

氧含量对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 超导电性的影响

物理系 马涵 07301010040

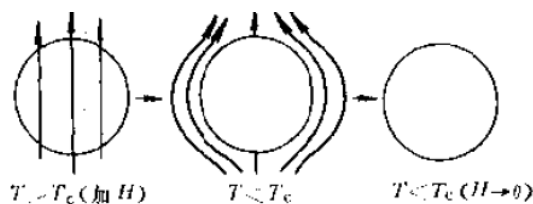
摘要: 实验中用烧结法制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, 通过改变通氧量制备不同含氧量的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 样品, 并测量这些样品的电阻以及超导相转变温度, 与已有理论对比, 深入研究氧含量对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 结构及性质的影响。

关键词: 高温超导, 掺杂, 转变温度, 相变

1. 研究背景:

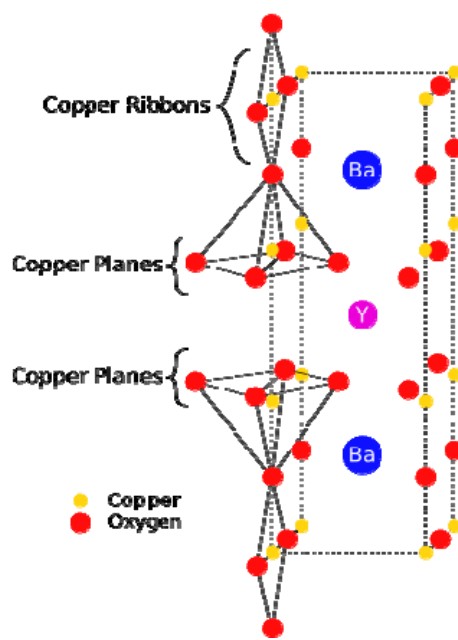
Bednorz 和 Muller 1986 年在 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 中发现高达 35K 的超导转变温度 T_c [1], 掀起了世界范围的对铜氧化物高温超导电性的研究热潮。1987 年, 亨茨维尔亚拉巴马大学的吴茂昆及其毕业生 (Ashburn 和 Torng), 与休斯顿大学的朱经武和他的学生共同发现了钇钡铜氧, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 是首个超导转变温度在液氮区 (77K) 的材料[2]。

超导体有许多特性, 其中最主要的电磁性质一是零电阻现象, 二是完全抗磁性。当把某种金属和合金冷却到某一确定温度 T_c 以下, 其直流电阻突然降到零, 这种在低温下发生的零电阻现象称为物质的超导电性。电阻突然消失的某一确定温度 T_c 叫做超导体的临界温度。由正常态向超导态的过渡实在一个有限的温度间隔里完成的。即有一个转变宽度, 它取决于材料的纯度和晶格的完整性。把超导体置于外磁场中时, 磁场不能穿透超导体, 而使体内的磁感应强度始终保持为零, 这个特性又称为 Meissner 效应。



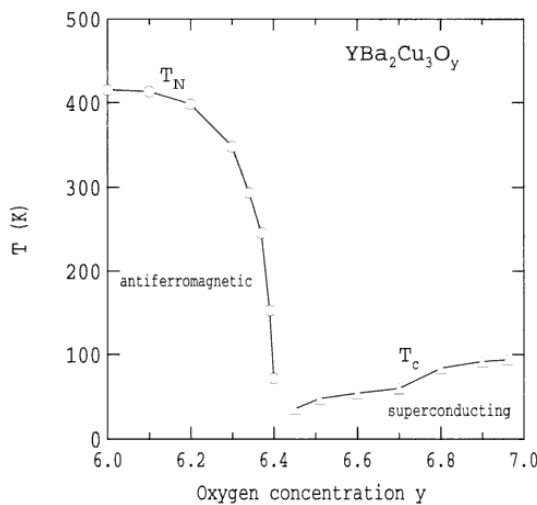
高温超导材料作为强关联体系, 其超导电性是通过反铁磁绝缘体母体化合物掺杂、引入载流子而得到的。存在 CuO_2 导电层是铜氧化物结构的共同特征, 高温超导体的磁性和反铁磁序均来源于该面上 Cu^{2+} 离子自旋间的强相互作用。当通过掺杂引入空穴载流子时, 空穴主要进入 CuO_2 面, 对阻碍 Cu^{2+} 离子自旋间的反铁磁超交换关联十分有效。超过某一临界空穴浓度后, 体系出现超导态, 低温时出现超导电性。

