

铋系超导体反常晶格膨胀 X 射线衍射研究*

曹国辉 李 阳 王耘波 马如璋

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

赵 忠 贤

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

程 本 培 孔 捷

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230021)

摘 要

本文利用变温 X 射线衍射方法研究了室温至液氮温度区间铋系超导体晶格热膨胀与畸变特性。在从正常态向超导态转变过程中, 铋系 2223 相和 2212 相均在高温区和低温区发生反常热膨胀。发生在超导转变前的晶格反常热膨胀与 Mössbauer 谱和超声内耗测量得到晶格软化温度相对应, 这种结构上的反常行为是超导转变的前驱效应。

关键词 铋系氧化物超导体、晶格反常膨胀、X 射线衍射

Mössbauer 谱^[1]、X 射线衍射强度^[2]、内耗超声和正电子湮没^[3]研究表明, 铜氧化物超导体在几个温区存在结构的不稳定性, 特别是在高于超导转变温度附近出现的这种晶格不稳定性更引起人们的注意。深入了解在临界温度附近出现的结构反常的细节及机制, 对于了解与此相应的其他物理性质的反常, 如正电子寿命变化所反映的载流子浓度的变化等都是非常重要的, 同时也会有助于对高温超导电性起源提供信息。

1 实 验

首先利用分析纯的 Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 和 CuO 粉末, 通过固相反应得到铋系高温相样品 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ ^[4] 和铋系低温相样品 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ 。铋系 2212 相的制备工艺是首先在 810°C 初烧 24h, 然后再研磨成型, 并在 830°C 终烧 48h, 最后在液氮中淬火冷却。样品的交流磁化率和电阻率分别由交流互感电桥和四引线方法测量。从室温至液氮区间的变温 X 射线衍射数据, 由 Philips PW 1700 X 射线衍射仪测量; CuK_α 辐射, 利用 Si 内标作为标准校正。铂电阻温控仪的控温误差 $\leq \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

对 2223 和 2212 样品的交流磁化率和电阻率测量及室温下 X 射线衍射实验结果表明,

1991-06-01 收稿, 1992-08-25 收修改稿。

* 国家超导中心和超导开放实验室资助项目。

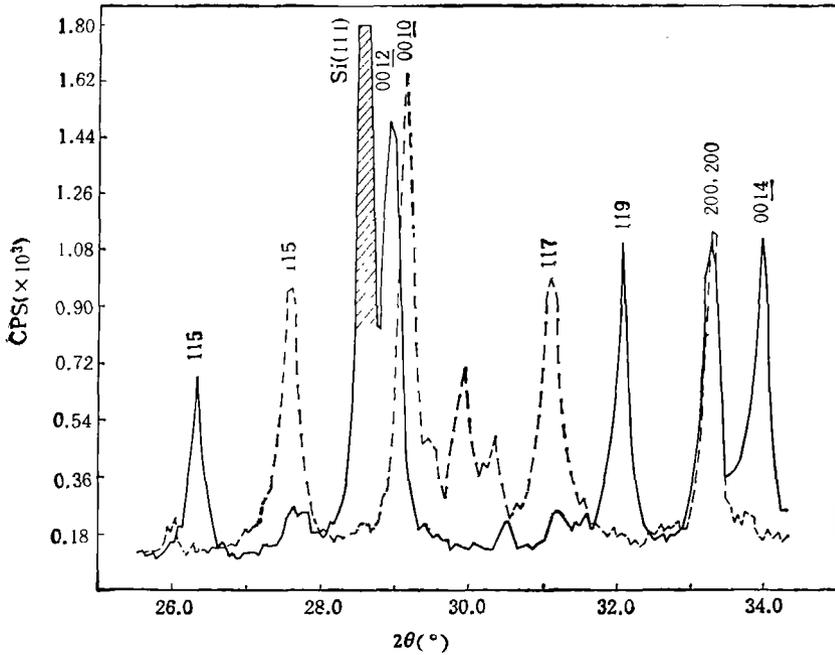


图 1 2223 相 + Si 及 2212 相 X 射线衍射谱
——为 2223 相, -----为 2212 相

2223 相及 2212 相样品的单相性较好,零电阻温度分别为 106 K 和 85 K。图 1 所示为室温下 2223 相 + Si 样品和 2212 相样品的 X 射线衍射谱。两相均为四方相。在室温下 2223 相晶格参数为 $a = 0.5413 \text{ nm}$ 和 $c = 3.7103 \text{ nm}$; 而 2212 相晶格参数为 $a = 0.5413 \text{ nm}$ 和 $c = 3.0807 \text{ nm}$ 。

