

非理想 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 单晶的输运特性

方明虎 夏健生 孙敦明¹⁾ 陈 健²⁾ 陈祖耀³⁾ 张其瑞

中国科学技术大学物理系

1988年11月2日收到

在 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 单晶上的一系列实验事实表明：体内存在的结构不完整性和组成不均匀性都对其正常态电阻率、正常-超导转变行为、超导临界温度，以及临界电流等产生重要影响。作者认为：与单相多晶 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 样品相类似，非理想的单晶体也存在着超导玻璃态效应。

一、引言

在多相多晶和单相多晶 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ，($\text{Ln} = \text{Y}$ 或稀土元素) 样品上所获得的大量实验结果业已表明，高临界温度氧化物超导体作为一类新型的超导材料，它具有与常规超导体大不相同的结构和性质^[1-3]。把握这些特性对于确定其超导微观机制和开拓实际应用都极为重要。但由于上述两类样品本身在组成和结构上的复杂性，加之这类超导体的行为对所包含的氧空位数目和分布有序化的程度都十分敏感^[4]，给实验结果的分析带来困难。因此，人们期望能从单晶样品上获得真正表征这类超导体内禀特性的一些数据。然而迄今为止，所获得的单晶样品，发现同样存在着组成的不均匀性和结构的不完整性^[5]。本文作者通过选取品质不同的单晶样品，作电阻率、正常-超导转变行为，以及临界电流等参量的观测，研究了单晶的组成不均匀性和结构不完整性效应。结果表明：组成不均匀、结构不完整的单晶样品中也同样存在着弱连接，使之呈现超导玻璃态特性。

二、实验方法

采用助熔剂方法生长 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 单晶，其工艺细节可见文献[6]。从熔体中剥离出单晶体后，一般不需要任何热处理而直接作输运特性的测量。作者用 XTT 体现显微镜下观察晶体(001)自然晶面的形貌。用国产 JF-1 型 X 衍射仪进行劳厄照相，以确定其结构。在作其电磁性质测量以后，还把样品研成粉末进行 X 射线衍射，作物相分析。

采用标准的直流四端引线测量样品的电阻-温度关系及 $I(V)$ 特性，测量中用 181 型 Nanovoltmeter 数字电压表测量电压，其灵敏度达 $1 \times 10^{-8}\text{V}$ ； $I-V$ 和 $V-H$ 曲线用 X-Y 记录仪作直流记录。用铂电阻温度计和铜-康铜热电偶同时检测样品所处的温度。

1) 2) 3) 应用化学系。

三、实验结果与讨论

1. 晶体结构的观测和分析

作者已生长出众多的 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Eu}, \text{Ho}$ 和 Lu 等) 体系单晶样品^[7], 作结构分析的结果表明: 虽然有的单晶样品的结构较为理想, 但另一些单晶样品中往往存在结构的不完整(如孪晶)和组成的不均匀(如夹杂第二相等)。

