

# PMP 法 YGdBaCuO 超导体的磁通钉扎研究

冯 勇 周 廉 杨万民 张翠萍 汪京荣 于泽铭 吴晓祖

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

(1999 年 3 月 22 日收到)

利用 X 射线衍射、扫描电镜和 SQUID 磁强计研究了粉末熔化(PMP)YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 和掺 Gd 的 YBCO 超导体的微结构、超导性能、磁通钉扎特性及鱼尾效应等。发现在掺杂 Gd 的样品中当温度低于 70 K 时出现鱼尾现象( $H \perp c$ ),而在纯 YBCO 中无鱼尾出现。添加 Gd 有助于提高  $J_c$ , 增强钉扎, 并认为由掺 Gd 所引起的 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> 粒子尺寸的减小, 应力场钉扎和磁性钉扎是  $J_c$  增加的原因。

PACC: 7472B; 7460G; 7460J

## 1 引 言

临界电流密度( $J_c$ )是阻碍高温超导体强电应用的一个最主要的因素,因此自从高  $T_c$  超导体发现后人们就一直在努力提高  $J_c$ , 并取得了很大的进展。至今已发展出了许多熔化工艺,如熔融结构生长(MTG)法、液相处理法、熔融粉末熔化生长(MP-MG)和粉末熔化处理法(PMP)<sup>[1-4]</sup>,能有效地克服 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(YBCO)超导体中的弱连接,大幅度提高  $J_c$ 。然而 YBCO 样品在磁场中的  $J_c$  仍然偏低,需要进一步使  $J_c$  增加,其中一个有效方法是在 YBCO 中引入强磁通钉扎中心。

众所周知,高温超导体的磁通钉扎机制是十分复杂的,至今还没有统一的认识。近年来的研究表明,YBCO 中的位错、层错、孪晶、氧缺位及由辐照产生的缺陷等都能有效地钉扎磁通<sup>[5-8]</sup>。此外,尽管 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>(Y211)粒子的钉扎机制尚不清楚,但是细小 211 粒子的加入确实有助于改善 YBCO 超导体的机制性能和磁通钉扎特性<sup>[9]</sup>。另一方面,通过 Pt、Rh、CeO<sub>2</sub> 等的化学掺杂能进一步增强样品的磁通钉扎能力<sup>[10,11]</sup>。有学者发现 Hf-Ca 部分代替 Y 能提高 YBCO 晶粒内的电流密度,作者认为 Hf 或 Hf-Ca 优先替代 Y 可作为钉扎中心<sup>[12]</sup>。我们的研究结果表明 Ho 部分代替 Y 和 Sn 部分代替 Cu 有利于  $J_c$  的提高和微观结构的改善<sup>[13-15]</sup>。由于化学掺杂易于控制,没有破坏性,并且能非常有效地提高  $J_c$ ,因此深入研究化学掺杂效应不仅对物理研究十分重要,而且对实际应用非常有益。

本文通过 PMP 方法制备 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 和 Y<sub>0.4</sub>

Gd<sub>0.6</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 超导体,利用交流磁化率、SQUID 磁强计等研究 Gd 部分替代 Y 对超导性能和磁通钉扎的影响。

## 2 实验过程

采用粉末熔化处理法制备名义组分为 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(YBCO)和 Y<sub>0.4</sub>Gd<sub>0.6</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(Gd<sub>0.6</sub>)的超导体,将 211 粉末、BaCuO<sub>2</sub> 和 CuO 粉末按一定比例混合均匀,冷压成型,进行熔化处理,熔区最高温度在 1030℃ 到 1080℃ 之间,样品移动速度在 2 mm/h 左右。最后样品经 400—500℃ 氧气中长时间处理以确保足够的氧含量,具体工艺流程参见文献[16]。用差热分析仪、SQUID 磁强计和交流磁化率测量了样品的熔化温度、临界温度和磁化曲线。在测试中,外加磁场均垂直于样品的  $c$  轴,YBCO 和 Gd<sub>0.6</sub> 样品的尺寸分别为 0.8 cm × 0.3 cm × 0.06 cm 和 0.9 cm × 0.35 cm × 0.07 cm。我们测量了许多 YBCO 和 Gd<sub>0.6</sub> 样品,所得结果基本相同。