2.1 2223 相超导转变前的反常膨胀效应

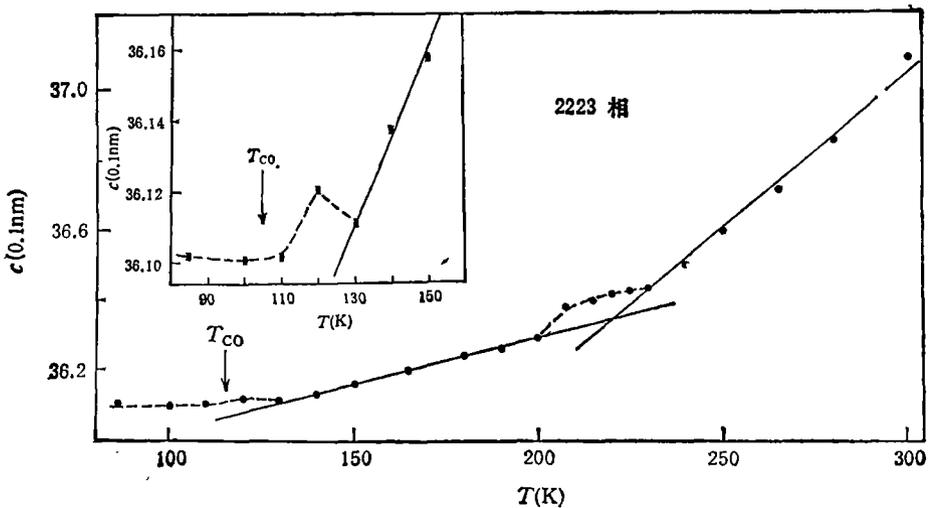


图 2 2223 相晶格参数 c 随温度变化曲线

室温至液氮温度区间内不同温度下的X射线衍射谱表明, 2223相没有明显的结构相变, 但是在120 K和200 K附近晶格参数 a 和 c 出现了明显的反常变化。图2记录了通过精确测定2223相(0012)晶面面间距得到的 c 轴随温度下降而变化的情形。这里已考虑了Si内标的热膨胀效应, 并根据Si的热膨胀行为^[9], 校正2223相和2212相在不同温度下的点阵参数测量值。实验中选定了Si(111)峰作为内标, 给出了点阵参数随温度的相对变化。从图2中看到从室温开始2223相的 c 轴随温度降低而呈线性缩小, 估算其热膨胀系数为

$$(1/c)dc/dT = 2.4 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}.$$

但当温度降低至230—200 K时, c 轴的变化明显地偏离线性行为, 热膨胀系数明显变小即晶格出现了反常热膨胀效应。当温度降低至200 K以下时, 晶格随温度降低再次呈线性缩小趋势, 此时热膨胀系数为 $(1/c)dc/dT = 8.6 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 。当温度继续降低至超导转变($T_{co} = 105 \text{K}$)前的130 K附近, c 轴变化再次打破线性热膨胀规律, 出现反常晶格膨胀现象, 这种反常膨胀在120 K时达到最大值。以上两个温度区间上出现的反常晶格膨胀正好与Mössbauer谱和X射线衍射强度实验得到的晶格软化温区相对应^[1,2], 即晶格反常膨胀与晶格软化同时存在。可见, 在此两个温度区间上晶格软化伴随着参与X射线衍射的(0012)晶面上的原子的亚晶格位移。由于晶格反常膨胀与晶格软化同时发生, 且与之相联系的结构晶格不稳定性本身就表现为强的电子-离子相互作用, 由此看到超导转变前的晶格畸变引起了离子间相互作用力以及相互位置的调整。从这种观点出发, 反常的结构变化(晶格软化和晶格膨胀)可被认为是超导转变前的前驱效应。

通过精确测量2223相(200)峰随温度变化的行为, 而得到 a 轴随温度变化的情形, 如图3所示。由此可见在120 K和200 K两个温度区间上 a 轴也出现了类似的反常膨胀现象。因此2223相超导转变前的晶格反常行为是三维的。