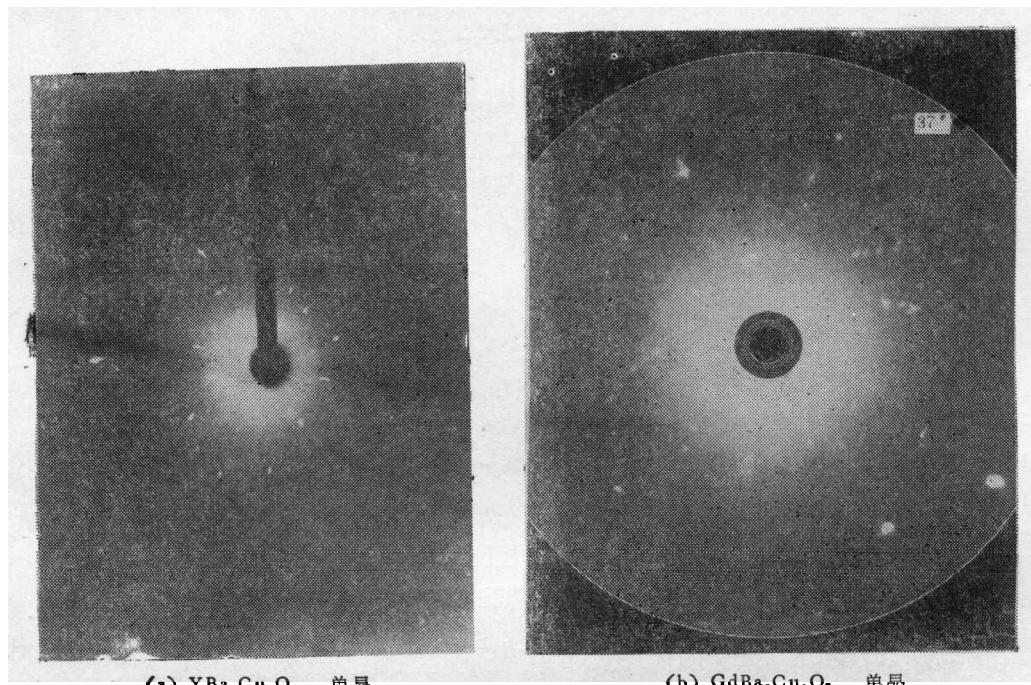


图 1 劳厄相

图 1(a) 和图 1(b) 分别给出 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 两颗单晶的劳厄相。可见, 虽样品确系单晶体, 但结构上并非十分完整, 尤其是如图 1(b) 所示的 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 劳厄斑点的分裂很明显, 表明体内孪晶的存在。

在 X 射线衍射仪上, 用光斑约为 $5 \times 10 \text{ mm}^2$ 的 X 射线束, 对晶体的习惯晶面(001)进行多级衍射, 得到晶体的多级衍射图, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 和 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 晶体的多级衍射图如图 2 曲线 a 和曲线 c 所示。不难看出, 出现的衍射峰仅为(001), (002), (003)等, 而(110) 最强衍射峰并未出现。表明整个样品为单晶体。但在少数的 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 单晶体的(001)表面上曾发现有杂相存在。

为确定整个样品的单相性, 还将样品磨碎后进行 X 射线衍射分析。如图 2 曲线 a , b , c 分别为 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 单晶样品的粉末衍射图, 证实样品确属正交的 1-2-3 相结构。

至今国际上已获得的 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 单晶样品往往还很不理想, 究其原因, 主要有如下几种情况: 因 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 是一种非化学计量比的缺陷晶体, 晶体的氧含量在一定

范围内是可以改变的, 晶体氧含量的不同将直接影响其结构、正常态和超导态的性质^[4], 因此在单晶样品中可能存在氧缺位的数目和分布的不均匀, 导致其性质上的复杂性; 此外, 在相变温度附近, 晶体点阵参数随温度出现异常变化, 造成晶格畸变, 从而可使晶体中出现小裂缝和孪晶, 甚至可能在这种裂缝中嵌入杂质。

因此, 单晶样品中可能存在孪晶、杂相以及氧缺位的数目和分布的不均匀性等, 而这类超导体的相关长度 ξ 大约为 10 \AA ^[1], 和原胞的尺寸为同一数量级, 即使孪晶晶界厚度、杂相或氧缺位数目和分布偏离最佳值的区域只有一个原胞厚, 都足以削弱其超导电性。因此这种化学上的不均匀性和结构的不完整性均可导致样品中超导品质的不均匀, 出现类似于单相多晶样品中观测到的超导玻璃态效应。

2. 正常-超导转变行为

在众多的 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品中, 作者选取了一颗较理想的 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品和一颗非理想的 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品, 对其正常-超导转变行为进行了对比研究。

对 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品, 其尺寸为 $1.5 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ 。在测量电流 $10 \mu\text{A}$ 时, 所得的 $R(T)$ 曲线如图 3(a) 所示。可见样品在正常态时, 其电阻-温度关系呈金属行为。样品在 91K 附近发生了正常-超导转变, 其零电阻温度

