

YBa₂Cu₃O_y 中氧缺位的磁通钉扎效应

胡刚进 方明虎 李钟贤^① 曾兴斌 陈南松 焦正宽 张其瑞

浙江大学物理系, 杭州 310027

张贻瞳 金 新 姚希贤

南京大学物理系, 南京 210008

1992 年 12 月 29 日收到

制备了一组不同氧含量($T_{c, mid} > 90K$)的 YBa₂Cu₃O_y 单相多晶样品. 对其结构、超导电性和磁通钉扎行为的观测结果表明: 氧缺位导致临界电流密度 J_c 和钉扎力密度 F_p 同时增加, 存在一最佳的氧缺位浓度, 可使 J_c 和 F_p 有最大程度提高. 与氧含量 $y=6.96$ 和 6.83 时的情况不同, 对 $y=6.94$ 和 6.86 的样品, 其 J_c 随磁场 H 非单调变化, $M-H$ 曲线上呈现“鱼尾效应”. 用标度律作拟合发现, 当 $6.83 \leq y \leq 6.94$ 时, $f_p(h)$ 曲线的峰值都出现在同一个约化磁场 $h(\approx 0.6)$ 处, 它表明氧缺位的存在在 YBa₂Cu₃O_y 中引入了一种新的钉扎中心.

PACC: 7460G; 7460J

引 言

自 YBa₂Cu₃O_y 体系被发现以来, 人们已对其磁通钉扎行为进行了大量的研究^[1-7]. 与传统的二类超导体相比较, 高温超导体具有各向异性强、 ξ 值小和 k 值大等特点, 因此原先在传统超导体中起重要钉扎作用的那些大尺度缺陷(如大的第二相脱溶物等)在高温超导体中可能不再是有效的钉扎中心, 甚至退化成为弱连接. 与此相反, 近原子尺度晶体缺陷的引入(如采用中子辐照等)已被证实可明显地提高其临界电流密度^[8]. 众所周知, YBa₂Cu₃O_y 的超导电性对氧含量非常敏感^[9], 因此一定程度的氧缺位造成超导电性在微观尺度上的不均匀性可能会导致附加的磁通钉扎效应. 基于这种考虑, 我们制备了一组 $T_{c, mid} > 90K$, 而氧含量各不相同的 YBa₂Cu₃O_y 样品, 观测它们的磁通钉扎行为, 并对其钉扎机制进行了分析和探讨.

实验方法

样品采用通常的固态反应法制备. 在 3.0×10^{-2} Torr 的真空中对样品进行不同温度下的热处理(20h), 然后在液氮中淬火, 得到各种不同氧含量样品.

用碘滴定方法确定出原始样品和在 320, 350, 365℃ 下真空退火样品的氧含量分别为 $y=6.96, 6.94, 6.86, 6.83$. 直流电阻和交流磁化率测量一致, 表明这 4 个样品的 $T_{c, mid}$ 都

^① 永久地址: 金日成大学物理系, 平壤, 朝鲜民主主义人民共和国.

在 90K 以上. 图 1 为原始样品和 365°C 退火样品的 R-T 曲线. 可以看到它们的 $T_{c, mid}$ 都在 90K 以上, 与原始样品相比, 真空退火样品的 $T_{c, mid}$ 略微有些降低, ΔT_c 也略有增加.

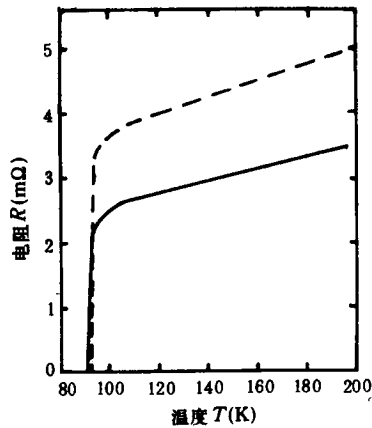


图 1 原始样品(虚线)和 365°C 真空退火样品(实线)的 R-T 曲线



图 2 $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ 样品的 SEM 图

室温下作粉末 X 射线衍射和扫描电子显微镜(SEM)分析, 证实 4 个样品均为 123 单相. 图 2 为原始样品 $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ 的 SEM 照片, 经统计平均后求出其晶粒半径约等于 $10\mu m$, 退火样品 $YBa_2Cu_3O_{6.94}$, $YBa_2Cu_3O_{6.86}$, $YBa_2Cu_3O_{6.83}$ 的晶粒大小及分布与 $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ 基本相同.

