

## 用一种新的装配方式制备单畴 GdBCO 超导块材\*

李国政 杨万民<sup>†</sup>

(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2010年4月13日收到; 2010年6月18日收到修改稿)

在顶部籽晶熔渗生长工艺(TSIG)的基础上,采用一种新的装配方式制备单畴 Gd-Ba-Cu-O (GdBCO) 超导块材,并对所得样品的形貌、微观结构以及超导性能进行了研究. 结果表明,应用新的装配方式可以提高液相源块的支撑能力,有效避免样品在热处理过程中的倾斜或坍塌现象,从而提高了样品制备过程的稳定性和可重复性. 此外,应用新的装配方式还有助于 GdBCO 样品的完整生长.

**关键词:** 熔渗生长, 新的装配方式, GdBCO

**PACS:** 74.25. Ha, 74.72.-h, 81.10.-h

## 1. 引言

单畴铜氧化物高温超导块材 (RE-Ba-Cu-O, 其中 RE 为稀土元素, 如 Nd, Gd, Sm, Y 等) 具有较高的临界温度和临界电流密度, 并且在强磁场下具有较强的磁通钉扎能力<sup>[1-8]</sup>, 这一优势为该类材料在高场永磁体、磁悬浮技术等方面的应用奠定了基础. 在制备单畴铜氧化物超导块材的过程中, 应用较多的工艺主要有两种, 一种是传统的顶部籽晶熔融织构生长工艺 (TSMTG), 另一种是最近几年发展起来的顶部籽晶熔渗生长工艺 (TSIG).

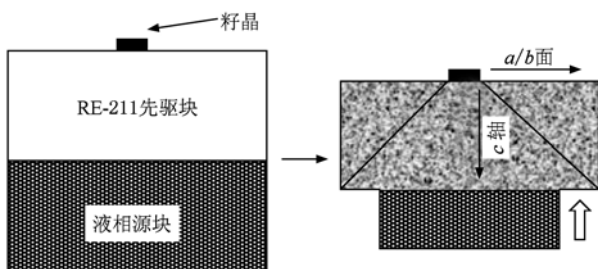


图1 顶部籽晶熔渗生长过程示意图

随着研究的深入, TSIG 工艺受到了越来越多的关注, 因为已有的结果表明, 它可以有效地解决传

织构工艺中存在的问题, 例如样品的收缩、变形, 内部存在大量气孔和宏观裂纹, 液相流失严重, RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (RE-211) 粒子的局部偏析等等<sup>[9-15]</sup>. 对于 TSIG 工艺, 如图 1 所示, 一般先在室温下将 RE-211 先驱块放置在一个等直径的富 Ba, Cu 液相源块上, 然后在升温过程中液相源块熔化, 液相上渗至多孔的 RE-211 先驱块中. 在随后的慢冷过程中, 液相与 RE-211 相反生成 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (RE-123) 相, 并在籽晶的诱导下完成 RE-123 晶体的有序生长. 可以看出, 在样品的熔渗生长过程中, 由于液相的消耗, 液相源块的直径会严重收缩, 这大大降低了液相源块的支撑能力, 因此在实际操作中有时会出现样品倾斜甚至坍塌的现象, 这降低了实验的稳定性和可重复性. 另一方面, 由于液相源块的收缩, 使得样品的底部不能完全与液相源直接接触. 根据文献[14]的结论, 如果样品边缘失去与液相源的直接接触, 在生长后期被生长前沿排出的 RE-211 粒子就无法向液相转移, 从而聚集在生长前沿前面, 这会严重降低样品边缘处 RE-123 的生长速率, 给样品的完整生长带来很大难度.