## 3 结果与讨论

YBCO 和 Gd<sub>0.6</sub> 样品的差热分析结果显示,掺 Gd 使体系的熔化温度( $T_m$ )有所升高,在空气中  $T_m$  从 YBCO 的 975℃ 上升到 Gd<sub>0.6</sub> 的 1032℃,其原因是由于 Gd 的离子半径比 Y 大。表 1 给出两个样品的临界温度,均在 92 K 左右,转变宽度小于 1 K,表明样品具有很好的均匀性。

X 射线衍射和扫描电镜观察说明样品的织构很强,123 晶粒沿  $ab$  面很好地排列,在很多区域晶粒相互生长在一起,晶界消失,这有利于电流的传输。

表 1 YBCO 和 Gd<sub>0.6</sub> 的临界温度及转变宽度

	T/K	ΔT/K
YBCO	92	1.0
Gd <sub>0.6</sub>	92.8	1.1

此外,样品非常致密,几乎没有孔洞和裂纹,211 粒子弥散分布在 123 基体中。

YBCO 和 Gd<sub>0.6</sub> 样品在不同温度下的磁化曲线如图 1 所示,外加磁场垂直于样品 c 轴,可以看到最大抗磁场 H<sub>m</sub> 随温度而改变. Malozemoff 等人发现

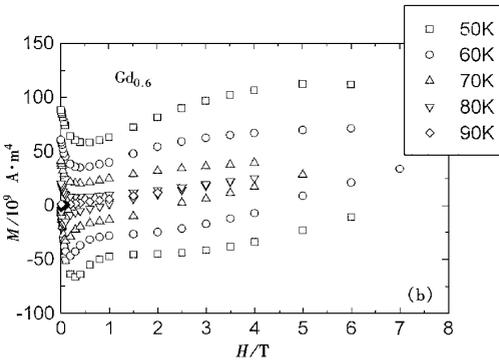
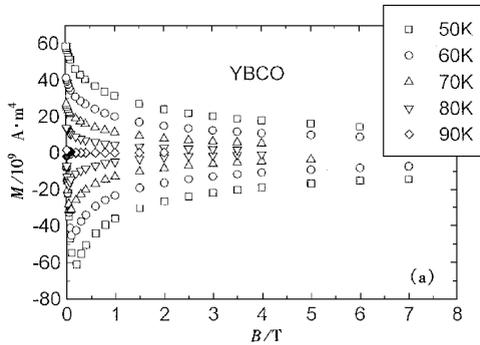


图 1 YBCO(a) 和 Gd<sub>0.6</sub> 样品(b) 的磁化曲线 (H ⊥ c)

H<sub>m</sub> 满足下面的公式<sup>[17]</sup>:

$$H_m = CJ_c(1 - D), \quad (1)$$

式中 C 是一个与样品尺寸有关的常数, D 为抗磁因子,该公式暗示 H<sub>m</sub> 与样品的尺寸相关,有作者报道 H<sub>m</sub> 随样品尺寸减小而降低. 图 2 给出样品的最大抗磁场 H<sub>m</sub> 与温度的关系,随温度升高, H<sub>m</sub> 逐渐降低. 这一行为与 J<sub>c</sub> 相似,对 Gd<sub>0.6</sub> 样品,在 50 K 时 H<sub>m</sub> 约为 0.3 T;当温度升至 80 K 时, H<sub>m</sub> 减小到 0.05 T.

