

YBa₂Cu₃O_{7-x} 高温导电性的研究

高之爽 侯志坚 杜宝石 王晨旭 祝长宇 李运钧

郑州大学, 郑州, 450052

刘 福 绥

北京大学, 北京, 100871

1989 年 9 月 11 日收到

本文将以 YBa₂Cu₃O_{7-x} 的高温实验为基础, 分析和讨论了氧对 YBa₂Cu₃O_{7-x} 高温导电性的影响以及一维 Cu—O 链的导电作用. 还报道了一种新现象, 即在高温下, 一旦氮气被换成氧气, YBa₂Cu₃O_{7-x} 就迅速地发生从半导体到金属的结构相变.

PACC: 7470V

一、引 言

氧化物陶瓷超导材料的结构都是在高温条件下形成的. 其工艺特性, 特别是结构相变与超导电性有着密切的联系. 实验表明, 结构中的氧含量及其分布情况起着重要作用^[1].

Gurvitch 和 Fiory^[2] 首先报道了氧气氛中 YBa₂Cu₃O_{7-x} 高温电阻率, 在 $T > 600\text{K}$ 的非线性反常与失氧有关, 并指出在 950K 由正交到四方相结构相变的可能因素. 在升、降温实验中, 拟合得到高温电阻率与氧含量关系的经验公式^[3]:

$$\rho(T, x) - \rho_0 = AT \exp(\alpha x) / (N^2 + x^2)^{1/2}, \quad (1)$$

式中 T 为绝对温度, ρ 为 T 时的电阻率, ρ_0 为剩余电阻率, x 为缺氧量, $\exp(\alpha x)$ 为沿 Cu—O 链上氧缺位对一个载流子的散射概率, A 为比例常数, N 为载流子的热激发数. 拟合后又进行回归比较, 结果表明, 实验与理论值符合得比较好(见表 1).

表 1 YBa₂Cu₃O_{7-x} 高温电阻率和氧含量实验与理论值的比较

$T(\text{K})$	100	400	720	750	800	820	850	900	920	950	1000
X (失氧量)	0.072	0.072	0.072	0.094	0.158	0.191	0.250	0.363	0.410	0.433	0.504
$\rho_{\text{理}}(\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m})$	1.88	5.36	9.00	10.2	13.8	16.2	21.1	36.7	41.5	54.5	82.2
$\rho_{\text{实}}(\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m})$	1.9	5.3	9.2	10.0	13.7	16.0	21.5	35.8	42.8	52.3	79.7
$\Delta\rho/\rho(\%)$	1.1	1.1	2.2	2.0	0.7	1.3	1.9	2.5	3.0	4.2	3.1

南京大学张杏奎等人^[4] 和我们分别作了不同气氛下 YBa₂Cu₃O_{7-x} 高温电阻率实验, 得到氧分压以及氧扩散对 YBa₂Cu₃O_{7-x} 导电性的影响.

本文将介绍在 YBa₂Cu₃O_{7-x} 的高温电阻率, 正交到四方, 四方到正交的结构相变, 超

导电性的再生,氧扩散等方面的实验结果,并着重分析氧对高温超导电性和对一维 $\text{Cu}-\text{O}$ 链导电性的影响。

二、实验与结果

1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 高温电阻率与氧含量的关系

(1) 样品制备^[5]。

(2) $\rho(T)$ 的测量。在块状样品上用银胶粘固四根银丝作为四端引线,云母衬垫在上、下两侧并固定在恒温块上。先从 77K 测到室温,再把样品架直接放入管式电炉,在空气中加热到 1020K,接着作降温测量,结果如图 1 所示。样品的零电阻温度为 94K,曲线从 95—720K 基本上是线性的。当 $T > 720\text{K}$ 时, $\rho(T)$ 开始偏离线性,并随温度升高迅速增长,呈非线性反饱和特征。降温时 $\rho(T)$ 有“滞后现象”,即电阻率总大于同温度下的升温电阻率。

