

$\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 的超导载流特性*

赵 勇 孙式方 张 酣
(浙江大学物理系) (中国科学技术大学物理系)

张 其 瑞
(浙江大学物理系)
1988年9月7日收到

本文系统地研究了 $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系统的微结构、超导临界温度以及超导载流特性。发现：随着 Yb 含量的增大，样品的超导临界温度没有很大变化，但晶粒度逐渐减小，超导临界电流密度系统地下降。作者认为：在这种弱连接颗粒超导体中，细化晶粒无助于提高其临界电流密度。

一、引 言

超导实用性能的研究是超导材料领域中的核心问题。就目前广泛研究的高温超导体而言，如何改善其实用性能、加速它的实用化，一直为人们所关注。从实用性能上看，目前研究得最多的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系统，其超导临界温度和上临界磁场已远远高于传统的 A15 化合物或 NbTi 合金，然而，临界电流密度却有明显的差距。特别是单相多晶系统的临界电流密度远没有达到实用超导材料的要求。这严重地限制了这类超导体的实用性。许多实验结果表明，导致氧化物高温超导体低 j_c 的原因看来并非来源于其内在的微观机制，而更可能与制备工艺、微结构等外在因素密切相关。这一看法的物理根据是： $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 单晶薄膜的临界电流密度已高达 10^6 A/cm^2 (在 77 K, 零磁场下)； $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 单晶薄膜的临界电流密度为 10^6 A/cm^2 (78 K, 1 T 磁场下)。这都表明，氧化物超导体确实具有广泛的强电和弱电应用的前景。然而，单晶薄膜的制备工艺极其复杂，成本高，不利于大规模生产，并且对基片要求甚为苛刻，往往很难满足实用的要求。因此，真正要实现高温超导氧化物的大规模实用化，还必须致力于改善多晶薄膜或多晶线材和大块样品的实用性能。大块多晶样品的一个显著特征是其超导弱连接性质，并由此产生一些新奇的物理现象，诸如超导玻璃行为^[1]、负磁阻效应^[2,3]、两种类型的迴滞^[2,4]、热激活现象^[5,6]、渗流特征^[7]、Hall 系数反常^[8,9]以及晶粒间界 Josephson 效应^[10]等等。这些新现象不仅集中地反应了样品的弱连接特性，而且与样品的超导实用性能密切相关。因此，探索样品的颗粒结构特征与超导实用性能之间的关联是一个很有意义的研究课题。

本文通过用 Yb 部分取代 Y 的方法，研究了晶粒性质（超导电性、几何尺度）对样品

* 国家自然科学基金资助的课题。

的临界电流密度的影响。研究表明: 随着 Yb 含量的增大, 样品的超导临界温度并没有很显著的变化, 但晶粒度系统地下降, 同时超导临界电流密度减小。这一结果预示着在这种弱连接的颗粒超导体中, 细化晶粒并不是提高超导临界电流密度的有效手段。

二、实验方法

采用固相反应方法制备了 $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) 系列样品。其制备过程如下: 将高纯试剂 Y_2O_3 , Yb_2O_3 , BaCO_3 和 CuO 按化学计量称料、研磨, 并在空气中预烧 30 h, 预烧温度为 900°C 。将反应产物重新进行研磨, 并压成直径为 13mm 的圆片, 厚度为 1.8mm。置于通有氧气流的管式炉中烧结 24 h, 烧结温度为 930°C , 并在 700°C 保温 24 h, 最后随炉冷却至室温。

采用标准的直流四引线方法测量样品的电阻和超导转变特性。所用的数字电压表为 181 毫微伏计。用经过标定的铂电阻温度计和铜-康铜热电偶同时测量样品的温度。用 X-Y 记录仪描绘样品的 I-V 曲线。以微伏判据确定临界电流的大小。

在测量外磁场效应时, 将样品按纵场位形放置, 磁场的均匀度和稳定性均优于 1%。

三、结果与讨论

X 射线粉末衍射结果表明, 用 Yb 部分取代 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 中的 Y 后, 所得的样品仍然为正交的 1-2-3 相结构, 并且不同含 Yb 量的样品都有很好的单相性。利用扫描电子显微镜作形貌观察, 样品的晶粒度在 $0.5\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 其中以 Yb 含量为 $x = 0.1$ 的样品的晶粒度为最大。随着 Yb 含量的增大, 晶粒度逐渐减小 (见图 1)。这表明 Yb 的掺入有助于改变晶粒的生长速度。此外, 这一系列的样品的致密性没有明显的差别, 密度均在理想密度的 63% 左右。