为了克服上述缺点, 改进 TSIG 工艺, 在本文中, 我们采用一种新的装配方式制备单畴 Gd-Ba-Cu-O (GdBCO) 超导块材, 并对所得样品的形貌、微观结构和超导性能进行了研究.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50872079)、国家高技术研究发展计划 (863 计划) (批准号: 2007AA03Z241) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2010ZYGX021; GK200901017) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: wm-yang@sohu.com

## 2. 实验

采用固态反应法,通过反复(一般三次,每次 24 h)高温煅烧及研磨制成相纯净、碳含量低及粒度较小的  $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$  (Gd-211) 和  $\text{BaCuO}_2$  先驱粉. 在 Gd-211 先驱粉中添加 2wt. % 的  $\text{CeO}_2$ , 用球磨机混合均匀,然后每次取 15 g 用单轴模具压制直径 20 mm 的圆柱形坯块,作为 211 先驱块. 将  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$  和  $\text{CuO}$  粉按照 1:10:6 的摩尔比称量并混合均匀<sup>[16]</sup>,然后每次取 20 g 单轴压制直径 30 mm 的圆柱形坯块,作为液相源块,即用较大直径的液相源块支撑并熔渗生长较小尺寸的 GdBCO 块材,此即为本文提出的新的装配方式. 将  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粉压制直径 30 mm,厚度约 2 mm 的坯块,作为支撑块,用于在高温下支撑液相源块.

先将液相源块放在支撑块的上方,再将 211 先驱块放在液相源块的正上方,然后整体放在 3—5 个等高的  $\text{MgO}$  单晶上, $\text{MgO}$  单晶放置在一块圆形的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  垫片上. 最后,将一块大小约为 2 mm × 2 mm × 1 mm 的 NdBCO 籽晶置于 211 先驱块顶部的中心,并使其 *ab* 面与样品的表面保持一致,如图 2 所示.

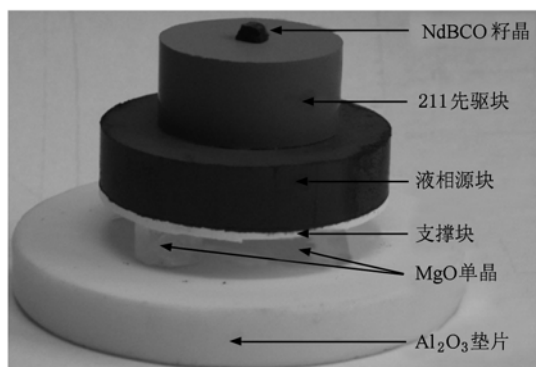


图2 本文采用的新的样品装配方式

将装置好的样品放入具有正径向温度梯度的管式炉中,这可以有效抑制 GdBCO 晶粒在样品边缘处的随机成核<sup>[17]</sup>. 样品的热处理过程如下:先以 160 °C/h 的速率升温至 850 °C,再以 60 °C/h 的速率升温至 1065 °C,保温 1 h;然后以 60 °C/h 的速率降温至 1035 °C,以 0.25 °C/h 的速率慢冷至 1015 °C,最后随炉冷却至室温.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 样品的宏观形貌

图 3 显示了用新的装配方式所制备的一炉样品 (S1—S6) 的宏观形貌. 由顶视图可见,所有样品上表面四径清楚,以籽晶为中心呈十字交叉花样,四个放射状的扇形区域清晰可见,且无自发成核现象,说明样品均具有良好的织构度和单畴性,同时证明本文采用的处理工艺具有很高的稳定性. 由样品 S6 的侧视图可见,在热处理过后,液相源块同样发生了收缩,但是其直径仍然大于上面的 GdBCO 样品. 其次,由于采用的液相源块具有较大的直径,其高度大大减小,这都提高了液相源块的支撑能力,可以保证在热处理过程中样品始终直立于液相源块的上面,有效避免样品出现倾斜或坍塌的现象.