对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($0 < x < 1$), 上图是其结构, 导电单元由两个 CuO_2 层组成。当改变氧含量 x 时, O^{2-} 离子的含量主要是在 Cu-O 链中发生变化, 以对导电层中的载流子浓度起调节作用。当有 x 浓度的氧原子从零价态氧原子变成链上的 O^{2-} 离子时, 将导致氧原子得到 $2x$ 浓度的电子形成 O^{2-} 离子, 在此过程中电子一半来自于链上的 Cu^+ , 另一半从导电层转移而来, 这就相当于 CuO_2 面上引入相应浓度的空穴, 故 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 是一种空穴掺杂型高温超导体。显然, 未掺杂的母体化合物为反铁磁绝缘体, 经掺杂, 当空



高温超导材料作为强关联体系, 其超导电性是通过反铁磁绝缘体母体化合物掺杂、引入载流子而得到的。存在 CuO_2 导电层是铜氧化物结构的共同特征, 高温超导体的磁性和反铁磁序均来源于该面上 Cu^{2+} 离子

穴浓度 x 达到 0.3 时[3]，反铁磁长程序消失，系统过渡到只有短程磁序的绝缘相，紧接着发生相变，当 $T < T_c$ 时，呈现出超导电性，由左图可以看出，最佳掺杂时，超导相转变温度高达 92K[2]，此时氧的掺杂量为 $x=0.92$ [3]。继续掺杂，高温超导电性消失，系统进入正常费米液体状态，相当于一个空穴掺杂的半导体，对其进行测量将会出现半导体导电性质。



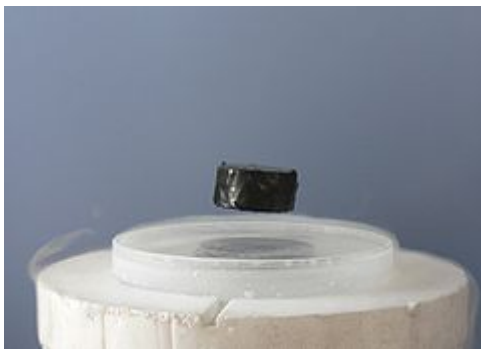
2. 实验:

1) 样品的烧制

利用常压烧结的方法制备具有高温超导电性的 YBCO 材料。将纯度为 99.9% 的 Y_2O_3 、化学纯的 $BaCO_3$ 及化学纯的 CuO 以 Y:

Ba: Cu=1: 2: 3 的摩尔比粉末共五克充分混合并研磨，之后进行第一阶段焙烧，然后用油压机压成 5 片，每片为 $1.5 \times 0.5 \times 0.1$ 的立方体，再进行第二阶段焙烧得到超导样品。对应固体样品的总质量 5g，在第二阶段焙烧期间在温度上升到 400C 时，开始通流量为 0.8L/Min 的氧气，在降温到 300C 时停止供氧。

制作完成后，可用 Meissner 效应来检验样品是否具有超导电性。实验中取一好样品作为种子样品捣碎后与固体原料掺杂均匀研磨后进行两个阶段的焙烧，制成的样品在液氮温度下出现 Meissner 效应，说明其在低温下出现超导电性。将烧制成的样品再次重复第二阶段焙烧，第三次烧制成的样品不再出现 Meissner 效应，说明液氮温度下其超导电性再次消失。将老师制作的参考样品、自己烧制的样品、重复第二阶段焙烧后的样品编号为 A、B、C。



2) Meissner 效应对样品超导电性的检测

Meissner 效应可以通过磁悬浮实验直观演示：当一个小的永久磁体放置到超导样品表面附近时，由于永久磁体的磁通

线不能进入超导体，在永久磁体与超导体之间存在的斥力可以克服样品的重力，从而使样品悬浮在小磁体上方一定高度。本次实验中由于观测容器的直径大于小磁体的直径，所以样品同时受到小磁体的排斥与重力的作用，会趋向容器底部边缘运动，最终贴在容器地步的边缘。用筷子拨动样品，明显能够感觉到排斥力。参考样品和本次实验中烧制制成的样品放置于容器中的小磁体上，容器中导入液氮之后，均出现上述现象，说明此时样品出现了超导电性，而重复第二阶段焙烧后的样品在上述处理之后并没有出现被小磁体排斥的现象，说明其没有超导电性。