不同掺杂量的样品, 其超导临界温度如图 2 所示。随着 Yb 含量的增加, T_c 出现缓慢的下降。当 x 从 0.1 增大到 0.7 时, T_c 的下降不大于 1K。由此可见, 用 Yb 取代 Y

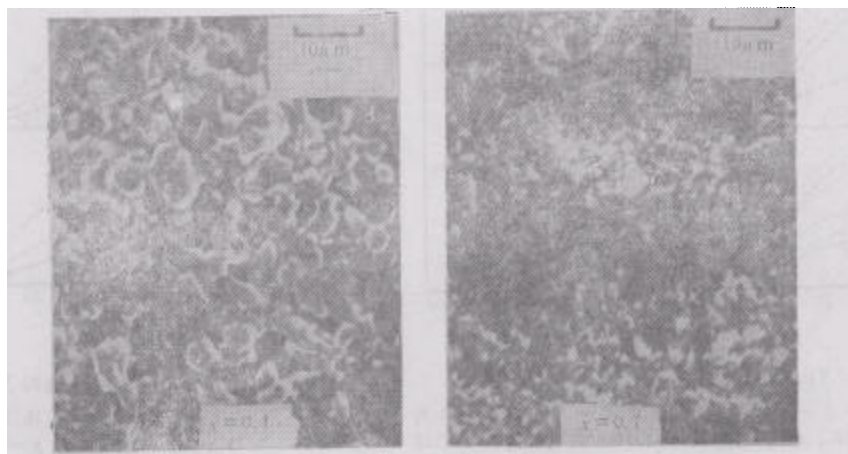


图1 $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系列样品的扫描电子显微镜结果

后,晶粒的超导电性并没有本质上的改变. 实际上, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 和 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 都为高温超导体,其超导电性质十分接近,这已被众多的物理实验所证实^[11,12]. 由于 Yb 的取代

主要影响了样品的晶粒度而不是晶粒的超导电性,因此这种系列样品十分有利于我们研究晶粒度等微结构的变化对超导载流特性的影响.

图 3 给出了 $x = 0.1, 0.3, 0.5$ 和 0.7 四个样品的临界电流随外磁场的变化关系. 尽管临界电流的大小有明显差别,但它们随外磁场变化的规律却几乎相同,都可以用晶界 Josephson 效应加以解释^[10]. 其显著的特征是临界电流对低场十分敏感. 尽管外磁场只有几十高斯,但临界电流的下降通常高达 80%. 根据我们在文献 [10] 中提出的非理想 Josephson 网络模型,这一变化规律可以用下述公式加以描述:

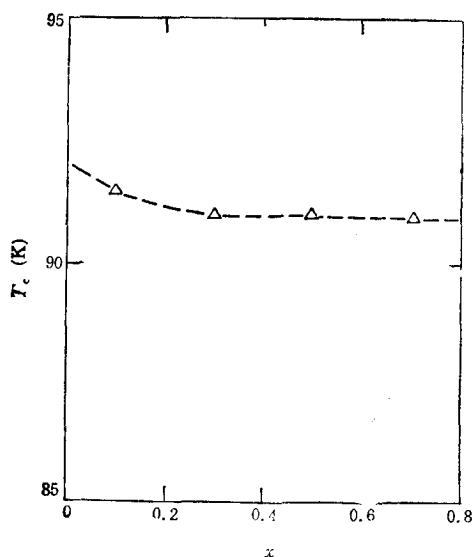


图 2 超导临界温度随 Yb 含量的变化关系

$$I_c(H) = \int_0^\infty dJ_0 \int_0^\infty dH_0 J_c(H, H_0) f(H_0, J_0) \quad (1)$$

其中 $J_c(H, H_0)$ 为单个非理想 Josephson 结的临界电流,它具有超导量子衍射特性,衍射周期为 H_0 , 最大强度为 J_0 ; $f(H_0, J_0)$ 为 Josephson 网络系统中 H_0 和 J_0 的分布函数. 于是由 $I_c(H)$ 曲线的特征可以粗略地估计晶粒间界的厚度分布^[10]. 由图 3 中给出的