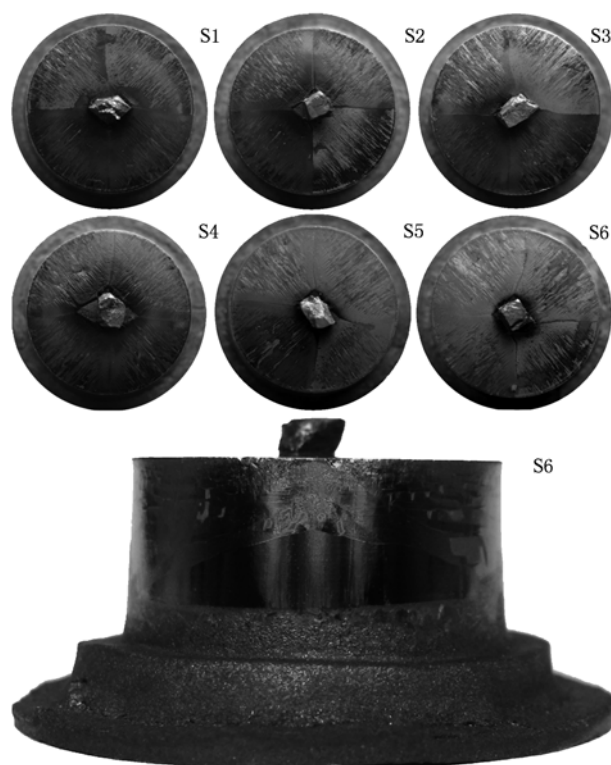


图3 用新的装配方式制备的 GdBCO 单畴块材的形貌

另一方面,由于液相源块的直径始终大于其上的 GdBCO 样品,这就可以保证样品的整个底部始终保持与液相源直接接触,因此文献[14]中提出的问题可以得到有效解决,从而为样品的完整生长提供充分条件. 由图 3 可见,样品 S6 的生长扇区边界已

经延伸到样品侧面,且将近样品底部.可以推断出,如果延长生长时间,其完全可以到达样品底部,从而实现样品的完整生长.

### 3.2. 样品的微观结构

为了研究样品的微观结构和局部超导性能,在样品 S6 的上表面距籽晶大约 7 mm 的位置切割下一个大小约为 2 mm × 2 mm × 2 mm 的小样品,对小样品上表面进行抛光处理,然后进行扫描电子显微镜(SEM)测试,其微观结构图如图 4 所示.由图可见,颗粒状的 Gd-211 粒子均匀分布在 Gd-123 基体中,其最大粒子尺寸约为 8 μm.应用图像处理软件(ImageJ)<sup>[18]</sup>定量分析 Gd-211 粒子的体积分数( $V_{211}$ )和平均尺寸( $d$ ),所得结果如下:

$$V_{211} = 39\%, d = 1.727 \mu\text{m}, \quad (1)$$

可以看出,样品中俘获的 Gd-211 粒子具有较大的体积分数和较小的平均尺寸.

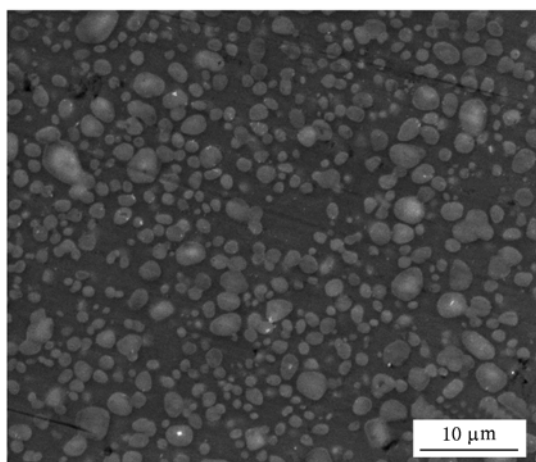


图 4 样品的微观结构图

已有的研究表明,相比熔融织构方法处理的样品,熔渗生长方法所制备的样品中 RE-211 内含物拥有更大的体积分数和更小的尺寸<sup>[19-21]</sup>.在低场中,块材中的磁通钉扎主要由 RE-211 和 RE-123 的界面钉扎(RE-211/RE-123 interfacial pinning)提供,此时临界电流密度( $J_c$ )可定性表示为<sup>[22]</sup>

$$J_c \propto V_{211}/d, \quad (2)$$

因此,熔渗生长方法制备的样品更容易呈现出较大的自场临界电流密度<sup>[19-21]</sup>.

### 3.3. 超导转变温度 $T_c$

将小样品在流通氧气中,430—350 °C 的温区内

慢冷 100 h,完成渗氧处理.图 5 为小样品的超导转变温度曲线.由图可见,样品的起始转变温度  $T_{c, \text{onset}}$  达 92 K,超导转变宽度  $\Delta T_c$  小于 2 K,说明样品具有较高的质量,几乎可以与低氧偏压气氛中处理的 GdBCO 样品相比<sup>[23-25]</sup>.这是因为 GdBCO 体系中的  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  固溶相(solid-solution phase)仅有较小的 Gd/Ba 替代范围<sup>[26]</sup>,而且这种固溶相成分随着晶体的生长过程(从籽晶处到样品边缘)逐渐减少<sup>[14]</sup>.本文的小样品取自接近大样品边缘处,其固溶相含量已十分微弱,并不造成对性能的明显影响.