(3) N_2 , Air 和 O_2 三种气氛中的 $R(T)$ 曲线。采用同一炉样品在气氛炉中进行测量。所有样品都以相同速度从室温升到 850°C 左右,气流量为 500 ml/min,炉中能即时切换成 N_2 , Air 或 O_2 ,测量结果如图 2 表明:曲线都具有非线性反饱和特征,由于氧分

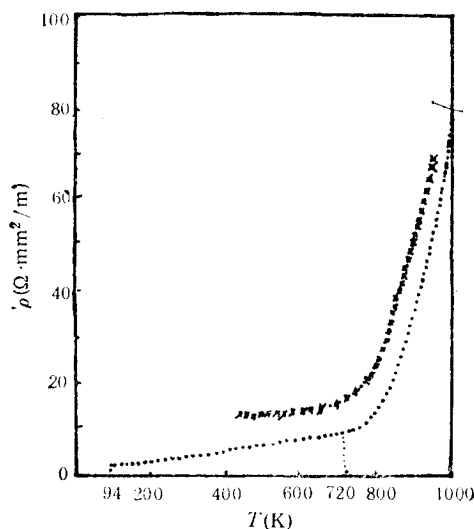


图 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 高温电阻率 $\rho(T)$ 曲线
● 为升温; × 为降温

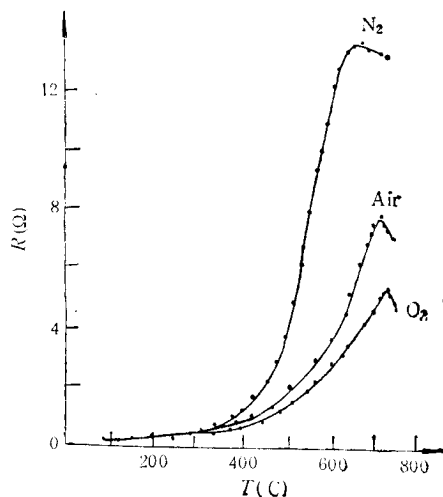


图 2 三种不同气氛中的 $R-T$ 曲线

压不同,三者偏离线性的拐点不同,对于 N_2 , Air 和 O_2 分别大约在 600、660 和 700K,极大值分布约在 940、1000 和 1050K,曲线的 dR/dt 也逐渐变小。

(4) 氮气氛下的高温充 O_2 实验与新的相变现象^[6]。先在 N_2 中测量到 1123K, $R(T)$ 在 1050K 出现极大值后按指数规律下降,呈半导体性;在 1123K 恒温 9h,电阻值几乎等速地缓慢增加;然后再作降温测量, $R(T)$ 仍按指数增加;到 570K,对系统充 O_2 排 N_2 时,发现在换 O_2 的瞬间样品电阻值从 2.8kΩ 陡降到 0.3Ω;再对系统充 N_2 排 O_2 ,让样品

