

# $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 系超导—绝缘 转变中的结构效应

宋澄宇 温树林

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

车广灿\* 赵忠贤

(中国科学院物理研究所, 国家超导实验室, 北京 100080)

**摘要** 研究了  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  (BSCYCO) 体系中 Y 替代 Ca 后材料从超导体向绝缘体的转变过程. 研究结果表明, 在替代量  $x=0.4$  附近发生的从四方到正交的结构转变是 BSCYCO 超导性消失的直接原因, 并发现结构参数  $c/0.5(a+b)$  的变化与材料的超导—绝缘—反铁磁这一性能的转变过程有较明显的对应关系.

**关键词**  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  元素替代 结构相变 超导—绝缘转变

在高温超导氧化物发现不久, 人们很快发现  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  体系<sup>[1, 2]</sup> 和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  体系<sup>[3, 4]</sup> 的相图具有一个共同的特征, 即高温超导相都存在一个相应的反铁磁绝缘相. 许多科学家认为, 氧化物的高温超导电性与反铁磁性紧密相关, 是了解氧化物高温超导机理的重要线索. 在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中, 人们相信也存在着这一相应的反铁磁相. Fukushima 等人<sup>[5]</sup> 首次发现具有 2212 结构的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$  是一个反铁磁化合物, 此后较系统地研究了  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  (BSCYCO) 体系<sup>[6~9]</sup>, 发现该体系在  $x=0.5$  处存在一个从超导体到反铁磁绝缘体的转变 (SC-AFM 转变). Groen 等人<sup>[9, 10]</sup> 认为, 这一转变是由元素替代所引起的载流子浓度下降所决定的, 并给出了一个发生超导的最佳载流子浓度, 为每 Cu 原子上 0.2 个空穴载流子. 但是在这一从超导体向绝缘体转变过程中, 材料结构发生的变化与其性能的内在联系, 尚待进一步研究. 因此, 本文把讨论的重点放在结构变化与掺杂浓度的关系上. 我们应用 X-衍射分析和透射电子显微镜结合能谱分析等手段研究了 BSCYCO 体系中 SC-AFM 的转变过程及其相应的结构变化.

## 1 样品制备与实验条件

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  样品按  $x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.65, 0.85, 1.00$  共 9 个不同替代量配比, 在  $800^\circ\text{C}$  合成预烧 24 h, 取出后研细压成  $\varnothing 13.20\text{ mm}$  的片状样品, 在  $845\sim 855^\circ\text{C}$  烧结 48 h, 慢冷至室温.

1995-12-30 收稿

\* 联系人

烧结后的样品使用  $\text{CuK}\alpha$  射线进行 X-衍射分析. 超导临界温度  $T_c$  的确定采用标准的四极电阻法和交流磁化率测量. 显微结构的分析使用 JEM-200CX 电子显微镜. 样品氧含量测定采用通用的碘滴定法.

## 2 结构分析

图 1 为 BSCYCO 晶胞的原子排布模型, 它具有 2212 型层状结构, 其中 Ca 原子层处于两个  $\text{CuO}_2$  原子层中间. Y 原子能够全程 ( $x=0 \sim 1$ ) 替代 Ca 原子而形成连续固溶体.

对于不同替代量样品进行 X-衍射分析表明, 所有样品都具有较纯的 2212 相, 在衍射谱上基本观察不到杂相存在. 计算所得的结构参数与替代量的关系如图 2 所示.