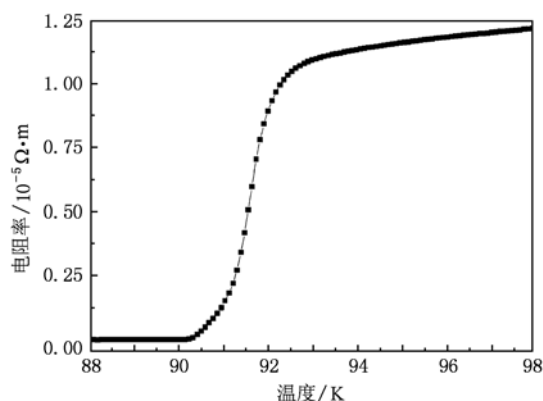


图 5 小样品的超导转变温度曲线

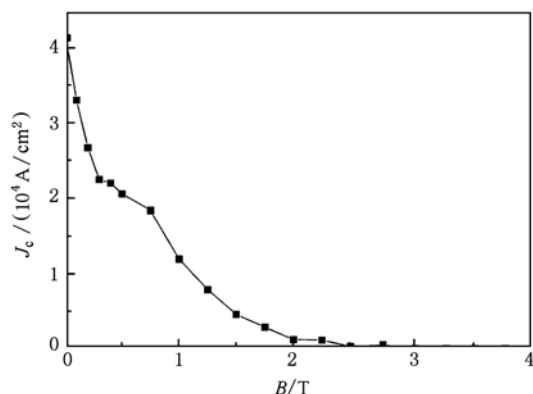
### 3.4. 临界电流密度 $J_c$

用 SQUID 磁强计(Quantum Design, MPMS-XL-7)测量小样品在 77 K 的磁化强度.根据测量的磁滞回线,由扩展的 Bean 模型<sup>[27]</sup>计算样品在不同外磁场下的临界电流密度  $J_c$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ),即

$$J_c = 20(\Delta M)/a(1 - a/3b), \quad (3)$$

其中  $\Delta M$  ( $\text{emu}/\text{cm}^3$ ) 为磁滞,  $a$  和  $b$  (cm) 为样品垂直外场的截面的尺寸并且  $a < b$ , 所得结果如图 6 所示.可见,样品的不可逆场  $B_{\text{irr}}$  约为 3 T, 零场  $J_c$  (0 T) 达  $4.2 \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ , 但是样品并未呈现出明显的第二峰值效应(secondary peak effect), 这与文献[14]报道的由传统装配方式空气中熔渗处理的 GdBCO 样品中的结果是一致的.

在 RE-Ba-Cu-O 超导体中,存在两种主要的磁通钉扎机理<sup>[28,29]</sup>.一种是由非超导的 RE-211 粒子引起的,即上文提到的 RE-211 和 RE-123 的界面钉扎,其对应于  $J_c$ - $B$  曲线中心峰  $J_c$  (0 T) 的出现.另一种是由超导体中化学成分波动引起的  $\delta T_c$  型钉扎<sup>[27-30]</sup>,即在 RE-123 基体中存在的弱超导区,如

图6 小样品在 77 K 温度下的  $J_c$ - $B$  曲线

由于渗氧不充分造成的贫氧区,或者 RE/Ba 替代产生的固溶相,有着较低的  $T_c$  和上临界场  $H_{c2}$ ,当外加磁场增加时,其弱超导性受到破坏,变为正常态,从而产生有效的钉扎中心,导致磁化曲线奇异峰的出现,对应于  $J_c$ - $B$  曲线的第二峰值,这种钉扎也被称为场致钉扎(field-induced pinning).