$T_{\text{ce}} = 90.4\text{K}$, $T_{\text{c(mid)}} = 90.7\text{K}$, $\Delta T = 0.5\text{K}$ 。在无外磁场下, 当改变测量电流直至 30mA ; 或者在固定测量电流条件下, 增加外加磁场 ($0-2000\text{G}$), T_{ce} , $T_{\text{c(mid)}}$ 和正常态电阻率均几

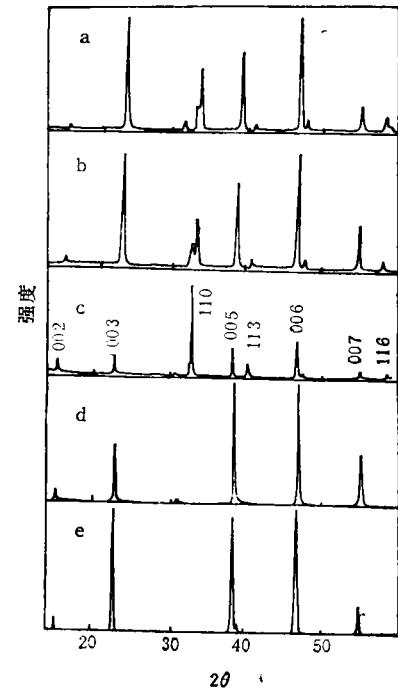


图 2 衍射图 (a) 为 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶粉末; (b) 为 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶粉末; (c) 为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶粉末; (d) 为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶多级; (e) 为 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶多级

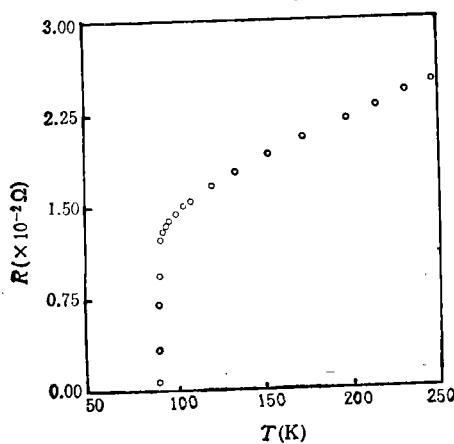


图 3(a) $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品 $R(T)$ 曲线

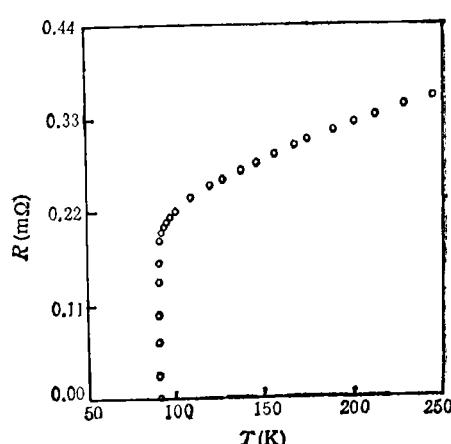


图 3(b) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品 $R(T)$ 曲线

乎不变。在该样品中没有观测到与单相多晶 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中存在的超导玻璃态相类似的现象。