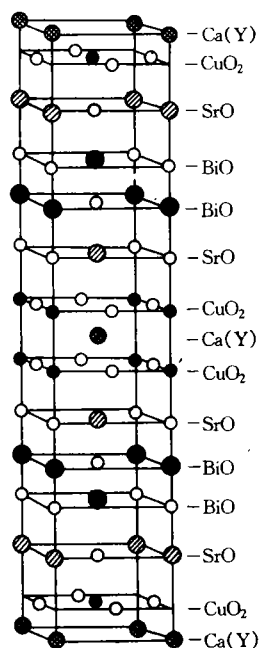


图 1 Bi-2212 结构示意图

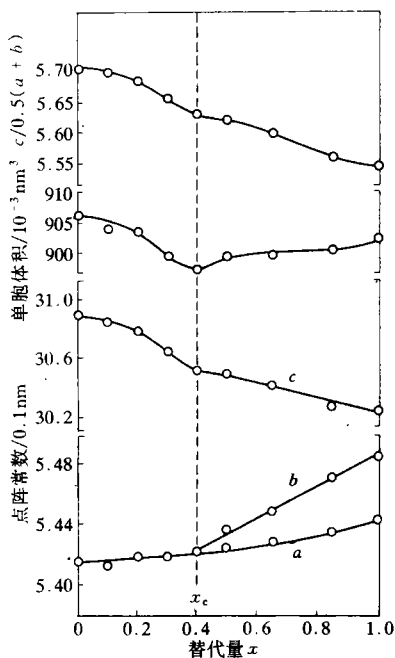


图 2 BSCYCO 体系晶胞参数与替代量的关系

在  $x=0.0$  点, Bi-2212 相为四方结构,  $a=b=0.542 \text{ nm}$ ,  $c=3.089 \text{ nm}$ . 随着 Y 对 Ca 的替代量的增加, 晶胞的  $c$  轴下降, 同时  $a$ ,  $b$  轴呈上升趋势. 在  $x=0.4$  点, 结构发生一个从四方到正交的转变,  $c$  轴在此点附近有较明显的下降, 同时  $a$ ,  $b$  轴有显著的上升. 晶胞体积在此点附近有明显的变化, 并在  $x=0.4$  时达到最小值.

图 3 示出 BSCYCO 体系的氧含量和在烧结前后样品直径的变化. 图 3 中  $R_0$  和  $R$  分别表示烧结前后样品的直径. 图 3 的结果也暗示着在  $x=0.4$  附近存在着相变的发生.

结构参数随替代量增加所表现出来的变化规律, 可应用结晶化学<sup>[1]</sup>的观点来得到解释.

在 Bi-2212 结构中 (图 1), Ca 位的氧配位数为 8, 根据结晶化学的观点, 这一配位结构的正、负离子半径应满足如下的关系:

$$r_{\text{ion}^+}/r_{\text{ion}^-} > 0.732$$

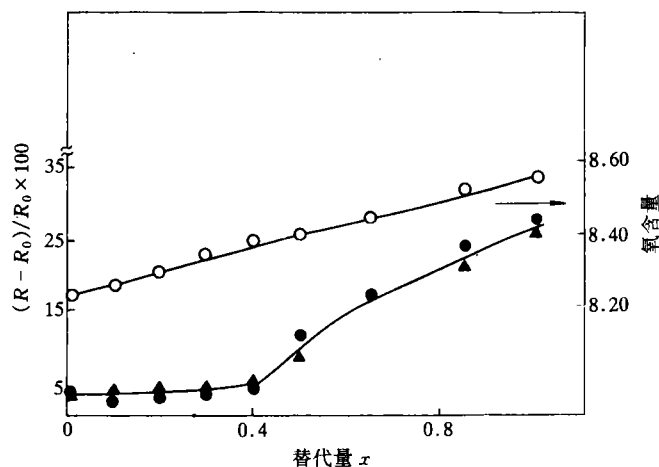


图3 BSCYCO 体系中的氧含量和在烧结前后样品直径的变化

● — 850°C × 48 h, ▲ — 880°C × 48 h

把  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  的离子半径<sup>[12]</sup> 代入上式, 我们发现:

$$r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 1.12/1.40 > 0.732,$$

$$r_{\text{Y}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 1.01/1.40 < 0.732.$$

显然, Y 原子进入 Ca 位所形成的配位结构是不稳定的, 它将引起替代原子周围的局部晶格发生扭曲. 由于  $\text{Y}^{3+}$  具有较小的离子半径, 替代后的  $\text{CuO}_2\text{-Ca(Y)-CuO}_2$  结构单元的高度下降, 导致  $c$  轴降低. 当 Y 替代量增加到一定程度 ( $x=0.4$ ),  $\text{CuO}_2$  平面发生明显的扭曲, 在  $b$  轴方向有较大的延展, 结构发生从四方到正交的转变, 使晶格具有更低的能量. 晶胞体积在  $x=0.4$  点上达到最小值, 说明在此点上具有相对稳定的结构.