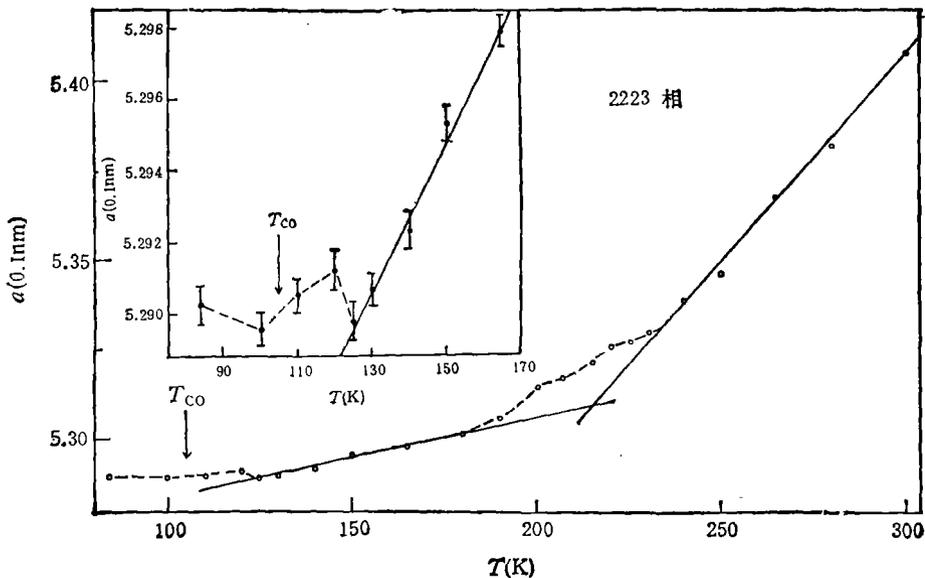
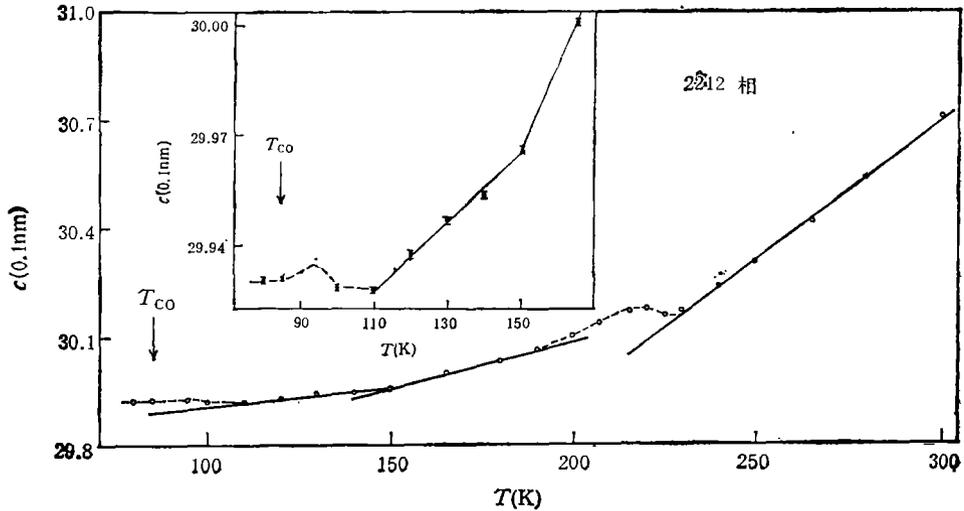


图3 2223相晶格参数 a 随温度变化曲线

2.2 2212 相超导转变前的反常膨胀效应

由于铋系超导体成相的共生现象,不能完全排除 2212 相在上述 2223 样品中的存在. 而 2212 相是容易获得单相的,因此分析 2212 相的反常也有助于对 2223 相晶格膨胀的确认. 变温 X 射线衍射谱表明,与 2223 相相类似的 2212 相在室温至液氮温度区间没有明显的结构相变. 图 4 和图 5 展示了 2212 相 c 轴和 a 轴晶格参数随温度变化的情形,这是分别测定 2212



