

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0259-04

氧缺陷的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 高温超导体光辐照研究

程国生 吴晓庆 陈 腊

(南京信息工程大学数理学院, 江苏 南京 210044)

摘要 利用 Janis CCS-350 制冷机(最低可达 10 K)提供低温环境,从室温到 200 K,利用真空泵持续抽取真空,使氧缺陷 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 超导体中的氧重新分布。实验表明,在缺氧环境下,样品氧缺陷现象加剧,超导临界温度降低,直至到正常态,利用原位光辐照氧缺陷 YBCO 样品产生持续光电导效应或光诱导超导电性效应,可以部分地抵消氧缺陷对超导电性所引起的破坏,而对 YBCO, $x < 0.1$ 时,其转变温度 T_c 高于 90 K 的样品,在缺氧环境下,样品氧缺陷现象变化和光辐照效应不明显。讨论了 YBCO 超导体在能隙比一般半导体光电材料至少要窄约二个数量级,又具有较高的光学吸收系数的情况下,光子作用下高温超导体内各种元激发之间的相互作用过程,对实际应用 YBCO 超导体光学性能,理解机制设计仪器有现实意义。

关键词 材料;超导体;氧缺陷;光辐照;临界温度

中图分类号 TH142.8;TM26 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0259

Study of the Photon Radiation and Superconductor of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ under the Oxygen Deficient Environment

Cheng Guosheng Wu Xiaoqing Chen La

(College of Math and Physics, Nanjing University of Information and Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China)

Abstract Using Janis CCS-350 refrigerator (which lowest temperature is 10 K) to provide the low temperature environment, from room temperature to 200 K, then using the vacuum pump continuously to make the oxygen in the oxygen deficiency $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) sample to redistribute. The experiments show that under the anoxia condition, the oxygen deficiency of the YBCO sample become worse. At the same time, the critical superconductive temperature become lower until to the normal status, and the situ photon radiation over the oxygen deficiency YBCO sample generates continuous photon conductive effect and photon induced superconductive effect, which can partly counteract the oxygen defect which induces destroy to the superconductivity. For YBCO when x is smaller then 0.1, the samples whose convert temperature T_c higher than 90 K have unobvious oxygen deficiency and photon radiation effect under the anoxia condition. It is discussed the reactions between different elements induced by photon effect in the YBCO superconductivities, under the situation that the energy gap is less than normal semiconductivities for at least two orders, and the situation of higher photo absorption coefficients. It is helpful to the application of YBCO superconductivity and useful for understanding the mechanism of the high temperature superconductor.

Key words materials; superconductor; oxygen deficient; photon radiation; critical temperature

1 引 言

具有三明治结构的高温超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO), CuO_2 面是导电层, Cu-O 链为载流子库层,通过掺杂、元素替代、静高压、改变氧含量、“光掺杂”等手段,使载流子库层向导电层源源不断地提供载流子,是其出现超导电性的前提之一^[1~3]。YBCO 超导性能与氧含量密切相关,当 $x < 0.1$ 时,其临界温度 T_c 高于 90 K; YBCO 能隙比一般半导体光电材

料至少要窄约二个数量级^[4],光学吸收系数较高^[5],光子作用下高温超导体内各种元激发之间的相互作用过程尚不完全清楚^[6]。利用同位素、电阻、热重分析和内耗等研究方法对 YBCO 中的氧扩散(包括进氧和脱氧)已有较多研究,在 500 °C 左右增氧是常见的方法^[7]。实际应用时 YBCO 的稳定性至关重要,研究氧缺陷 YBCO 处于缺氧环境下的稳定性有重要价值。超导体临界温度 T_c 与晶体结构关系密切,

基金项目 江苏省教育厅自然科学基金(02KJJD140005)和南京信息工程大学自然科学基金(QD01)资助项目。

作者简介 程国生(1954—),男,教授,主要从事超导物理性能与结构的研究。E-mail:gs_cheng@163.com

氧缺陷 YBCO 在缺氧环境下,处于导电层 CuO_2 面和载流子库层 Cu-O 链区氧含量和电子结构也必将变化。利用真空泵持续抽真空的实验表明:氧缺陷 YBCO 在缺氧环境下的时间增长,样品氧缺陷现象加剧,超导体临界温度降低,甚至达到正常态,利用低温条件下光辐照氧缺陷 YBCO 样品产生持续光电效应或光诱导超导电性效应^[1~3],部分抵消氧缺陷对超导电性所引起的破坏。讨论 YBCO 超导体不同氧环境下超导电性变化的原因,找到了保持氧缺陷 YBCO 超导临界温度的方法,阐述了氧缺陷 YBCO 光辐照模型,对实际应用 YBCO 超导体设计器件^[8],理解高温超导机制有一定现实意义。