### 3 样品的超导电性与结构的关系

#### 3.1 超导转变温度 $T_c$

BSCYCO 体系超导转变温度与替代量  $x$  的关系如图 4 所示. 当  $x < 0.4$  时,  $T_c$  基本保持在 82 K 左右, 在  $x=0.4$  附近,  $T_c$  有急剧下降. 当  $x > 0.5$  时材料已变为非超导体. 作为参数, 由 Nishida 等<sup>[13]</sup> 给出的  $x > 0.65$  样品的反铁磁转变温度 (Neél 温度)  $T_N$  也同时标在图 4 中.

与 Groen 的结果<sup>[9]</sup> 相比, 本工作给出的相图显示出在  $x=0.4$  附近  $T_c$  下降更陡. 我们认为该成分应为样品有无超导电性的临界成分. 在  $x=0.5$  处仍具有的较低  $T_c$  的超导电性可能与样品的非单相性有关. 这一点被下面的样品显微结构分析的结果所证实.

#### 3.2 显微结构分析

结构调制是 Bi 系超导体的一个重要的显微结构特征. 根据 BSCYCO 晶粒的 [001] 轴电子衍射可确定结构沿  $b$  向的调制周期. Y 替代 Ca 后 Bi-2212 相的结构调制周期发生变化, 从  $4.8b$  下降到  $4.0b$ , 如图 5 所示. 观察表明, Y 部分替代 Ca 后, 同一样品的不同晶粒具有不同的调制周期, 在  $x=0.4$  附近最为明显, 在  $x=0.0$  和  $x=1.0$  处样品只有单一调制周期. EDAX 分析结果表明, 在  $x=0.4$  样品中, 不同晶粒的 Y 替代量有较大的差异, 分布范围在 0.2 ~ 0.6. 引起这种不均一性的原因, 可能由于在  $x=0.4$  附近的样品内即含有主相四方相, 也含有少量的正交相 (两者结构和点阵常数相近, 在粉末衍射图上不易分辨). 这种不均一性使得在  $x=0.4$

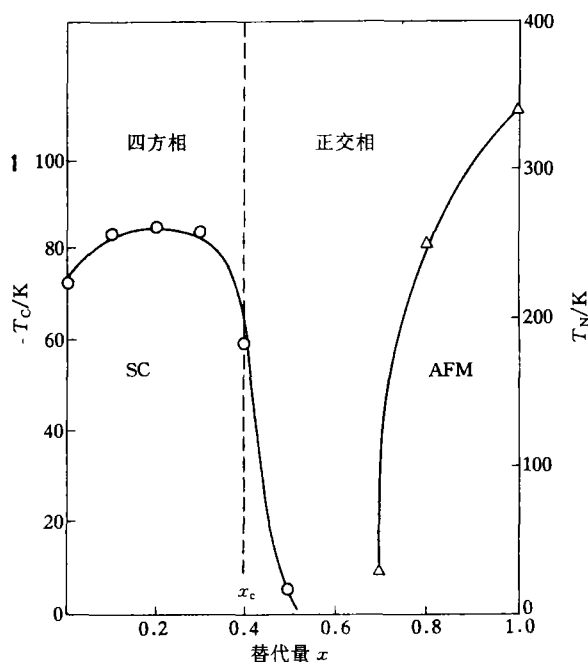
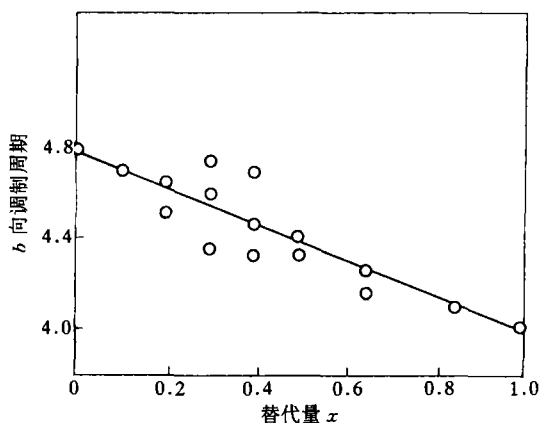
图4 BSCYCO 体系中  $T_c$  与替代量  $x$  的关系