另一方面,从图 1 可看出 Gd<sub>0.6</sub> 样品在高温下的磁化曲线是一个可逆成分和一个回滞成分的叠加,其中可逆成分与 Gd 离子的顺磁性有关. Gd<sub>0.6</sub> 样品在 3T 下的磁化强度随温度的变化见图 3,在 T<sub>c</sub> 以上磁化强度很好地符合 Curie-Weiss 定律:

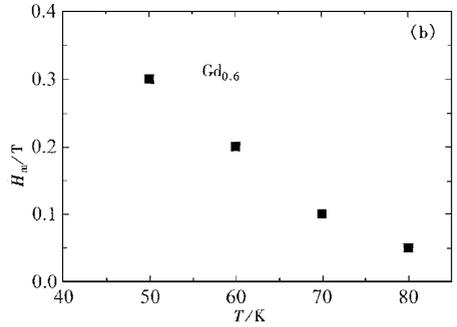
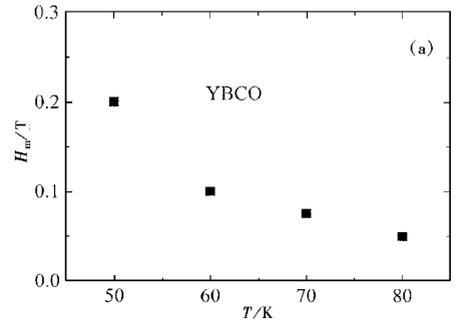


图 2 YBCO(a) 和 Gd<sub>0.6</sub>(b) 样品的最大抗磁场与温度的关系

$$1/m \propto (T - \theta), \quad (2)$$

(2) 式中 θ 是顺磁温度,通过计算机拟合可得 θ 约为 -4.15. 这些结果显示尽管 Gd 只是部分替代,然而体系中出现了顺磁性.

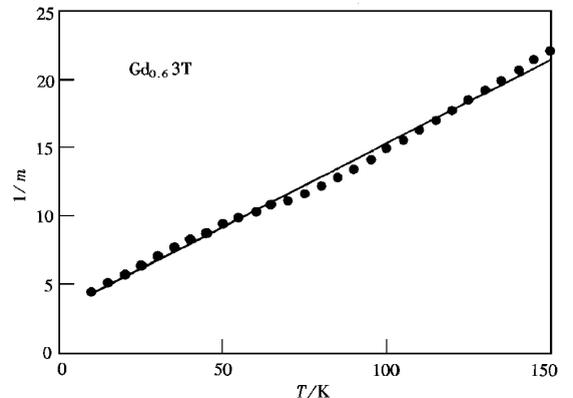


图 3 Gd<sub>0.6</sub> 样品的磁化强度随温度的变化

利用 Bean 临界态模型计算了样品的临界电流密度<sup>[18]</sup>,在磁场垂直于 c 轴时 J<sub>c</sub> 由下列公式给出:

$$J_c = 20(M^+ - M^-) / d, \quad (3)$$

M<sup>+</sup> 和 M<sup>-</sup> 分别是升磁场和降磁场时样品的磁矩, d 是沿磁场穿透方向的样品厚度. 图 4 和图 5 分别是 YBCO 和 Gd<sub>0.6</sub> 样品在不同温度下的 J<sub>c</sub>-H 曲线. 对 YBCO 样品来说,在磁场低于 1T 时, J<sub>c</sub> 随磁场减少

较快.当磁场高于 1T 时,  $J_c$  下降要缓慢得多,这些说明样品中的弱连接已被大幅度消除了,样品的磁通钉扎较强.

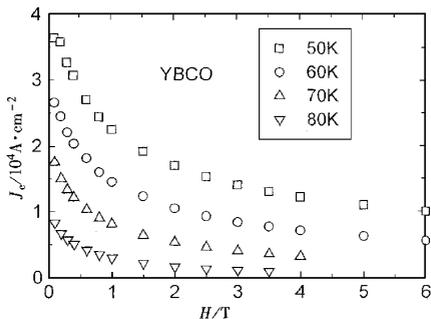


图 4 YBCO 样品的  $J_c$  随磁场的变化 ( $H \perp c$ )