2 实 验

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导样品制备采用传统的固相反应法,将分析纯的 Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO 按原子计量比 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}$ 为 1:2:3 精确称量,均匀混合,焙烧后再混合压片,在 930 °C 烧结 24 h,得到具有一定氧缺陷的 YBCO 样品。利用 Janis CCS-350 制冷机(最低可达 10 K)提供低温环境,使用 AgilentE3631A 电流源和 Agilent34401A 多用表,采用标准四引线方法进行电性能测试。在室温到 200 K,利用南京真空泵厂生产的 2X-4 型旋片式真空泵(极限真空 6×10^{-2} Pa,抽速 4 L/s),抽取真空 2 h 再开制冷机,在没有激光辐照和有光辐照情况下,测得样品降温 and 升温情况下的临界温度(见表 1 中 0 时间辐照所对应的临界温度)。经过一天时间,再次重复以上程序(实验结果见表 1)。光辐照光源采用南京玄武仪器厂生产的 HN-2 型氦氛激光器,其模式为单模,规格为 250 mm,波长为 632.8 nm,最小输出功率为 1.5 mW,输入电压为 220 V,工作电流为 4.5 ~ 5 mA;利用台湾 TES-1330A 数位式照度计,实际测得样品表面的光照度为 186.1 lux。激光通过扩束镜和制冷机光学窗口均匀地打在样品上,制冷机内样

表 1 不同光辐照时间的零电阻临界温度和 midpoint 转变温度
Table 1 Zero resistance critical temperatures and the midpoint transmission temperatures of different photon radiation time

Time /min	Warming T_{co}	Cooling T_{co}	Cooling T_{mc}	Warming T_{mc}
0	79.0	76.2	80.9	82.8
5	75.0	71.0	77.1	79.9
10	75.3	70.8	76.1	79.6
20	74.2	70.4	75.7	79.3
40	74.3	70.5	74.9	78.7

品除接受激光的一面暴露,其余的三面均用铝箔包好,测得不同光辐照时间下的样品的 $R-T$ 关系(见图 1,图 2)和临界转变温度与不同光辐照时间之间的关系(图 3),光辐照时样品的温度在 90~120 K 之间,辐照时间指每次对样品进行光辐照的时间。

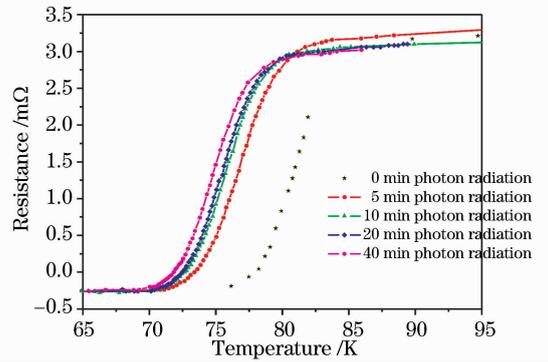


图 1 降温时临界温度与不同光辐照时间的关系

Fig.1 Relationship between the critical temperatures during the temperature falling period and the different photon radiation time

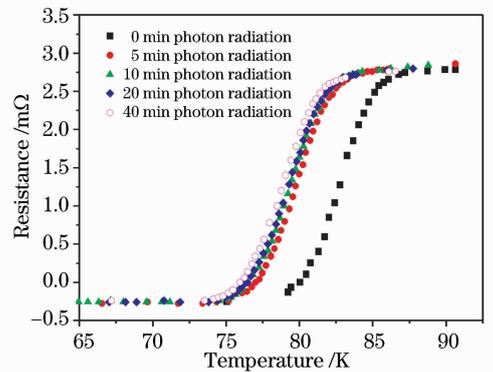


图 2 升温时临界温度与不同光辐照时间的关系

Fig.2 Relationship between the critical temperatures during the temperature rising period and the different photon radiation time