对尺寸为 $2 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ 的 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品, 在测量电流 $10 \mu\text{A}$ 时, 所得的 $R(T)$ 曲线如图 3(b) 所示。当它处在正常态时, 其电阻-温度关系呈金属行为。样品在 91K 附近发生了正常-超导转变, 其零电阻温度 $T_{\text{co}} = 90.1\text{K}$, $T_{\text{c(mid)}} = 90.5\text{K}$, $\Delta T = 1\text{K}$ 。这与最佳制备条件下获得的 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单相样品的结果一致^[9]。在无外加磁场时, 改变测量电流, 样品正常态电阻率和 $T_{\text{c(mid)}}$ 均不变, 只是 T_{co} 随测量电流的增加而发生明显的下降。如图 3(c) 所示, 当 $I = 100 \mu\text{A}$ 时, $T_{\text{co}} = 89.8\text{K}$, 当 $I = 30 \text{ mA}$ 时, $T_{\text{co}} = 83.5\text{K}$, T_{co} 下降了 6.3K 。在测量电流不变的情况下, 增加外加磁场, T_{co} 也会发生类似的变化。如图 3(d) 所示, 如测量电流 $I = 10 \text{ mA}$, 而外加磁场分别为 0 , 10 和 20G 时, 其相应的 T_{co} 分别为 85.9 , 83.6 , 82.4K , 样品正常态电阻率以及超导转变中点温度 $T_{\text{c(mid)}}$ 均不随外加磁场的改变而变化。这种现象与存在着大量弱连接的单相多晶样品中所观测到的超导玻璃态效应十分相似^[9]。

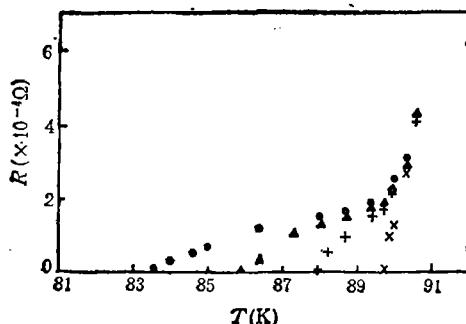


图 3(c) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品在零场下不同测量电流时的 $R(T)$ 曲线 ● 为 30 mA ; ▲ 为 10 mA ; + 为 1 mA ; \times 为 $100 \mu\text{A}$

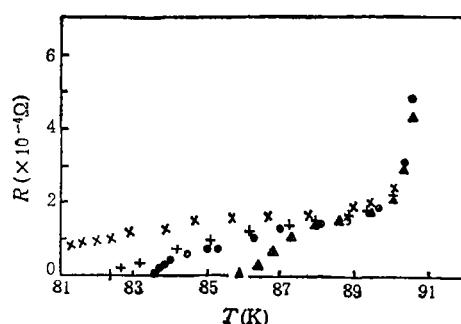


图 3(d) $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品在 $I = 10 \text{ mA}$ 时不 同磁场下的 $R(T)$ 曲线 ▲ 为 0G ; ● 为 10G ; + 为 20G ; \times 为 55G

3. $I(V)$ 特性

上述 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品在 77K , 零场时的 $I(V)$ 特征曲线如图 4 所示。

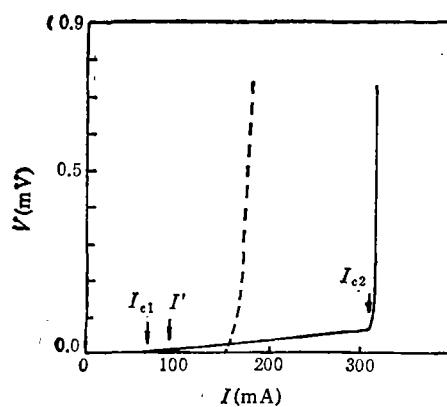


图 4 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (实线), $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (虚线) 样品的 $I-V$ 曲线

对较理想的 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品, 当电流小于 $I_c = 150\text{mA}$ 时, 样品上始终无电压降, 样品处于无阻状态, 当电流达到 150mA 时, 样品上电压降急陡地上升到很大值, 样品直接进入正常态。 I_c 的数值在低场 (0 — 2000G) 下几乎没有变化。可见该样品只存在一个临界电流。

对于非理想的 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品, 当电流 $I < I_{\text{c1}} = 52\text{mA}$ 时, 样品上无电压降; 当电流 $I = 52\text{mA}$ 时, 样品上开始出现电压降, 随电流的增加, 样品上电压降非线性地增加; 当