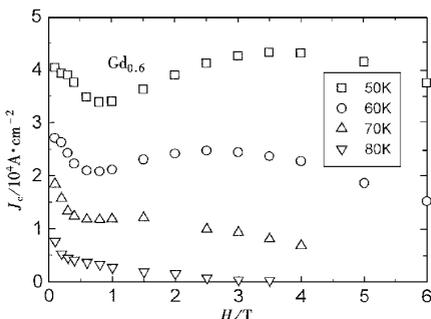


图 5 Gd 样品的  $J_c$  在不同温度下与磁场的关系 ( $H \perp c$ )

此外,从图 4 和图 5 可以看出,在 YBCO 中未发现鱼尾效应,而在  $Gd_{0.6}$  样品中却有奇异峰出现.同时,在其他高温超导体中,如织构 YBCO,  $BiSr-CaCuO$  等,也发现类似的异常峰<sup>[19, 20]</sup>.这种异常峰可分为两类:一种是在 YBCO 中出现的很宽的与温度有关的鱼尾峰,另一种是 Bi 系中尖锐的,不随温度变化的异常峰,至今已提出了几种理论模型来解释这种现象的起源<sup>[21-23]</sup>,但尚没有统一的认识.有一种观点认为鱼尾效应是由于氧缺陷区钉扎所引起的,但是在织构 YBCO 中发现,当延长氧化处理时间时,鱼尾现象依然存在.90 h 氧化处理的样品和 40 h 处理的样品具有同样的鱼尾效应.因此看来鱼尾现象并非氧缺陷钉扎引起的.此外,涡旋格子中的无序度增加和在涡旋格子与孪晶之间的匹配效应的共同作用被认为是鱼尾效应的起源.最近,一些学者提出用集体钉扎理论来描述高温下的鱼尾现象.还有一种观点把鱼尾效应的起源归结为单磁通蠕动的转变<sup>[24, 25]</sup>.在这里,我们认为在  $Gd_{0.6}$  样品中出现的异常峰并不是缺氧区钉扎所致的.需要指出的是对  $Gd_{0.6}$  样品而言,在磁场垂直于  $c$  轴的情况下观察到

了鱼尾峰,而在氧缺陷起钉扎作用的 YBCO 中,当  $H \perp c$  轴时无鱼尾.此外,从图 5 中可看到当温度升到 80 K 时,鱼尾消失,因此,我们相信在  $Gd_{0.6}$  中出现鱼尾的原因不是氧缺陷.最近在 NdBCO 和 SmBCO 中发现了同样的结果,而在这些样品中鱼尾来源于 Nd 或 Sm 对 Ba 位的替代<sup>[26]</sup>.

从图 5 中还可以发现鱼尾峰值场  $H_p$  与温度强烈相关,当温度降低时  $H_p$  向高场方向移动.如图 6 所示,因而这里的鱼尾现象也不能归纳为匹配效应.另一方面,  $H_p$  随温度呈线性衰减.  $S = dH_p/dT = 0.1T/K$ ,这一数值要比其他报道小得多 ( $S = 0.7T/K$ ). Klein 等人在无孪晶的 YBCO 晶体中发现了幂指数行为<sup>[27]</sup>:  $H_p = 4.2 \times 10^5 (1 - t)^{3/2}$ ,然而在  $Gd_{0.6}$  中  $H_p$  与温度的关系是线性的,这种关系在 REBCO ( $RE = Yb, Dy$ ) 单晶中也成立,说明  $Gd_{0.6}$  样品中的鱼尾峰的原因不是可逆区的渗透网络.我们认为该样品中的鱼尾效应可能是由于 Gd 部分替代 Y 所引起的阳离子无序或顺磁性导致的,具体原因有待于深入研究.