图5 BSCYCO 体系样品中的调制周期与替代量的关系

附近的样品具有较大的超导转变宽度,同时使得在  $T_c$ - $x$  图上(图4)  $T_c$  消失的准确成分不易准确确定. 我们认为  $x=0.5$  处样品的较低  $T_c$  的超导电性,是由混杂其中的少量四方相而不是主要的正交相引起的. 即样品的结构完成四方到正交转变之后应是不超导的.

### 3.3 $T_c$ 的变化与结构的关系

Y 替代 Bi-2212 相中的 Ca 后,同时具有两种作用: (1) 由于  $Y^{3+}$  和  $Ca^{2+}$  具有不同的电价,替代后将导致载流子浓度发生变化. (2) 由于  $Y^{3+}$  和  $Ca^{2+}$  具有不同的离子半径,替代后导致结构参数发生变化,而结构的变化将直接引起材料的电子结构和磁交换作用的变化.

氧化物超导体载流子浓度、超导电性、晶体结构三者之间的关系是密切的,但目前尚缺乏成熟的理论来描述它们之间的内在联系. 现有的实验已表明,氧化物超导体中载流子浓度和结构的变化都能影响材料的  $T_c$ . 在 Y 替代过程中,结构和载流子浓度都在发生变化,进一步确定在 BSCYCO 体系中超导体向绝缘体转变过程中,哪一个因素起主导作用,对于研究氧化物超导电性具有重要参考价值.

Tameigai 等<sup>[9]</sup> 用 Hall 效应法直接测量了 BSCYCO 体系的载流子浓度的变化,发现它与

表 1  $x=0.4$  样品中不同晶粒的结构参数及组成

| 晶粒 | 点阵常数/nm |       | $b$ 向调制周期<br>$K(b)$ | 晶粒中的<br>$Y/(Ca+Y)$ | 对称性 |
|----|---------|-------|---------------------|--------------------|-----|
|    | $a$     | $b$   |                     |                    |     |
| A  | 0.542   | 0.542 | 4.69                | 0.18               | 四方  |
| B  | 0.543   | 0.543 | 4.46                | 0.45               | 四方  |
| C  | 0.542   | 0.546 | 4.43                | 0.64               | 正交  |

Y 替代量几乎呈直线关系, 在  $x=0.4$  附近并无明显的反常. 图 3 中氧含量的测定结果也表明了这一点. 在上节中已指出, BSCYCO 体系的 80 K 的超导电性几乎在  $x=0.4$  处突然消失, 而线性变化的载流子浓度不足以解释  $T_c$  的这一突然下降的事实.

另一方面, X-衍射的结果表明, 在  $x=0.4$  处有一个从四方到正交的结构转变, 同时晶格参数都有较大变化, 这与  $T_c$  在此点的突然下降正相吻合. 这意味着 BSCYCO 体系中的结构相变是超导电性消失的直接原因.

一个综合的结构参数  $c/0.5(a+b)$ , 可以用来描述 BSCYCO 体系的性能随替代量增加所依次表现出来的从超导—非超导—反铁磁的转变过程 (见图 4). 在  $x=0.4$  点,  $c/0.5(a+b)$  有一明显下降, 它反映了材料从超导到非超导的转变;  $x>0.65$  时,  $c/0.5(a+b)$  开始继续下降, 这与材料出现反铁磁性并且尼尔温度  $T_N$  迅速升高相关.