变化曲线

图 4 2212 相晶格参数 c 随温度变化曲线

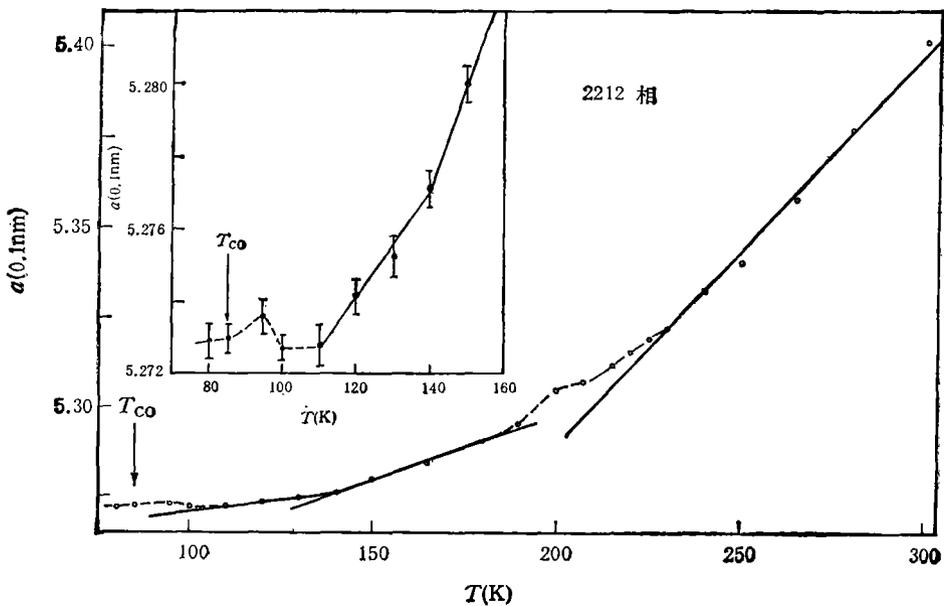


图 5 2212 相晶格参数 a 随温度变化曲线

相的(0010)峰和(200)峰得到的。从图4和5中看到,当温度降低至230 K时2212相开始出现与2223相相类似的反常行为,两者的反常发生在基本相同的高温区(230—200K)。而与2223相所不同的是2212相在温度降低至150 K即出现了反常膨胀的迹象,即热膨胀系数变小。这与2212相在150 K附近出现的内耗峰相对应^[3]。但当温度降低至110K时,2212相偏离了线性收缩规律,出现了明显的晶格反常膨胀现象,在 $T = 95\text{ K}$ 时,反常膨胀达到最大值。由此可见在其超导转变($T_{c0} = 85\text{ K}$)之前低于110 K区域出现的晶格反常膨胀是超导转变的前驱效应。

对照2223相和2212相的晶格反常变化,认为高温区和低温区的反常可能有不同的物理本质。有关铋系高温和低温晶格反常有不同的性质这一设想同时得到了诸如 Mössbauer 谱和X射线衍射强度实验的印证^[1,2]。2212相和2223相在相同的高温区上出现反常;而低温区上的反常温度却不相同,但都基本遵从晶格反常膨胀温度 $T_a = T_{c0} + \sim 20\text{ K}$ 的规律,这与内耗和超声实验结果是一致的。因此认为较低温度区间上的反常与超导转变有更为密切的联系。仔细的正电子湮没实验将会更直接地给出载流子浓度变化的信息。另一方面不同的超导转变温度但有相同的高温反常温度,因而发生在230—200 K区间的反常可能与超导转变并无很直接的关系。

参 考 文 献

- [1] Li Yang, Kong Jie, Chen Xia, *Chinese Phys. Lett.*, 1991, 8(10) (suppl.): 250.
- [2] Li Yang, Cao Guohui, Ma Ruzhang *et al.*, *Solid State Comm.*, 1991, 79: 491.
- [3] Wang Yening, Wu Jin, Zhu Jinsong *et al.*, *Progress in High Temperature Superconductivity*, 1988, 22: 426.
- [4] Ma Ruzhang, Li Yang, Cao Guohui, *Solid State Comm.*, 1990, 72: 53.
- [5] Touloukian, Y. S., Kirby, R. K., Taylor, R. E. *et al.*, "Thermal Expansion" *Nonmetallic Solids, Thermal-Physical Properties of Matter*, Vol. 13. Plenum Publishing Corporation, New York, 1977, 154.