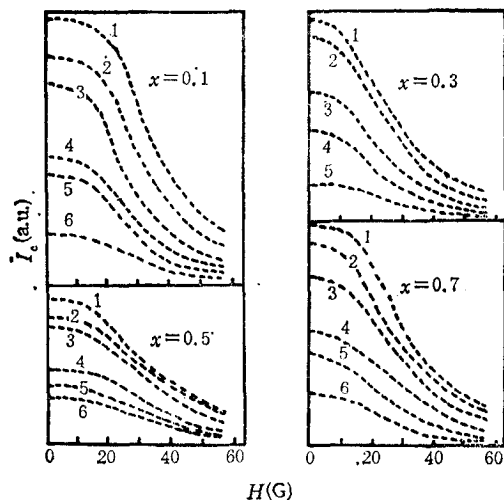


图 3 $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系统的 $I_c(H)$ 曲线
曲线 1 为 $T = 78.5\text{K}$; 曲线 2 为 $T = 79.1\text{K}$; 曲线 3 为 $T = 80.5\text{K}$; 曲线 4 为 $T = 83.1\text{K}$; 曲线 5 为 $T = 85.6\text{K}$; 曲线 6 为 $T = 86.1\text{K}$

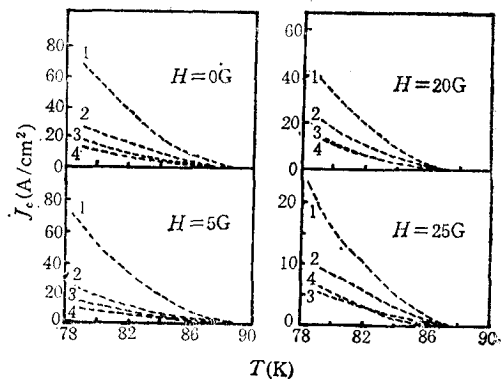


图 4 $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系统的 $J_c(T)$ 曲线
曲线 1 为 $x = 0.1$; 曲线 2 为 $x = 0.3$; 曲线 3 为 $x = 0.5$; 曲线 4 为 $x = 0.7$

$I_c(H)$ 曲线并通过数值计算估计出的晶界厚度明显地具有这样一种特征: 低温下对临界电流有贡献的结中包含着大量较厚的晶界构成的结; 高温下对临界电流有贡献的结主要由较薄的晶界所构成. 这表明, 在样品中大量存在的是较厚的晶界, 它们只在较低的温度下具有弱超导电性, 而温度一旦接近样品的临界温度时, 仅只有少数较薄的晶界构成的结仍具有超导电性. 因此, 该系列样品的临界电流主要决定于较厚的晶界.

如果说 $I_c(H)$ 关系与网络系统中结的分布特性有密切的关系, 那么 $J_c(T)$ 关系更倾向于反映网络中单个结的特性. 特别是在 T_c 附近的 $J_c(T)$ 特性更是如此. 图 4 给出了 $x = 0.1, 0.3, 0.5$ 和 0.7 四个样品在不同磁场下的 $J_c(T)$ 曲线. 从图 4 中可以得到如下信息: 第一, 各样品的 $J_c(T)$ 曲线都具有类 $S-N-I-N-S$ 结的特性, 即 $d^2I/dT^2 > 0$, 且不符合线性律和抛物线律. 特别是外磁场变化时这一基本特性不变. 这更进一步地表明, 高温超导体中的晶粒之间的耦合属 $S-N-I-N-S$ 结性质. 当然, 结性质的分布对 $J_c(T)$ 也有一定的影响. 这一影响更显著地表现在有外磁场存在的情形下. 从图 4 中可以看到, 随着外磁场的增大, $x = 0.5$ 和 $x = 0.7$ 的两个样品的 $J_c(T)$ 曲线逐渐靠拢, 并发生交叉, 最后相对位置发生了改变. 这一现象在不同晶粒度的样品中多次被观察到. 也许导致这一结果的原因是多方面的, 但我们认为网络系统中结的分布特性带来的影响尤为重要. 第二, 不同样品的临界电流密度随组分呈规律性的变化: 随 Yb 含量的增大, 临界电流密度(主要指零场下)逐渐下降. 导致这一结果的原因也许与晶粒性质的微弱改变有所联系, 但我们认为它决非是主要的. 因为目前所观察到的临界电流还仅仅属于晶粒间界的 Josephson 超流, 与晶粒性质的微小改变关系不大: 此外, $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 的超导电性质非常接近, 即使考虑到掺杂导致晶粒性质的微弱变化, 也不能完全解释上述的实验结果. 我们认为, 导致上述结果的主要原因是晶粒度的改变. 随着晶粒度的增大, 临界电流密度增大(仅就我们的实验结果而言). 这一现象也曾在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系统中观察到^[13]. 导致出现这种现象的原因很可能与样品的弱连接特性有关. 因为在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系统中, 当细化晶粒后, 其临界电流有上升的趋势^[14]. 而这种系统中却几乎看不到明显的晶粒间界. 这一结果告诉我们, 利用传统的细化晶粒的方法来提高样品的临界电流密度是有前提的. 即首先应当克服样品内部的弱连接特性. 在此基础上寻找合适的晶粒度才具有实际的意义. 相反, 当没能消除晶粒间界时而一味地细化晶粒, 只会适得其反.