用振动样品磁强计(VSM)测得各种氧含量样品 77K 下的磁滞回线 $M(H)$. 根据 Bean 模型, $J_c = 30\Delta M/d$ (其中 ΔM 为同一外磁场值处磁滞回线上增场与减场磁化强度之差, d 为样品晶粒平均半径), 推算出临界电流密度 J_c 对磁场 H 的依赖关系, 而钉扎力密度 $F_p(H)$ 从公式 $F_p = J_c \times B$ 求得.

实验结果与讨论

图 3 示出 4 个不同氧含量样品的 $J_c(H)$ 曲线. 很显然, 与原始样品相比, 三个真空热处理后的样品不可逆场大大提高. 对 $y=6.96$ 的原始样品, 随着外磁场 H 的增大, J_c 急剧地单调下降, 其不可逆场为 0.45T 左右. 而对三个退火样品, 它们的 J_c 随着 H 的增大先是急剧下降, 在外磁场超过 0.3T 以后, J_c 的变化趋于平缓, 在 0.5—1.5T 的磁场范围里, 一直保持在 10^3 — $10^4 A/cm^2$ 的数量级上. 退火温度从低到高, 对应的不可逆场分别约为 2.26, 1.92 和 1.85T. 特别值得注意的是, 与 $y=6.96$ 和 6.83 时的情形不同, $y=6.94$ 和 6.86 样品的 $J_c(H)$ 曲线呈非单调变化, 在一定的磁场范围里出现了一个反常峰, 来源于它们 $M-H$ 曲线中的反常磁化峰, 即通常所说的“鱼尾效应”. 从图 3 中可以看到 $y=6.94$ 时 $J_c(H)$ 反常峰比 $y=6.86$ 时宽. 与图 3 相对应, 图 4 示出钉扎力密度 F_p 与磁场 H 的关系曲线. 三个热处理样品的最大钉扎力密度 F_p^{max} 及相应磁场都比原始样品有较程度的提高. $y=6.96, 6.94, 6.86, 6.83$ 样品的 F_p^{max} 和相应磁场分别为 $4.5 \times 10^7, 10.3 \times 10^7, 8.7 \times 10^7, 8.4 \times 10^7 N/m^3$ 和 0.15, 1.36, 1.13, 1.05T, 其中 $y=6.94$ 样品的 F_p^{max} 和相应磁场

最大,随着氧含量的进一步减小, F_p^{\max} 和相应磁场再度下降.对于 $y=6.94$ 和 6.86 样品,由于“鱼尾效应”的出现,使 $F_p(H)$ 曲线上的峰变得窄而尖锐,这一点在后面的约化曲线 $f_p(h)$ 中体现得更加明显.

基于上面的结果,我们认为:(1)氧缺位的存在导致了超导序参量在空间不同位置上的变化,富氧区超导电性强而缺氧区超导电性弱,这种超导电性差异的存在,即 $\Delta k \neq 0$,会引起磁通钉扎.从图 1 可以看到,365℃ 真空退火样品的 ΔT_c 大于未经退火的原始样品的 ΔT_c ,表明样品内超导电性的不均匀

