is divided into two steps. First, the extra oxygen atoms residing between the Bi-O layers escape, and the carrier concentration of samples decreases, the superconducting transition temperature T_c of samples is modulated. Second, the oxygen atoms in the CuO_2 planes are removed, and the oxygen vacancies, which induce the short range 2D-AFM order of Cu^{2+} to decrease, emerge in the CuO_2 planes. We suggest that the variation of T_c led by hydrogen absorption in the $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ superconductor might be mainly brought on by the oxygen content variation in the course of absorbing hydrogen, rather than by the electron doping effect of hydrogen atoms.

PACC: 7410; 7130; 6170T

1) Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027.

2) Centre of Analysis and Measurement, Zhejiang University, Hangzhou 310027.