3) 电阻的测量

将 A、B、C 样品分别放置于同一环境中，这表示它们处于相同的温度（室温 30C）、压强、气体环境（氧气分压均匀且一定）中，用万用表测量得到 A、B、C 样品的电阻分别为 80Ω ， 118Ω ， 1.5Ω 。从电阻的大小可以

4) A、B 样品超导相转变温度的测量

①如下左图所示，在 A、B、C 样品上制作电极 1、2、3、4，将制作好的电极分别

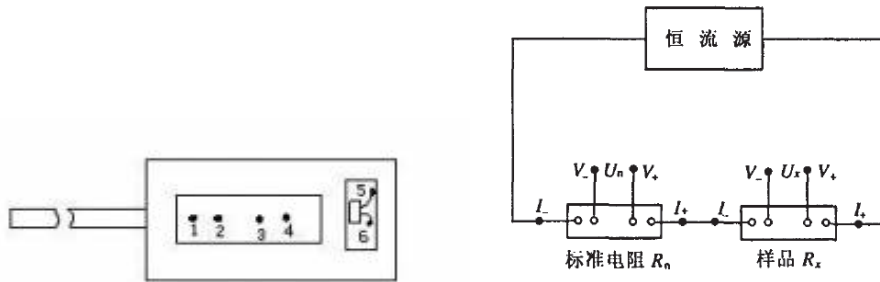
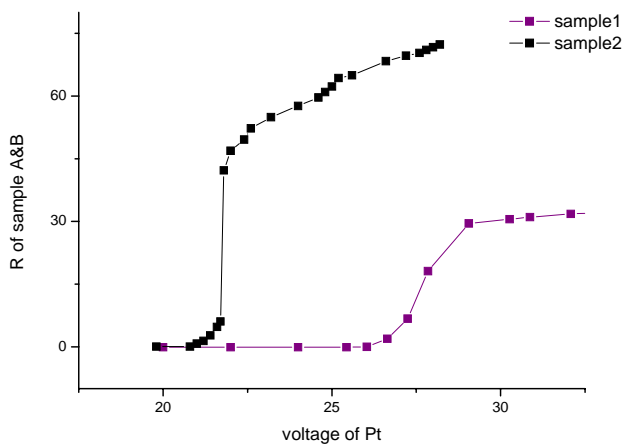


图 2 四引线法测量电阻

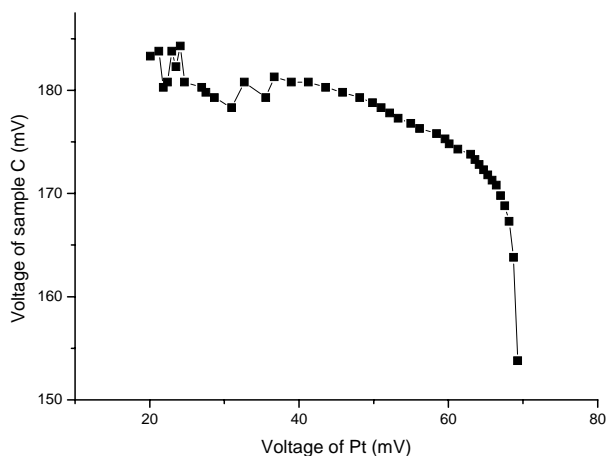
如上右图用四接线法与样品架相连。把铂电阻放在探测样品架铜块内样品附近，焊接到样品架上。

②将焊接到样品架上的样品外侧套上一个金属屏，将样品从室温环境中插入装有



1/3 液氮的液氮瓶中，逐渐降低样品在瓶中的位置，利用瓶中空气温度的梯度逐渐降低样品的温度，直至样品深入进液氮中，达到液氮温度 77K。在整个过程中，保持通过样品的电流不变(为 5mA)，记录样品 2、3 焊点之间的电压随着铂

电阻电压的变化，对照铂电阻温度计电压-温度关系表，便可以得到样品电阻随温度的变化。上图是样品 A 与样品 B 的电阻随温度的变化图。可以看出两者的电阻在低温区都有一个显著的下降，而从电压表上读出的样品的电阻在低温时均为 0Ω ，说明样品 A、B