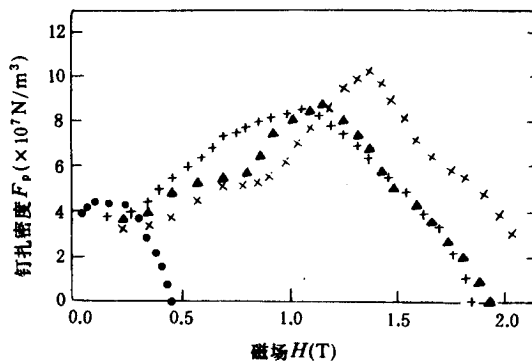


图 4 4 个 YBa₂Cu₃O_y 样品钉扎力密度 F_p 与磁场 H 间的关系 符号说明同图 3

性在增加, Δk 增大.因此真空退火样品与原始样品相比,磁通钉扎强度得到了一定程度的提高.但是高温超导体的 ξ 值很小, λ 值很大,因为 Δk 型的芯能钉扎强度与 ξ^3 成正比,这就决定了氧缺位引起的磁通钉扎不大可能是一种强钉扎. Däumling 等人^[2]在 YBa₂Cu₃O_y 单晶上得到的结果是随着氧化程度的提高,样品 J_c 单调下降,并且磁化曲线上的反常峰也趋于消失,他们认为氧缺位是强钉扎中心.而 Christen 等人^[7]在高 J_c 外延膜上得到的结果是随着氧含量的减小, J_c 单调下降,他们认为氧的减少降低了原先存在的钉扎中心的钉扎强度,使得 J_c 下降.(2)氧含量的减小在降低弱超导区超导电性的同时,也会削弱高 T_c 母体的超导电性.图 1 表明 365℃ 退火样品 $T_{c, \min}$ 比未退火样品有所下降正是体现了这一点.因此在恒定的温度下,当氧缺位浓度超过一定程度以后,微区间超导电性的差别反而减小,即 Δk 下降,钉扎强度也随之降低. $y=6.86$ 和 6.83 样品的 F_p^{\max} 小于 $y=6.94$ 样品,氧缺位存在着一个最佳浓度.(3)正如在一些传统二类超导体中出现的峰效应一样^[10],退火 YBa₂Cu₃O_y $J_c(H)$ 曲线的反常峰也可以通过同样的机制来理解.由于氧分布的微观不均匀性, T_c 和 H_{c2} 存在着微观上的不均匀分布,当外磁场升高时,缺氧的弱超导区逐渐进入正常态,成为新的有效的钉扎中心,增强了磁通钉扎强度,使 $M-H$ 曲线中的 M 值超过极小值再度上升,呈现“鱼尾效应”, $J_c(H)$ 曲线出现反常峰.目前实验上已经发现在多晶^[3]、单晶^[5]和结构样品^[4]中都普遍地存在着“鱼尾效应”.有一种观点^[6]认为晶粒内部存在着亚晶粒结构,亚晶粒之间是弱连接,“鱼尾效应”来源于颗粒超导电性.另一种观点^[5]认为样品内部存在着弱超导区,在外磁场的驱动下,弱超导区进入正常态,成为新的钉扎中心,钉扎中心数目和钉扎能的提高导致了“鱼尾效应”的出现.我们的结果倾向于后一种观点,并且认为氧缺位正是导致出现弱超导区的主要原因.如果象前一种观点认为的那样,那么

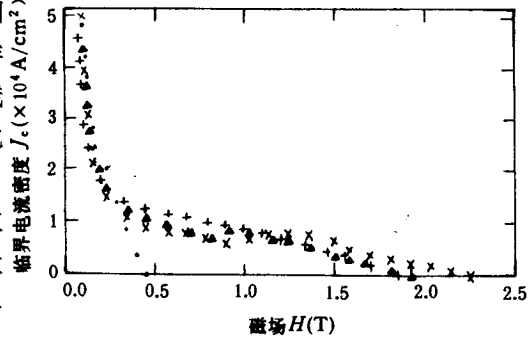


图 3 4 个 YBa₂Cu₃O_y 样品临界电流密度 J_c 与磁场 H 间的关系 ●为 $y=6.96$; ×为 $y=6.94$; ▲为 $y=6.86$; +为 $y=6.83$

未退火 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ 样品也应该呈现“鱼尾效应”，但在我们的实验中没有观测到这一效应。