电流达到 $I' = 92\text{mA}$ 时, 样品上电压开始线性地增加, 相应的斜率为 $2.5 \times 10^{-4}\Omega$, 这远小于样品正常态电阻(由 $R(T)$ 曲线外推, 在 77K 时样品正常态电阻为 $2.10 \times 10^{-4}\Omega$), 直到 $I_{c_1} = 308\text{mA}$, 其 $I-V$ 关系均满足欧姆定律; 当电流达到 I_{c_1} 时, 样品上的电压降急剧地升到一个很大值, 样品进入正常态。可以看出, 该样品存在着两个临界电流 I_{c_1} 和 I_{c_2} , 这与单相多晶样品中所观察到的现象很类似^[10]。作者认为上述两个临界电流对应于其中存在的弱连接和晶态临界电流。电流对超导电性的破坏分为三个过程: 当电流较小时, 其中的超导弱连接先后被破坏, 一旦样品中不能构成超导通路时, 样品就开始出现电阻, 此时的电流对应于结的临界电流 I_{c_1} , 随着电流的增大, 具有超导电性的弱连接数目越来越少, 此时样品的电阻呈非线性地增加, 对应于图 4 中的 $I_{c_1} < I < I'$ 区域。当电流进一步加大时, 所有弱连接均遭破坏, 此时 $I(V)$ 曲线变为直线, 其斜率为样品中进入正常态区域的电阻, 对应于图 4 中的 $I' \leq I \leq I_{c_2}$ 区域, 此时成份均匀、结构完整, 具有 90K 超导电性的晶态区域仍处在超导态。当电流再增加时, 该区域也由超导态转为正常态, 此时电流对应于其超导临界电流 I_{c_2} 。

综上所述, 对于结构和组成均较理想的单晶样品, 反映在超导性质上, T_{c} 在低场下($\leq 2000\text{G}$)没有任何变化, 只具有一个临界电流; 而对于结构不完整、组成不均匀的单晶样品, 反映在超导性质上, T_{c} 随测量电流、外加磁场的增加敏感地降低, 具有两个临界电流, 存在超导玻璃态效应。为了获得有关高温氧化物超导体的本征物理数据, 进一步提高单晶样品的品质仍是当前高温超导体研究中的重要课题之一。

- [1] M. Tinkham, C. J. Lobb, *Solid State Physics*, 42(1988).
- [2] 方明虎、孙敦明、赵履春、夏健生、余维朝、陈祖耀、钱逸泰、张其瑞, 低温物理学报, 4(1988).
- [3] M. Tinkham, *Helvetica Physica Acta*, 61(1988), 443.
- [4] H. Takagi, S. Uchida et al. *Physica*, 148 B(1987), 349.
- [5] Yu. A. Ossipyan et al., *Physica C*, 153—155 (1988), 1133.
- [6] 孙敦明、陈祖耀、方明虎、张其瑞等, 中国科技大学学报, 18(1) (1988), 126.
- [7] 孙敦明、陈祖耀、方明虎、张其瑞等, 全国超导学术会议论文集, 宝鸡, (1988), 100 页.
- [8] 张其瑞、钱逸泰、陈祖耀等, 低温物理学报, 9(1988), 245.
- [9] 喻道奇、潘国强、张其瑞等, 物理学报, 37(1988), 1048.
- [10] Chen Kaiyuan, Miao Baican, Cai Yiming, Luo Jian, Zhou Bing Qian Yongjia, in Press.

TRANSPORT PROPERTIES FOR IMPERFECT $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ SINGLE CRYSTALS

FANG MING-HU XIA JIAN-SHENG SUN DUN-MING¹⁾ CHEN JIAN²⁾
CHEN ZU-YAO³⁾ ZHANG QI-RUI

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei

(Received 2 November 1988)

ABSTRACT

A series of experimental facts for $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ single crystals indicate that imperfect structure and non-uniformity composition in samples have an important effect on their normal state resistivity, normal-superconductive transition behavior, T_c and critical current and so forth. We think that in imperfect single crystals, there also exist superconductive glass state effects, similar to single phase polycrystal $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ samples.

1) 2) 3) Department of Applied Chemistry.