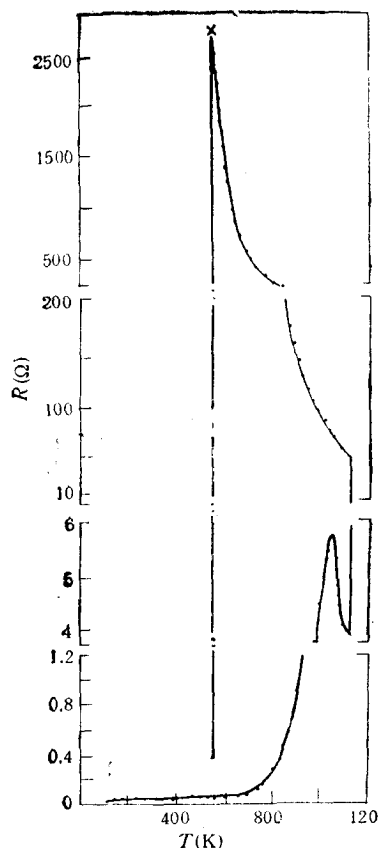


图3 正交到四方的缓慢相变和四方到正交的瞬间相变
●为充 N_2 ; ×为充 O_2

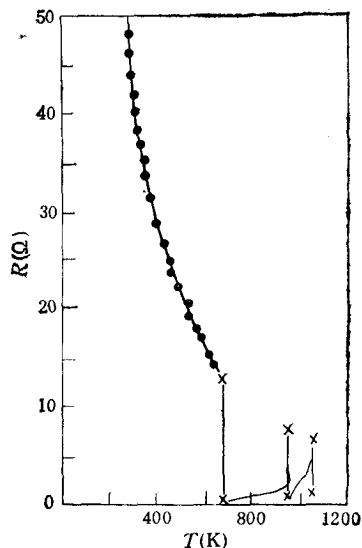


图4 四方到正交瞬间相变
●为充 N_2 ; ×为充 O_2

在 N_2 中缓慢冷却到室温,结果如图3. 对此未出炉样品升温时 $R(T)$ 仍呈半导体性. 当温度升到 670 K 时,再对系统排 N_2 充 O_2 , 又发现 $R(T)$ 的瞬间陡降,并在此后的升温过程中反复多次实验都出现类似的陡降现象,如图4.

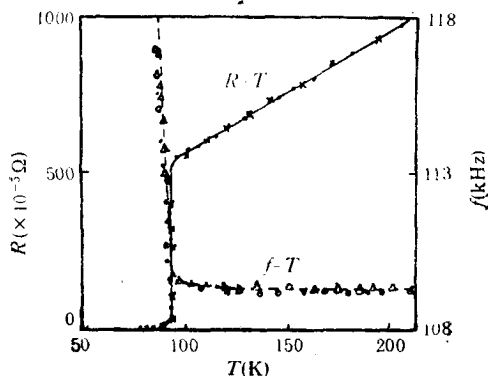


图5 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 超导电性的再生曲线
▲, × 为降温; ●, ○ 为升温

2. 样品超导电性的再生

长久搁置失效的样品和上述经高温处理而严重缺氧的样品,再经适当时间和高温退火补氧处理之后,经 SI-1 型数字式多功能超导测试仪^[7]测量得到的 $R-T$ 和 $f-T$ 曲线,如图5表明. 样品的超导电性又获得了再生. 超导测试仪能以 0.1 mΩ, 0.1 和 1 Hz 的分辨率对同一样品同时用电阻法和频率法测出 $R-T$ 和 $f-T$ 曲线,以确定样品的超导电性.

此外,在氮气氛下以 10 K/min 速率

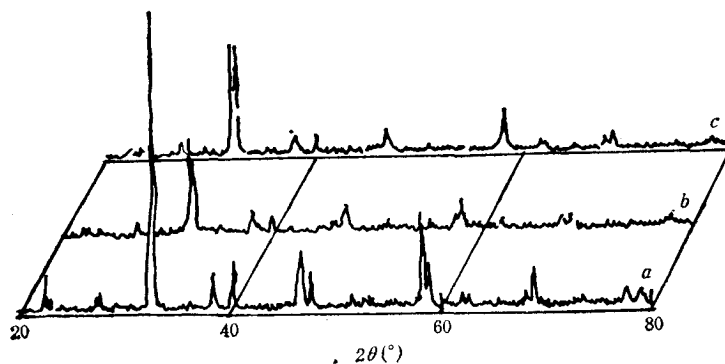


图6 在 N_2 中失氧的样品内外层粉末X射线衍射谱比较 a 为超导样品粉末;
b 为 N_2 处理后样品表面粉; c 为 N_2 处理后样品内部粉

加热到 1123K 的热重分析实验表明: 当 $T < 750\text{K}$ 时, 没有重量的明显损失, 也没有明显的吸热效应; 当 $T > 750\text{K}$ 时, 失重随失氧量的增加而增加, 同时伴随有恒定的弱吸热效应。