如用 H/H_{irr} 作横坐标，而以归一化的钉扎力密度 $f_p (= F_p/F_p^{\text{max}})$ 作纵坐标，则可以得到如图 5 所示的结果。按照传统二类超导体的标度律理论^[10,11]，原始样品的 $f_p(h)$ 曲线峰出现在 $h \approx 0.33$ 处，这可能是晶粒界面钉扎引起的，属于磁能相互作用机制；而三个退火样品的 $f_p(h)$ 曲线峰无一例外地出现在 $h \approx 0.6$ 处，这是由富氧的强超导区与缺氧的弱超导区之间存在不为零的 Δk 引起的，属芯能相互作用机制。显然氧缺位的存在引入了新的钉扎中心。从图 5 还可以看到 $y=6.94$ 和 6.86 样品的 $f_p(h)$ 曲线峰明显比 $y=6.96$ 和 6.83 时的窄而尖锐，这正是存在“鱼尾效应”的必然后果。

氧缺位对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 磁通钉扎的影响随着温度如何变化，温度对“鱼尾效应”有何影响等，这些进一步的工作我们正在进行中。

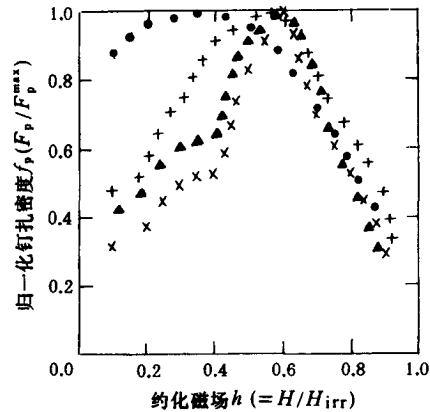


图 5 4 个 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 样品归一化钉扎力密度 f_p 与约化磁场 h 间的关系
符号说明同图 3

- [1] L. W. Song, E. Narumi, M. Yang, F. Yang, D. T. Shaw and Y. H. Kao, *Physica*, **C181**(1991),239.
- [2] M. Däumling, J. M. Seuntjens and D. C. Larbalestier, *Nature*, **346**(1990),332.
- [3] Y. Xu, W. Guan, K. Zeibig and C. Heiden, *Cryogenics*, **29**(1989),281.
- [4] P. A. J. de Groot, *et al.*, *Physica*, **C185-188**(1991),2471.
- [5] Yanru Ren, P. A. J. de Groot, F. Gencer and J. S. Abell, *Supercond. Sci. Technol.*, **5**(1992),349.
- [6] H. Küpfer *et al.*, *Cryogenics*, **29**(1989),268.
- [7] D. K. Christen and R. Feenstra, Preprint.
- [8] A. Wisniewaki, M. Baran, P. Pryslupski, H. Szymzak, A. Pajachowska, B. Pytel, *Solid State Commun.*, **65**(1988),577.
- [9] B. W. Veal, *et al.*, *Phys. Rev.*, **B42**(1990),6305.
- [10] E. J. Krammer, *J. Appl. Phys.*, **44**(1973),1360.
- [11] D. Dew-Hughes, *Phil. Mag.*, **30**(1974a),293.

FLUX PINNING EFFECT OF OXYGEN DEFICIENCIES IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

HU GANG-JIN FANG MING-HU LI ZHONG-XIAN ZENG XING-BIN CHEN NAN-SONG

JIAO ZHEN-KUAN ZHANG QI-RUI

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027

ZHANG YI-TONG JIN XIN YAO XI-XIAN

Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210008

(Received 29 December 1992)

ABSTRACT

A series of single phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ samples with various oxygen contents and $T_{c \text{ mid}}'s > 90\text{K}$ were prepared, and their structures, superconductivities, flux pinning behaviors have been determined and investigated. The experimental results show that the oxygen deficiencies result in enhancements of critical current density J_c and flux pinning force density F_p , moreover, there exists an optimal concentration of oxygen deficiencies, corresponding to the maximal enhancements of J_c and F_p . Different from the cases of $y=6.96, 6.83$, J_c of $y=6.94, 6.86$ samples vary unmonotonically with magnetic field H , correspondingly, the magnetization curves exhibit an abnormal peak known as "fishtail" effect. Fitted with the scaling law, it is found that when $6.83 \leq y \leq 6.94$, the peak in $f_p(h)$ curves appears at the same reduced magnetic field $h(\approx 0.6)$. It indicates that the existence of oxygen deficiencies introduces new flux pinning centres in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

PACC: 7460G; 7460J