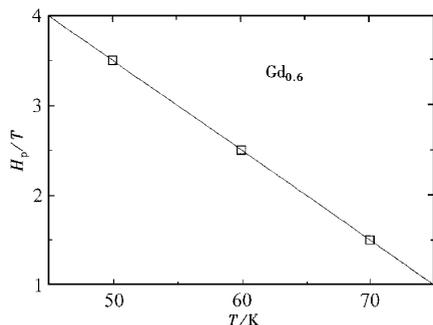


图 6  $Gd_{0.6}$  样品的鱼尾峰值场随温度的变化

为了研究样品的钉扎特性,我们利用公式  $F_p = J_c \times B$  计算了体磁通钉扎力密度,图 7 是样品在不同温度下  $F_p$  随磁场的变化.在 50 K 到 70 K 之间,  $F_p$  在所测量的磁场范围内随磁场单调增加,当温度升至 80 K 时,  $F_p$  先随磁场增大,达到一最大值之后随磁场进一步增大,  $F_p$  反而减小.

图 8 给出 YBCO 和  $Gd_{0.6}$  样品  $J_c$  随温度的变化,可以看到在低场下  $J_c$  随温度的减小要比高场下慢,说明在不同磁场下样品的钉扎机制不同. Martinez 等人系统研究了织构 YBCO 在很宽温区和磁场中的  $J_c$  行为,发现 Y123 和 Y211 的界面在低场区是主要的钉扎中心,其他缺陷的钉扎作用在高场十分明显<sup>[28]</sup>.我们最近的研究结果表明,层错在高场和低场中都是非常有效的钉扎中心,但是层错的钉扎作用在不同磁场区域中是不同的<sup>[29]</sup>.此外,诸

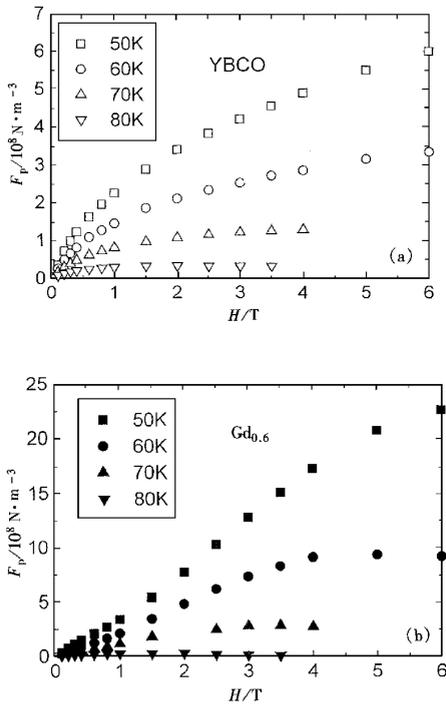


图 7 YBCO (a) 和  $\text{Gd}_{0.6}$  (b) 在不同温度下的钉扎力密度随磁场的变化

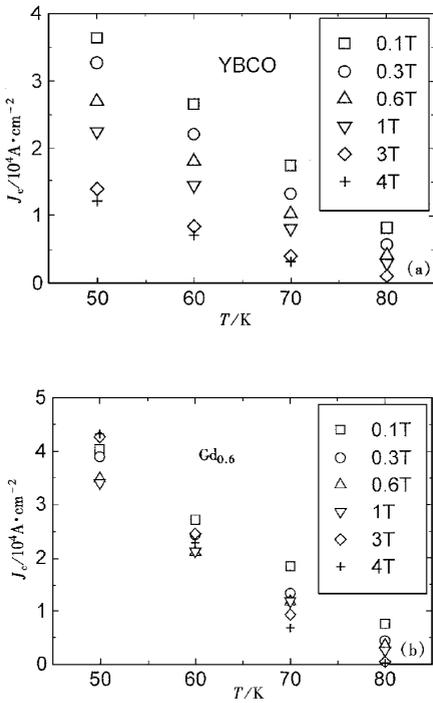


图 8 YBCO (a) 和  $\text{Gd}_{0.6}$  (b) 样品的  $J_c$  在磁场下与温度的关系

如位错和点缺陷等其他缺陷的钉扎效果也随磁场变化。

从图 4 和图 5 中可以看到添加 Gd 部分 Y 能使  $J_c$  在不同磁场下提高 1.05 倍到 3.5 倍, 在 60 K, 3

T 下, YBCO 和  $\text{Gd}_{0.6}$  样品的  $J_c$  分别是  $8400 \text{ A/cm}^2$  和  $24500 \text{ A/cm}^2$ . 图 9 是  $\text{Gd}_{0.6}$  与 YBCO 样品的  $J_c$  之比, 与低场相比, 掺 Gd 使高场下的  $J_c$  提高的更多, 在 50 K 下,  $J_c$  增大的幅度从 0.1 T 下的 1.1 倍提高到 4 T 下的 3.5 倍, 这明显表明 Gd 的加入对低场和高场下  $J_c$  的增加有不同程度的贡献。