样品的X射线衍射结构分析表明: 随样品中氧含量减少结构逐渐从正交相变为四方相, 相应的晶胞常数从 $a \neq b$, 变到 $a = b$, c 略有线性增加^[8]。图6示出样品内外层取样的X射线衍射分析。从图6可见, 内层是正交相与四方相的混合物, 而表层则为四方相, 超导样品为正交相。这说明: 在 N_2 中失氧是逐渐由里向外扩散的过程, 也证实了块状样品发生结构相变的不彻底性, 其表层失氧易, 内层失氧难, 材料愈致密, 这种差别愈显著。

三、分析与讨论

1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的结构特征

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 即“123”相单胞结构如图7所示^[9]。它是由立方钙钛矿型结构单元组成沿 z 轴方向三倍周期的畸变结构。其中 Cu_2 和 Cu_1 分别只有五配位和四配位。在 950°C 高温条件下形成 Ba-Y-Ba 为中心的 Cu-O 层和 Cu-O 链结构。Schuller 认为, 还存在高于 2 价的 Cu, 是此超导相的三个结构特性^[10]。Bednorz 指出“当氧的化学配比从 7 变到 6.5 时, 可得到形式上的 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+} = 2:1$, 由于温度升高, 最终可得到 100% Cu^{2+} 。……随含氧量的变化, 在 Cu-O 层中氧原子间的距离变大, 当它大到某一值时超导电性突然消失。”^[11]这不意味 Cu-O 层上氧的得失。实验表明^[8]: 在低温和常温下氧主要分布在 b 轴上, a, b 轴上氧分布不对称, 故 $a \neq b$, 晶体呈正交相, 具有金属导电性; 高温失氧后, $a = b$, 结构对称性提高, 呈四方相, 具有半导体导电性。

另一方面, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 具有多晶弱连接的特征。这种弱连接保持在氧化物陶瓷多孔性的晶粒之间, 形成块状样品中以 Cu-O 层和 Cu-O 链为导电机构的渗流模型^[12]。Cu-O 链上的氧在其中的缓慢扩散过程和链的建立与破坏过程, 就形成了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 高温导电的结构特征。超导态时, 由“邻近效应”和弱连接的“约瑟夫逊效应”来共同保证

超导的通路。

在 950°C 以下,热运动能量不足以改变 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的结构框架,只有失氧量随温度升高而增加,并由升温速度决定的某一适当温度,结构从正交相变为四方相,导电性也从金属性过渡到半导体性。

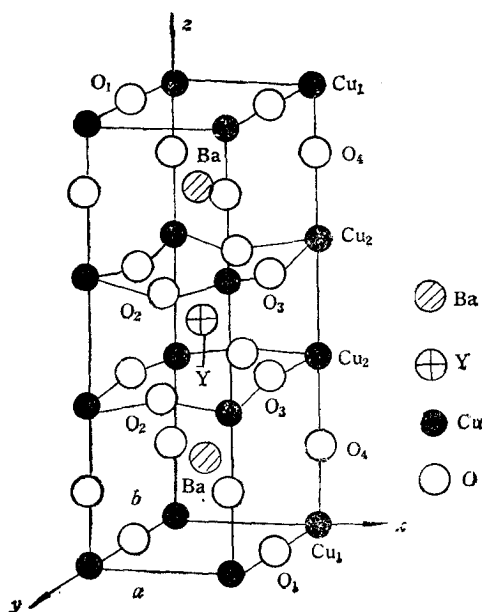


图 7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的晶胞结构^[9]

2. $R(T)$ 或 $\rho(T)$ 曲线的 Cu—O 链导电机制

在图 1 和图 2 中,当 $T < 720\text{ K}$ 时, Cu—O 链上的氧在晶胞的平均正离子场中被束缚着,因而“声子”是电阻的主要贡献者,样品 $R(T)$ 曲线在这个温区里是线性的.随着温度的升高,当 $T > 720\text{ K}$ 时, O^{2-} 离子获得更高的能量,以致能挣脱 Cu—O 链和平均正离子场的束缚飞出晶胞,使 Cu—O 链被破坏,形成势垒散射中心,电流的传输通道被阻断,大量的晶胞同时发生这种过程,因而由四端引线测出的电阻率剧增首先是表面效应,然后也包含着 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2$ 从里向体外的