从上述结果我们还可以看到, 阻碍提高氧化物高温超导体临界电流密度的主要障碍是其显著的晶粒间界效应. 正是由于这一原因使得大块多晶样品的 J_c 通常低于 10^3 A/cm^2 . 为了提高大块样品的临界电流密度, 人们对晶粒间界的成因、结构状态以及生长过程都作了相应的研究. 并利用多种工艺来改善晶粒间的耦合状态, 即所谓的“晶粒间界工程”以及改变晶粒大小的优化工艺. 本文利用掺杂来改变晶粒度的方法正是作为研究超导实用性能与微结构关联的一种新尝试. 这种方法不仅能有效地改变晶粒尺度、晶粒性能, 并能保证样品具有相当的均匀性和致密性. 有关这方面的研究结果将作进一步报道.

[1] K. A. Müller, K. W. Blazey, J. G. Bednorz, *Physica C*, **148B** (1987), 149.

[2] 赵 勇、夏健生、陈祖耀、孙式方、张其瑞, 待发表.

- [3] S. F. Sun, Y. Zhao, G. Q. Pan, D. Q. Yu, H. Zhang, Z. Y. Chen, Q. R. Zhang, *Europhys. Lett.*, **6**(1988), 359.
- [4] 喻道奇、潘国强、赵 勇、孙式方、陈祖耀、张其瑞, *物理学报*, **37**(1988), 1048.
- [5] Y. Zhao, S. F. Sun, H. Zhang, Z. Y. Chen, Q. R. Zhang, *Solid State Commun.*, **66**(1988), 31.
- [6] Y. Zhao, S. F. Sun, Q. R. Zhang, *J. Appl. Phys.*, in press.
- [7] Y. Zhao, S. F. Sun, Z. P. Su, H. Zhang, Z. Y. Chen, Q. R. Zhang, *Solid State Commun.*, **66**(1988), 35.
- [8] Q. R. Zhang, Y. Zhao, J. S. Xia, Z. H. He, S. F. Sun, M. J. Zhang, L. Z. Cao, Z. Y. Chen, Y. T. Qian, Q. R. Zhang, *Phys. Lett.*, **A124**(1987), 457.
- [9] Y. Zhao, Q. R. Zhang, W. Y. Kuan, J. S. Xia, Z. H. He, S. F. Sun, Z. Y. Chen, Y. T. Qian, Q. G. Pan, *Solid State Commun.*, **64**(1987), 885.
- [10] Y. Zhao, S. F. Sun, Z. P. Su, H. Zhang, Z. Y. Chen, Q. R. Zhang, *Z. Phys. B*, **71**(1988), 53.
- [11] Z. Y. Chen, Y. T. Qian, D. M. Sun, M. H. Fang, J. S. Xia, Z. C. Zhao, Y. Zhao, W. Y. Kuan, Q. R. Zhang, *Physica C*, **153—155**, (1988), 409.
- [12] A. Podder, P. Mandal, P. Choudhury, A. N. Das, B. Ghosh, *Physica C*, **153—155** (1988), 924.
- [13] Y. Zhao, S. F. Sun, Z. P. Su, W. Y. Kuan, H. Zhang, Z. Y. Chen, Q. R. Zhang, *Physica C*, **153—155** (1988), 304.
- [14] M. Murakami, M. Morita, H. Teshima, K. Doi, S. Matsuda, *Physica C*, **153—155** (1988), 994.

SUPERCONDUCTING CURRENT-CARRYING PROPERTIES OF $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

ZHAO YONG

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou)

SUN SHI-FANG ZHANG HAN

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

ZHANG QI-RUI

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

The microstructure, superconductivity, and the superconducting current-carrying properties of $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ are investigated systematically. We find that, when the content of Yb increases, T_c changes slightly, but the critical current density decreases with the grain size obviously. The results suggest that just decreasing the grain size can not increase the critical current density of such granular superconductors in which the couplings among grains are weak.