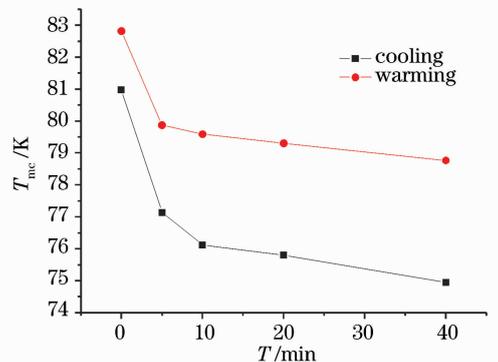


图 3 中点转变温度与不同光辐照时间的关系

Fig.3 Relationship between the midpoint transmission temperatures and the different photon radiation time

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果分析

从表 1 和图 1~3 可以看出：1) 样品接受光辐照 5 min 后，其临界温度比未进行光辐照时的要降低很多，其原因是氧缺陷的 YBCO 样品在缺氧环境下，经过一天多时间，由于氧解吸导致氧缺陷程度增大，而持续光电导性和光致超导电性带来的超导临界温度的提高程度比氧缺陷导致的超导转变性能的降低程度要小得多，从而使样品的超导转变性能大幅度降低。2) 样品接受光辐照时间从 5 min 增加到 40 min 的过程中，尽管临界温度一直在下降，但幅度明显减小，其原因只能是光辐照作用与氧解吸影响的抵消，使下降幅度变缓，甚至光辐照作用超过氧解吸的影响。从图 1, 2 看出，样品降温时的临界温度和升温时的临界转变温度变化趋势非常相似。实验表明，光辐照可以改变样品的临界温度，减小样品氧解析的影响。还可以看出，光辐照对样品的超导性能的影响与降低氧缺陷对样品超导性能的影响存在一定的相似之处，对同一样品，在两天之后，再次对此样品进行 $R-T$ 曲线测试，但样品已不再具有超导电性。用相同的光源辐照，分别辐照 5 min, 10 min, 20 min 和 40 min 后，样品均不具备超导性。从低温到室温，从超导态到正常态，持续的氧缺陷环境，使样品表面的链氧很容易向外扩散，导致 Cu—O 链结构重新分布，链区氧扩散易于溢出体外造成晶体结构破坏，影响其超导性能，超出通过光辐照诱导超导电性的限度。对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中的 $x < 0.1$ 时，临界温度 T_c 高于 90 K 的样品，相同实验表明，缺氧环境下 YBCO 样品氧解析现象和光辐照效应均不明显。

3.2 光辐照理论分析

光子作用下高温超导体内各种元激发之间的相互作用尚不清楚^[6]，YBCO 的光响应特性属辐射热效应和非平衡光效应^[9,10]，YBCO 能隙比一般半导体光电材料至少要窄约二个数量级^[4]，光学吸收系数较高^[5]，光掺杂可以改变超导性能^[1~3,11~13]。无论何种样品，光照后样品的阻温曲线都向高温方向平行移动。样品的电阻率与光照前相比有所降低，霍尔系数在光照后发生变化，结构也产生变化，类似于 YBCO 中增加氧掺杂，超导临界温度提高^[11~13]。本文实验间接证明了这一点。在 YBCO 超导体中，氧扩散的激活能约为 1 eV，可见光的能量均大于 1 eV，氦气激光器光子的能量为 1.9 eV，从能量角度讲，光激发或光掺杂能够起到氧扩散的作用。