均发生了从正常态向超导态的转变，转变温度不同，而且正常态的电阻-温度曲线也不大相同，正常态的电阻阻值也不同。

5) 样品 C 的电阻随温度的变化

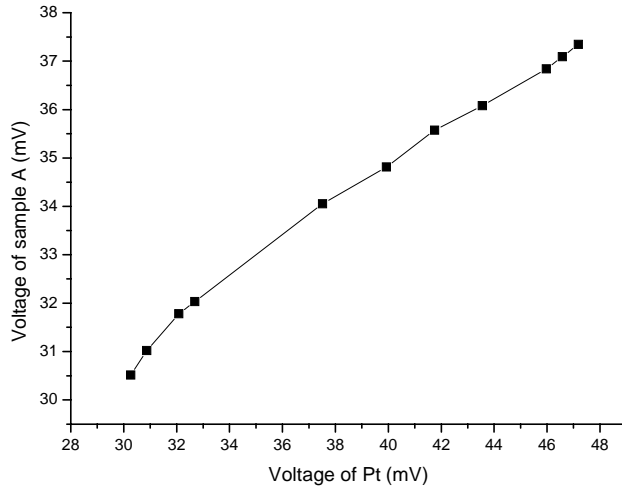
对样品 C 也进行上述相同测量，用 X-Y 仪记录

其电阻随温度的变化曲线，如下图所示。可以看出当通过样品的电流保持 5mA，其电压随温度的升高，指数型衰减，由于测温范围有限，所以无法判断当温度很大时，其电阻如何变化。还可以看出，当温度很低时，样品的电阻非常不稳定，总体趋势虽然是在增

大的，但是曲线波动较大，估计是由于温度过低，造成电子运动不稳定，另一方面，铂电阻工作也不稳定。

6) A 样品正常态电阻随温度的变化

从下图可以看出，A 样品正常态时，电阻随着温度的升高几乎线性的变化。



3. 结果分析

1) 氧含量对样品正常态电阻的影响

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 中各原子的构型分别为： $\text{Cu}: [\text{Ar}](3d)^{10}(4s)$ ， $\text{O}:[\text{He}](2s)^2(2p)^4$ 。在 CuO_2 导电层中，Cu 失去两个电子变成 $(3d)^9$ 构型，而氧得到两个电子，形成 $[\text{He}](2s)^2(2p)^6$ 构型。当 $x=0$ 时，系统是未掺杂的母体化合物， Cu^{2+} 中未配对的 d 电子处于 $3d_{x^2-y^2}$ 态，使得 Cu^{2+} 具有 1/2 自旋，而此时氧原子的最外层电子轨道被填满，自旋为零，所以在考虑该体系时可以略去氧原子的微小作用，将 CuO_2 面简单看作是铜离子的二维正方格子。



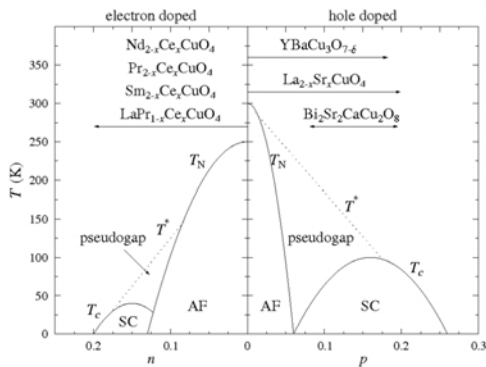
根据窄带强关联理论，由于 d 轨道上电子双占据需要克服强大的库仑相互作用，所以在未掺杂体系中，每个格点上电子的平均占据数为 1，电子只有与其相邻格点上的电子间有自旋相互作用，而不能从一个格点跳到另一个格点，实验以及计算都表明，该体系的基态为取向向上的自旋和取向向下的自旋在二维正方晶格上交错的排列，形成如左图所示的反铁磁长程序。故超导体母体化合物是反铁磁绝缘体。

当掺杂浓度 $x \neq 0$ 时，实验证明掺杂时空穴进入 CuO_2 平面的氧原子上，反铁磁长程序对于在氧原子上出现的空穴十分敏感。掺杂后进入 CuO_2 平面中氧原子处的空穴使氧离子从 O^{2-} 变为 O^- ，由于氧原子上的空穴自旋 1/2，与两边的 Cu^{2+} 自旋也有反铁磁交换作用，其交换作用的强度还大于两个 Cu^{2+} 离子之间的反铁磁交换作用，这使得氧空穴两边的 Cu^{2+} 离子自旋取向从原来的反平行趋向于平行的排列，导致 Cu^{2+} 离子的反铁磁长程序被破坏，从而导致关联能的降低，使得材料导电能力提高，这就是不同掺杂浓度的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 在同样环境下具有不同电阻的缘故。同时，可以看出测量掺杂样品的电阻可以作为定性判断 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 氧掺杂浓度的一种粗略的方法。