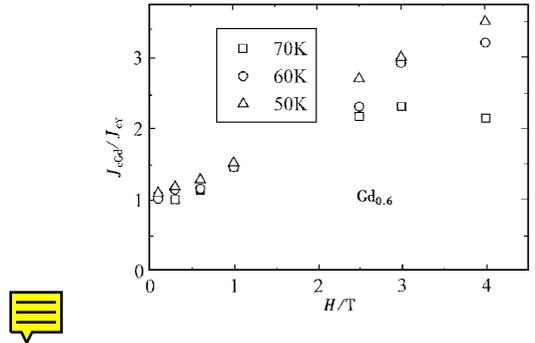


图 9  $\text{Gd}_{0.6}$  样品的  $J_c$  与 YBCO 的  $J_c$  比值随磁场的变化

从以上结果我们可以得出一个结论, 即 Gd 部分替代 Y 能提高  $J_c$  增加钉扎. 此外, 有学者报道稀土元素的加入能增加  $J_c$ , 在烧结材料中 20% 的 Sm 或 Eu 代替 Y 使晶内  $J_c$  在 77 K, 0.9 T 下从  $11000 \text{ A/cm}^2$  提高到  $25000$  和  $27000 \text{ A/cm}^2$  [30]. 最近的研究显示 Pr 部分取代 Y 能增加钉扎, 并且认为其原因主要是由于在 Pr 离子周围超导序参数发生改变 [31]. 另一方面, 在织构 YBCO 中加入  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  亦能提高  $J_c$ , 并发现由 Nd/La 离子占据 YBCO 晶格中的 Y 位或 Ba 所产生的钉扎效应是  $J_c$  升高的原因 [32]. 尽管在掺杂稀土元素对 YBCO 磁通钉扎作用的方面已有许多报道, 但  $J_c$  增加, 钉扎增强的机制尚不清楚, 我们认为  $J_c$  升高的原因有以下的几个方面: 首先, 掺 Gd 显著减小 211 粒子的尺寸, 使其平均尺寸从 YBCO 的  $3.2 \mu\text{m}$  降至  $0.96 \mu\text{m}$ , YBCO 和  $\text{Gd}_{0.6}$  样品 211 粒子尺寸分布见图 10 和图 11. 211 粒子尺寸的减小有助于消除微裂纹, 并将产生更多的 211 和 123 晶界面数, 从而使  $J_c$  增加, 这一点已被其他报道所证实, 有学者发现由于加入  $\text{PtO}_2$  或  $\text{CeO}_2$  而导致的 Y211 粒子的细化能提高 YBCO 的  $J_c$ , 获得更好的微观组织 [33]. 第二, 众所周知在低温超导体中涡旋格子和应力场之间的弹性相互作用会引入钉扎. 同样, 在 YBCO 中当用离子半径与 Y 不同的稀土元素部分替代 Y 时会引起局域的晶格畸变, 这会导致应力场的产生, 因此, 在体系中会出现新的磁通钉扎中心. 由于 Gd 的离子半径比 Y 大, 所以用 Gd 部分代替 Y 将在体系中产生应力场, 从

而导致附加的磁通钉扎源出现,使  $J_c$  升高,李阳等人的理论计算结果证明了这一点<sup>[34]</sup>.此外,从图 3 中可以观察到  $Gd_{0.6}$  样品具有顺磁性,将可能会产生磁性钉扎,这是  $J_c$  增加的另一个原因.