缓慢扩散过程.当 Cu—O 链上的 O^{2-} 变成 O_2 时平均晶胞中留下两个电子被 Cu_1 束缚使载流子减少,并使 Cu_1^{2+} 变成 Cu_1^{3+} ,所以势垒散射中心的增加和载流子数的减少是样品电阻率剧增而形成非线性反饱和状态的主要原因.降温时的“滞后现象”是由于逆过程受缓慢扩散而形成渗流导通的结果.

当 T 在 1050K 附近时,大量的氧缺位已经破坏了金属 Cu—O 链为导电机构的弱连接结构.如果 $\text{Cu}_2\text{—O}$ 层导电性仍保持金属不变,也被半导体所包围.另一个传导机制是沿着 c 轴进行的,呈现出电阻率随温度升高而指数地下降的半导体特征.曲线上电阻(率)极大值的存在是金属性和半导体性两种导电机制共存竞争的结果. N_2 , Air 和 O_2 三种气氛下 $R\text{—}T$ 曲线中极大值依次出现,说明氧分压明显地影响着氧的扩散速度和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的高温导电过程.

3. 半导体到金属的瞬间相变

在 N_2 气氛下降温曲线保持半导体特性是 Cu—O 链得不到恢复的结果.

在图 3 中当降温至 570K 时,对气氛炉充 O_2 排 N_2 ,引起样品电阻瞬间陡降四个数量级.在图 4 中多次重复充 O_2 排 N_2 过程,引起了一系列类似的电阻陡降现象.这是结构中被破坏的 Cu—O 链因吸氧而迅速恢复的缘故.在 1050K 样品从正交相到四方相的结构相变之后, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 晶胞基面 b 轴上 Cu 离子,因大量失氧,在空间形成很强的正电场和原来的 Y, Ba 离子场叠加,对 O^{2-} 离子有强烈的吸引势,在充 O_2 排 N_2 时,高温离解的 O^{2-} 离子就瞬间地被大量吸入,填充氧缺位,恢复一维 Cu—O 链的有序状态,

形成导电通路而引起电阻陡降。这时结构常数从 $a = b$ 变到 $a \neq b$, 呈现半导体到金属导电性瞬间过渡的结构相变。这种相变在块料表面异常明显, 且与样品由表及里的氧含量和样品的多孔连通区状况密切相关。

样品超导电性的再生, 支持了充 O_2 过程中造成一维 $\text{Cu}-\text{O}$ 链由半导体导电变为金属导电的观点。

4. 关于“扩散”和“渗流”的说明

扩散是气体分子运动的显著特征之一。图 6 结构分析谱线表明, N_2 处理样品内层是正交相与四方相的混合物, 而表面则为四方相, 这是因为在 N_2 中升温长时间处理过的样品, 氧是逐步由里向外扩散的, 使块料发生相变时形成由外向里逐渐过渡的不彻底性。表层失氧易, 内层失氧难, 材料愈致密, 这种差别愈显著。在图 4 中, 样品在 1123K 恒温 9h, 电阻几乎等速地增长, 正是氧由里向外恒速扩散, 破坏 $\text{Cu}-\text{O}$ 链降低导电性的结果。当 $T > 720\text{K}$ 时, 失氧增加, 不断飞出的氧消耗带走一部分热量, 造成近似恒定的弱吸热效应。

渗流模型可以看成大块多孔的半导体多晶基体里分布着不均匀的一维 $\text{Cu}-\text{O}$ 链导电颗粒, 类似于银胶, 当银粉颗粒达到一定数量后或某一条线的密度集中成通路, 即导电。样品中氧向外扩散造成内部导电颗粒逐渐减少, 故电阻值随之增加; 充 O_2 使其内部原来 $\text{Cu}-\text{O}$ 链密集分布的区域迅速恢复导电, 是渗流通道已经形成的结果。