在  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  体系中也存在类似上述的关系<sup>[14]</sup>. 有超导电性时的晶体结构比有反铁磁性时的晶体结构具有更长的  $c$  轴和更小尺寸的  $\text{CuO}_2$  平面. 这与  $T_c$  随在  $\text{CuO}_2$  平面内的  $\text{Cu—O}$  键长的缩短而上升这一实验结果相符. 在 BSCYCO 体系中, 结构从四方转变为正交的同时,  $\text{CuO}_2$  平面发生扩张,  $\text{Cu—O}$  键长增加,  $\text{Cu}$  的  $3d$  电子表现出较强的局域化倾向, 使材料的超导电性消失, 并逐步表现出较强的反铁磁相互作用, 使尼尔温度  $T_N$  逐渐提高.

## 4 结论

(1) 在 BSCYCO 体系中, 在替代量  $x=0.4$  附近发生的四方到正交的结构相变是其超导电性消失的直接原因.

(2) 结构参数  $c/0.5(a+b)$  的变化与 BSCYCO 体系中随替代量增加所依次表现出来的超导—绝缘—反铁磁这一性能的转变过程有较明显的对应关系.

(3) 在  $x=0.4$  附近, 材料的显微结构具有较明显的微观不均一性. 这使得在  $x=0.4$  左右的样品具有较宽的超导转变宽度, 同时使得在  $T_c-x$  图上  $T_c$  消失的准确成分不易准确确定.

**致谢** 本实验是在中国科学院物理研究所国家超导实验室和中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构开放实验室的支持下完成的, 在此表示感谢.

## 参 考 文 献

- 1 Fujita T, Aoki Y, Maeno Y *et al.* Crystallographic, magnetic and superconductive transition in  $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ . Jap J Appl Phys, 1987, 26: L368~L370
- 2 Kumagai K, Watanabe I, Aoki H *et al.* NQR studies on magnetic properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . Physica B+C, 1987, 148B: 480~483

- 3 Nishida N, Miyatake H, Shimada D *et al.*  $\mu^+$ SR studies of magnetic properties of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  system. J Phys Soc Japan, 1988, 57: 597~606
- 4 Tranquada J M, Cox D E, Kunnmann W *et al.* Neutron-diffraction determination of antiferromagnetic structure of Cu ions in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{3+x}$  with  $x=0.0$  and  $0.15$ . Phys Rev Lett, 1988, 60: 156
- 5 Fukushima N, Niu H, Ando K. Transition an insulator from a superconductor due to substitution of Ca by rare-earth elements in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_x\text{Re}_2\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$  ( $\text{Re}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Y}$ ). Japn J Appl Phys, 1988, 27: L790~:L791
- 6 Kimishima Y, Kittaka H. Antiferromagnetic phase transition in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{8.37}$ . Physica C, 1989, 160: 136~140
- 7 Fukushima N, Niu H, Ando K. Electrical and magnetic properties in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{3+y}$ , Japn J Appl Phys, 1988, 27: L1432~L1434
- 8 Tamegai T, Koga K, Suzuki K. Metal-insolator transition in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{3+y}$  system. Japn J Appl Phys, 1989, 28: L112~L115
- 9 Groen W A, Leeuw D M, Feiner L F. Hole concentration and  $T_c$  in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ . Physica C, 1990, 165: 55~61
- 10 Groen W A, Leeuw D M, Geelen G P J. Hole concentration and  $T_c$  in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ . Physica C, 1990, 165: 305~307
- 11 Evas R C. An introduction to crystal chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 1952
- 12 Shannon R D, Prewitt C T. Effective ionic radii in oxides and Fluorides. Acta Cryst, 1969, B25: 925
- 13 Nishida N, Okuma S, Miyataka H *et al.* Internal magnetic fields at  $\mu^+$  sites and magnetic phase diagram of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  system studied by the  $\mu^+$ SR method. Physica C, 1990, 168: 23~28
- 14 Goodenough J B, Manthiram A. Evidence for some suppression of magnetic moments in superconductive copper oxides. Physica C, 1989, 157: 439~445