俄罗斯科学院的 Kudinov^[1] 首先发现 YBCO 高温超导的持续光电导效应和光诱发超导效应，此后许多科学家对此现象提出模型解释高温超导持续性光电导和光致超导电性现象。这些模型包括光致电荷转移、光助氧有序等^[1~3,11~13]。Kudinov 等提出光致电荷转移模型：吸收的光子产生电子-空穴对，电子以某种几率被转移到临近的 CuO_x 链层，被束缚在深能隙的氧空位上，以类似于 O^{-1} 的方式影响晶体结构，局域地产生正交结构形变。生成的自由空穴位于 CuO_2 平面上，产生额外电导率。光照期间， CuO_2 平面上可移动的空穴浓度增加，因此电阻减小，电导率变大。研究液氮淬火的氧缺陷 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 样品时发现，这些淬火的样品低温衰变可使 c 轴变化，正交相增加，转变温度提高，而此过程的氧含量并未发生变化，这种现象可归因于 CuO_x 链上的氧有序，基于此现象，Osquiguil 等^[2] 认为，光辐照所引起的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的奇异行为也是由 CuO_x 链上的氧有序所造成的，提出光助氧有序模型。持续的光电导效应（简称 PPC 效应）和光诱导的超导电性（简称 PISC 效应）的物理图像已形成共识：在光掺杂实验中，入射光子产生电子-空穴对，Cu—O 链层的氧空穴可看作是光激发电子的陷阱，可将电子俘获，俘获的电子产生晶格畸变，形成空穴复合的能量势垒。结果空穴转移到 CuO_2 面层，导致载流子数增加而电导率提高，光辐照后的正电子湮没谱实验表明 Cu—O 链区的局域电子密度减少^[14]，也间接证明这一点。 CuO_2 平面的空穴导电对超导电性负责， CuO_x 链层的缺陷对光照后氧化物超导体的电导率增大起着至关重要的作用。

3.3 氧扩散与光辐照的关联

YBCO 中的进氧和脱氧过程是由表面反应或壳层效应控制的，YBCO 进氧和脱氧，有相同的速率^[7]，利用电化学方法也可以对 YBCO 充氧^[15]，在过去的实验研究和理论研究中，发现 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 超导电性和晶体结构不仅受到氧的化学计量 x 的影响，而且也会受到基面内氧有序——即 Cu—O 链上氧的排列方式的影响。在基面内的氧有序的不同类型构成了在该面内的氧的正交超结构，这一正交超结构已分别用电子衍射，X 射线衍射，中子衍射及电子显微镜所观察到。正交 II 相在 $x = 0.5$ 附近和 $x = 0.32$ 都被观察到；正交 III 相在 $x = 0.65, 0.7, 0.73, 0.77, 0.72, 0.83$ 和 $0.67 \sim 0.75$ 时也都可观察到。这里所说的正交 II，正交 III 相是由于基面 (AB 平面) 内 Cu—O 链上氧的不同排列产生的沿 A

方向的超结构。可以看到氧含量与超导电性和晶体结构之间有非常密切的关系,氧含量的变化影响到样品超导转变温度 T_c 的高低,而且不同的氧含量区域样品的晶体结构也有所不同。超导材料中的各种有序如轨道有序、电荷有序(条纹相)及自旋有序等是高温超导机制研究的核心^[16],人们通过对各种有序的研究发现可能在这些“有序现象”中存在着高温超导的真正原因。因此 YBCO 氧含量及氧有序的研究,和光辐照氧缺陷 YBCO 与氧有序研究,对于阐明高温超导机制有重要意义。尽管结构与超导电性间关系并非那么简单,但却是深入研究物理性质的第一步,也是理解机制的前提,更会为发现和合成新型材料提供线索。CuO₂ 平面导电的载流子是空穴,数目受总体的化学构成 CuO_x 链和 CuO₂ 平面间耦合及电荷转移量的制约。Y 层, BaO 层, CuO_x 链层都是绝缘层。单个原胞内氧含量可从 6~7 个氧原子的范围变化,与这一变化相关的氧原子位于 CuO_x 链上, YBCO 晶体结构显示, CuO_x 层的氧位未完全充满,通过加入外界氧原子或者吸收光子可以发生电荷转移^[1]。相反,在氧缺陷环境下的脱氧,和充氧类似,链区氧的失去,使超导电性和晶体电子结构发生变化,氧缺陷环境下,利用光辐照效应,可以补偿氧缺陷的影响,持续的光辐照对保持 YBCO 超导电性的稳定性有积极作用,对应用超导电性有重要价值。

4 结 论

利用 Janis CCS-350 制冷机(最低可达 10 K),在室温到 200 K 的氧缺陷环境,测量氧缺陷 YBCO 超导临界温度的变化,通过分析,说明氧缺陷的 YBa₂Cu₃O_{7-x} 样品超导电性与氧含量关系密切,样品随缺氧环境时间的增长,氧缺陷现象加剧,超导临界温度降低,甚至达到正常态,利用低温原位光辐照,部分抵消氧缺陷对超导电性所引起的破坏;光辐照样品超导性能与提高样品氧含量,对样品超导性能的影响有相似之处; CuO_x 链层的缺陷对光照后氧化物超导体的电导率增大起重要的作用。找到了保持氧缺陷 YBCO 超导稳定性,克服氧缺陷带来的氧析出现象,保持或“提高”超导体临界温度的方法——光辐照,利用光辐照氧缺陷 YBCO 样品产生持续光电效应或光诱导超导电性效应,探索氧有序和光辐照的关联,对实际应用超导体,理解超导机制有现实意义。