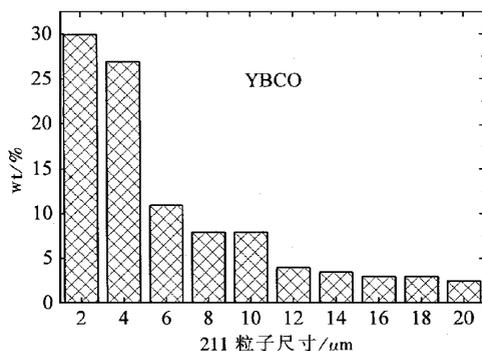


图 10 YBCO 样品的 211 粒子尺寸分布图

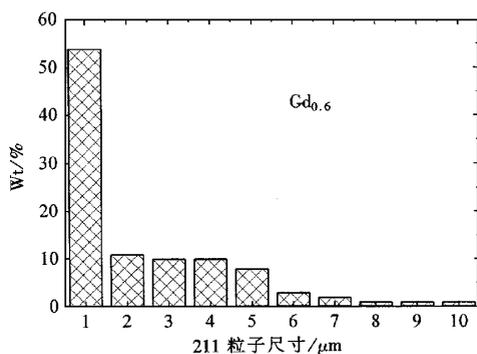


图 11  $Gd_{0.6}$  样品中 211 粒子的尺寸分布图

## 4 结 论

利用 SQUID 磁强计测量了 PMP  $YBa_2Cu_3O_y$  和  $Y_{0.4}Gd_{0.6}Ba_2Cu_3O_y$  样品的磁化曲线,在掺 Gd 样品中当温度低于 70 K 时出现了  $J_c$  随磁场增大而升高的奇异现象,即鱼尾现象,并且鱼尾峰值场随温度线性衰减,而在 YBCO 中却无此现象,鱼尾峰可能起源于 Gd 的加入而引起的阳离子无序或顺磁性.此外,添加 Gd 部分替代 Y 使  $J_c$  升高,其原因是 Gd 的添加所导致的 211 粒子尺寸的减小,磁性钉扎和应力场钉扎,这三个因素对  $J_c$  增大的贡献程度尚待进一步研究.

[1] S. Jin, T. H. Teifei, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fasnacht, H. D. Keith, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 2079.  
 [2] K. Salama, V. Selymanickam, L. Gao, K. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 2352.