故在本次实验中，A 样品的电阻 80Ω ，B 样品的电阻 118Ω ，由于 A 样品是参考样品，故 B 样品弱掺杂，而 C 样品的电阻 1.5Ω ，远小于前两者，所以 C 样品过度掺杂。这个结论与实验过程及条件相符合。

2) 氧含量对样品超导态转变温度的影响

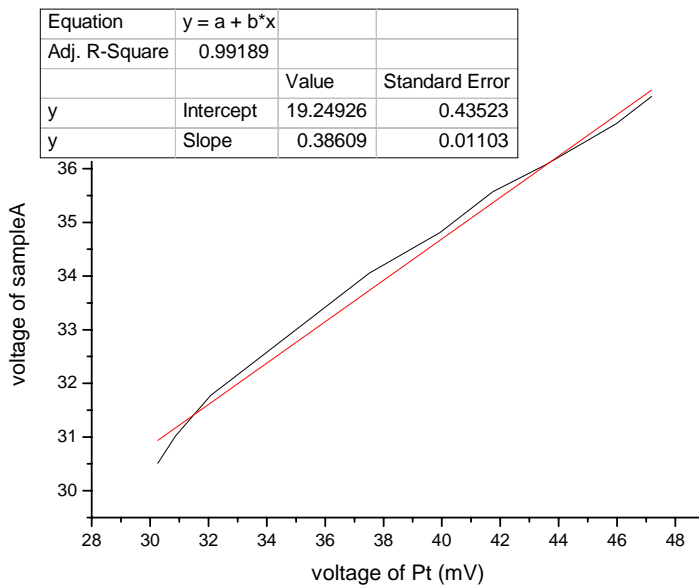
取温度 T 为纵轴，用掺杂程度作为横轴，可将氧化物高温超导体相图归纳为如下通用相图。从下图可知，母体化合物为反铁磁绝缘体。当掺杂时，反铁磁长程序迅速消失。继续增加掺杂浓度，系统进入强关联金属区，降温，体系中巡游电子形成 cooper 对，体系进入超导态。进一步掺杂，系统最终进入正常区，降温时不再出现超导电性。



其中，对应于最高转变温度 T_c 的掺杂称为最佳掺杂，掺杂量大于或小于这个数值，分别称为过掺杂和弱掺杂，这三个区域中正常态有很大差别[4]。

本次实验中，对 A、B 样品转变温度的测量中，A 样品是参考样品，故其转变温度 T_c 可高达最佳掺杂的转变温度 92K，由于实验误差的存在，本次实验中测量得到样品 A 的转变温度约为 95K。而 B 样品，由于其掺杂程度小于最佳掺杂，所以其转变温度也小于最佳掺杂的转变温度，从图中得到其转变温度为 81K，与相图相符。

由对 A 样品正常态电阻随温度变化的测量可知，图像近似于一条直线，用直线拟合得到：



从拟合结果看来，图像还不能算是一条直线，因为最佳掺杂样品的正常态并不是金属，但是与纯金属的输运性质有些类似。

而本次实验中对 C 样品的电阻随温度变化的测量中显示，当掺杂过多时，样品不再有超导性，由于空穴掺杂过多，反铁磁长程序完全被破坏，体系可用费米液体理论描述。由于样品是空穴掺杂，所以其行为类似于 N 型半导体，从实验测量的等效电阻随温度的变化图来看，电阻随温度的升高指数减少，但是该曲线曲线与通常的半导体等效电阻和温度的关系不大相同，说明过掺杂后的样品与半导体还是有差别，但是其导电行为与半导体有相似之处，是因为其内部输运性质同半导体相似。

4. 小结

通过本次实验，对高温超导的实验制备与理论基础有了进一步了解。特别感谢徐师

傅对实验中清洗模具的建议与指导。特别感谢我的导师在高温超导理论方面对我的指导。

【参考文献】

- [1] J.G.Bednorz and K.A.Muller, *Z.Phys.B* 64,189 (1986); *Rev.Mod.Phys.*60,585(1988).
- [2] M.K.Wu, C.W.Chu et al., *Phys.Rev.Lett.*58,908 (1987).
- [3] S.W.Haas, 1995, *Dynamical properties of strongly correlated fermionic systems*(Florida State University), Ph.D thesis.
- [4] Sarmago, R.V., 1991.*Preparation and Characterization of Bulk $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Superconductors*. Masteral Thesis in Physics. National Institute of Physics.