参 考 文 献

- 1 V. I. Kudinov, I. L. Chaplygin, A. I. Kirilyuk *et al.*. Persistent photoconductivity in YBCO films as a method of photodoping toward metallic and superconducting phases [J]. *Phys. Rev. B*, 1993, **47**(14):9017~9028
- 2 E. Osquiguil, M. Maenhoudt, B. Wuyts *et al.*. Photoexcitation and oxygen ordering in YBa₂Cu₃O_{7-x} films [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, **49**(5):3675~3678
- 3 C. Stocking, G. Heine. Photo-induced increase of the superconducting coherence lengths in oxygen-deficient YBCO thin film [J]. *European Phys. J. B*, 2000, **18**(2):227~231
- 4 Konstantin A. Kouzakov, Jamal Berakdar. Photoinduced emission of cooper pairs from superconductors [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**(25):257007
- 5 A. Jukna, V. Lissauskas, J. Parseliunas *et al.*. Photoresponse studies of pulsed-current $I > I_c$ biased YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films [J]. *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 2004, **402**(1):61~66
- 6 Y. Paltiel, E. Zeldov, Y. N. Myasoedov *et al.*. Dynamic instabilities and memory effects in vortex matter [J]. *Nature*, 2000, **403**(6768):398~401
- 7 Zhang Yulong, Yao Xin, Zhang Hong *et al.*. The oxygen in- and out-diffusion behavior in melt-textured YBCO measured by thermogravimetry [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(7):3383~3386
- 张玉龙,姚 忻,张 宏等. YBCO 熔织结构准单晶中的进氧和脱氧扩散研究[J]. *物理学报*, 2005, **54**(7):3380~3386
- 8 Liu Juanxiu, Yang Kai, Liu Lin *et al.*. Nonequilibrium optical response and recover time of high temperature superconductor microstrip [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(2):195~198
- 刘娟秀,羊 恺,刘 霖等. YBCO 高温超导微带线的非平衡光响应及其恢复时长[J]. *中国激光*, 2007, **34**(2):195~198
- 9 E. Zeldov, N. M. Amer, G. Koren. Enhanced flux creep and nonequilibrium optical response in YBa₂Cu₃O_{7-x} epitaxial films [J]. *Physica C: Superconductivity*, 1989, **162-164**(Part 2):1599~1600
- 10 D. Asakura, J. W. Quilty, K. Takubo *et al.*. Photoemission study of YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films under light illumination [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**(24):247006
- 11 W. Markowitsch, C. Stockinger, W. Lang *et al.*. Photoinduced enhancement of the c-axis conductivity in oxygen deficient YBCO thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(9):1246~1248
- 12 J. H. Hao, G. G. He, D. X. Lu *et al.*. Photoexcitation and transport characteristics in doped manganite thin films [J]. *Materials Lett.*, 2000, **46**(4):225~228
- 13 A. Fainstein, B. Maiorov, J. Guimpel *et al.*. Annealing disorder and photoinduced order of oxygen chains in detwinned YBa₂Cu₃O_{6.35} single crystals probed by Raman scattering [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(6):4298~4304
- 14 G. S. Cheng, J. X. Shang, X. G. Li *et al.*. Study of photoirradiation for YBCO compounds and the electron structure by positron experiment [J]. *Physica C*, 1997, **282**:1283~1285
- 15 Guo Juan, Cheng Guosheng, Dong Cheng. Crystal structure and superconductivity of YBCO oxidized by electrochemical method [J]. *Chin. J. Low Temp. Phys.*, 2004, **26**(1):21~24
- 郭 娟,程国生,董 成. 电化学氧化 YBa₂Cu₃O_{6+x} 的晶体结构和超导电性研究[J]. *低温物理学报*, 2004, **26**(1):21~24
- 16 Y. ToKura, N. Nagaosa. Orbital physics in transition-metal oxides [J]. *Science*, 2000, **288**:462~464