四、结 论

通过上述分析讨论, 可以得到如下结论:

1. 氧对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的导电性起着重要作用。含氧量愈高, 金属性愈强, 超导电性也强。
2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 在高温充 O_2 排 N_2 过程中, 存在着—维 $\text{Cu}-\text{O}$ 链由半导体导电到金属导电现象。
3. $\text{Cu}-\text{O}$ 链导电机制和块状样品在高温下氧扩散和渗流过程, 形成了 $R(T)$ 或 $\rho(T)$ 的非线性反饱和特征。
4. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 在高温下有两种结构相变途径:
 - (1) 在升温条件下, 由于样品金属性和半导体性共存竞争形成 $R(T)$ 曲线的极大值, 在极值的两侧发生着由正交相到四方相缓慢结构相变。
 - (2) 在 N_2 气氛中经过升温处理的样品, 在降温过程中充 O_2 排 N_2 会发生从半导体的四方相到金属正交相的瞬间结构相变。
5. 我们把 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 从半导体到金属的瞬间相变叫做“ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的开关特性”。可以预言, 这种特性将成为制作 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 开关元件的依据。

本课题得到河南省自然科学基金的资助。

- [1] 甘子钊主编, 氧化物超导材料物性专题报告文集, 北京大学出版社, (1988), 4; 223 页.
- [2] M. Gurvitch and A. T. Fiory, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987), 1337.
- [3] 高之爽等, 低温与超导, **17**(1988), 44.
- [4] 张杏奎等, 全国超导学术会议论文集(4), 宝鸡稀有金属加工研究所出版社, (1988), 357 页.
- [5] 侯志坚等, 全国超导学术会议论文集(1), 宝鸡稀有金属加工研究所出版社, (1988), 256 页.
- [6] 高之爽等, 第四届全国低温物性物理学术会议论文集, 郑州大学出版社, (1989), 58 页.
- [7] 薛金柱等, 第四届全国低温物性物理学术会议论文集, 郑州大学出版社, (1989), 46 页.
- [8] J. M. Tarascon, L. H. Green *et al.*, in *Chemistry of High Temperature Superconductors*, edited by D. L. Nelson *et al.*, American Chemical Society, Washington, DC, (1987), p. 198.
- [9] 解思深, 氧化物超导材料物性专题报告文集, 北京大学出版社, (1988), 42 页.
- [10] L. K. Schuller *et al.*, *Novel Superconductors. Proceedings of the International Workshop on Novel Mechanisms of Superconductors*, Berkeley, CA. USA. ZZ-26 June, (1987), New York USA; Plenum, (1987), p. 653.
- [11] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. (Japan)* **26**(1987), Suppl 26-3. Pt 3. p. 1781-2; 18th International Conference on Low Temperature Physics, Kyoto, Japan 20—26. Aug., (1987); J. G. Bednorz, *Physica B+C*, (1—3) (1987), 166.
- [12] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.*, **64**(1986), 189.

RESEARCH ON THE CONDUCTION BEHAVIOR OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ AT HIGH TEMPERATURE

GAO ZHI-SHUANG HOU ZHI-JIAN DU BAO-SHI WANG CHEN-XU
ZHU CHANG-YU LI YUN-JUN

Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450052

LIU FU-SUI

Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871

(Received 11 September 1989)

ABSTRACT

Based on the result of the YBCO's experiments at high temperatures, this paper analysed and discussed the Influences of oxygen on the YBCO's conduction behavior at high temperature and the conductive actions of one dimensional Cu—O chains. We also reported a new phenomenon of YBCO in N_2 , i.e., once the N_2 atmosphere is replaced by the O_2 atmosphere at high temperature, a rapid structural phase transition from semiconductor to metal will occur.

PACC: 7470V