[3] H. Fujimoto, M. Murakami, S. Dotoh, n. Koshizuka, S. Tanaka, *Adv. Supercond.* **2** (1990) 285.  
 [4] L. Zhou, P. Zhang, P. Ji, K. Wang, X. Wu, *Supercond. Sci. Technol.* **3** (1990) 390.  
 [5] R. Ramesh, S. Jin, S. Nakahara, T. H. Tefel, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 1458.  
 [6] P. H. Kes, *Physica* **C185-189** (1991) 288.  
 [7] L. Civale, A. D. Marwich, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 648.  
 [8] J. W. Ekin, K. Salama, V. Selymanickam, *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 360.  
 [9] D. F. Lee, V. Selymanickam, K. Forster, K. Salama, *Physica*, **C202** (1992) 83.  
 [10] N. Ogawa, M. Yoshida, I. Hirabayashi, S. Tanaka, *Supercond. Sci. Technol.* **5** (1992) S89.  
 [11] C. J. Kim, K. B. Kim, D. Y. Won, H. C. Moon, D. S. Suhr, S. H. Lai, P. J. McGinn, *J. Mater. Res.* **9** (1994) 1952.  
 [12] G. J. Balda, I. A. Shaikh, D. G. Kuberkar, J. A. Bhalodia, V. S. Ioshi, R. G. Kulkarni, *Cryogenics* **35** (1995) 61.  
 [13] Y. Feng, L. Zhou, L. Shi, X. Jin, X. Yao, Y. Zhang, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 2954.  
 [14] Y. Feng, L. Zhou, X. Jin, X. Yao, Y. Zhang, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 5096.  
 [15] Y. Feng, L. Zhou, *Physica* **C202** (1992) 298.  
 [16] 冯 勇等, *低温物理学报*, **1** (1993), 18. [Y. Feng, L. Zhou, *Chin. J. Low. Tem. Phys.*, **1** (1993), 18 (in Chinese)].  
 [17] A. P. Malozemoff, in *Physica Properties of High-Temperature Superconductors*, edited by D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1989).  
 [18] C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 31.  
 [19] L. Krusin-Elbaum, L. Civale, V. M. Vinokur, F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 2280.  
 [20] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 633.  
 [21] M. Daeumling, J. M. Seutjens, D. C. Larnbalestier, *Nature* **346** (1990) 332.  
 [22] P. Groot, C. Beduz, Y. A. Zhu, R. Yen, S. Smith, *Physica* **C185-189** (1991) 2471.  
 [23] A. A. Zhukov, H. Kupfer, G. Perkins, L. F. Cohen, A. D. Caplin, S. A. Klestor, H. Claus, V. Z. Voronkava, T. Wolf, H. Wuhl, *Phys. Rev.* **B51** (1995) 12704.  
 [24] C. D. Wei, Z. X. Liu, H. T. Ren, L. Xiao, *Physica* **C260** (1996) 130.  
 [25] Y. Yeshurun, N. Bontemps, L. Burlachkov, A. Kapitulnik, *Phys. Rev.* **B49** (1994) 1548.  
 [26] M. Murakami, N. Saikai, T. Higuchi, S. I. Yoo, *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 1015.  
 [27] L. Klein, E. B. Yacoby, Y. Yeshurun, A. Erb, G. Muller-Vogt, V. Breit, H. Wuhl, *Phys. Rev.* **B49** (1994) 4403.  
 [28] B. Martinez, X. Obradors, A. Gou, V. Gomis, S. Pinal, J. Foutcuberta, *Phys. Rev.* **B53** (1996) 2797.  
 [29] Y. Feng, J. G. Wen, N. Koshizuka, L. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 2894.

- [ 30 ] S. Jin ,T. H. Teifei ,G. W. Kammlott ,R. A. Fasmacht ,J. E. Graebner ,*Physica* **178** (1991 ) ,75. *Phys. Lett.* **67** (1995 ) ,1004.
- [ 31 ] L. M. Paulius ,C. C. Almaszan ,M. B. Maple ,*Phys. Rev.* **B47** (1993 ) ,11627. [ 33 ] S. Pinol ,F. Sandiumenga ,B. Martinez ,V. Gomis ,J. Foutcuberta X. Obradors ,E. Snoeck ,Ch. Rouceu ,*Appl. Phys. Lett.* **65** (1994 ) ,1448.
- [ 32 ] C. Varansi ,P. J. McGinn ,H. A. Blackstead ,D. B. Pulling ,*Appl.* [ 34 ] Y. Li ,N. Chen ,Z. X. Zhao ,*Physica* **C224** (1994 ) ,391.

## FLUX PINNING IN PMP Y-Gd-Ba-Cu-O SUPERCONDUCTORS

FENG YONG ZHOU LIAN YANG WAN-MIN ZHANG CUI-PING WANG JING-RONG  
YU ZE-MING WU XIAO-ZU

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research ,Xi 'an 710016)

(Received 22 March 1999)

### ABSTRACT

Superconducting properties and fishtail effect of powder melting processed Y-Gd-Ba-Cu-O have been investigated through X-ray diffraction pattern a. c. susceptibilty and SQUID magnetometer. It is found that the fishtail effect can be observed in Gd-doped YBCO ( $T < 70\text{K}$ ,  $H \perp c$ ) while no fishtail appears in the pure YBCO sample.  $J_c$  and flux pinning are improved by the partial substitution of Gd for Y. It is expected that the reduction of the  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  size ,stress field pinning and magnetic pinning are responsible for the enhancement of  $J_c$ .

PACC : 7472B ; 7460G ; 7460J