本文的 GdBCO 小样品未呈现明显的峰值效

应,说明样品中仅有少量的固溶相形成<sup>[31]</sup>,即  $Gd^{3+}$  对  $Ba^{2+}$  位置的替代得到了有效抑制,这与  $T_c$  中得到的结果是相符的.此外,相比熔融织构处理的样品,熔渗生长方法制备的样品更不容易表现出峰值效应,因为其内捕获的大量 RE-211 粒子有助于氧气在 RE-123 基体中的扩散,减少了氧缺陷的形成,从而削弱了峰值效应<sup>[19]</sup>.

## 4. 结 论

用一种新的装配方式成功制备了单畴 GdBCO 超导块材,并对所得块材的特性进行了研究.结果表明,应用新的装配方式可以提高液相源块的支撑能力,避免样品在热处理过程中的倾斜或坍塌现象,提高样品制备的稳定性.此外,应用新的装配方式还有助于 GdBCO 样品的完整生长.

感谢南京大学物理学院王智河教授提供临界温度和临界电流密度的测试.

- [1] Sha J J, Yao Z W, Yu J N, Yu G, Luo J H, Wen H H, Yang W L, Li S L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1356 (in Chinese) [沙建军、姚仲文、郁金南、郁刚、罗金汉、闻海虎、杨万里、李世亮 2000 物理学报 **49** 1356]
- [2] Cardwell D A 1998 *Mater. Sci. Eng. B* **53** 1
- [3] Ding F Z, Lü X D, Gu H W, Li T, Cao J L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1631
- [4] Cai Y Q, Yao X, Li G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 844 (in Chinese) [蔡衍卿、姚忻、李刚 2006 物理学报 **55** 844]
- [5] Zhang Y L, Yao X, Zhang H, Jin Y P 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3380 (in Chinese) [张玉龙、姚忻、张宏、金燕萍 2005 物理学报 **54** 3380]
- [6] Xu C Y, Shi L, Zuo J, Pang W H, Zhang Y L 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 893 (in Chinese) [许存义、石磊、左健、庞文华、张裕恒 1996 物理学报 **45** 893]
- [7] Shen C X, Shen X L, Lu W, Dong X L, Li Z C, Xiong J W, Zhou F 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1425
- [8] Shabna R, Sarun P M, Vinu S, Syamaprasad U 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4000
- [9] Chen Y L, Chan H M, Harmer M P, Todt V R, Sengupta S, Shi D 1994 *Physica C* **234** 232
- [10] Reddy E S, Rajasekharan T 1998 *Supercond. Sci. Technol.* **11** 523
- [11] Meslin S, Noudem J G 2004 *Supercond. Sci. Technol.* **17** 1324
- [12] Babu N H, Iida K, Shi Y, Cardwell D A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 202506
- [13] Meslin S, Harnois C, Chateigner D, Ouladdiaf B, Chaud X, Noudem J G 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 2943
- [14] Iida K, Babu N H, Shi Y, Cardwell D A 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** S478
- [15] Li G Z, Yang W M, Cheng X F, Fan J, Guo X D 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 6423
- [16] Li G Z, Yang W M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5028 (in Chinese) [李国政、杨万民 2010 物理学报 **59** 5028]
- [17] Yang W M, Zhou L, Feng Y, Zhang P X, Zhang C P 2006 *J. Alloys Compd.* **415** 276
- [18] <http://rsbweb.nih.gov/ij/>
- [19] Iida K, Babu N H, Shi Y, Cardwell D A 2005 *Supercond. Sci. Technol.* **18** 1421
- [20] Iida K, Babu N H, Withnell T D, Shi Y, Haindl S, Weber H W, Cardwell D A 2006 *Physica C* **445-448** 277
- [21] Babu N H, Iida K, Shi Y, Cardwell D A 2006 *Physica C* **445-448** 286
- [22] Li G Z, Yang W M, Tang Y L, Ma J 2010 *Cryst. Res. Technol.* **45** 219
- [23] Muralidhar M, Murakami M 2002 *Supercond. Sci. Technol.* **15** 683
- [24] Iida K, Babu N H, Shi Y H, Cardwell D A, Murakami M 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** 641
- [25] Oda M, Yao X, Yoshida Y, Ikuta H 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 075012

- [26] Murakami M, Sakai N, Higuchi T, Yoo S I 1996 *Supercond. Sci. Technol.* **9** 1015
- [27] Chen S Y, Hsiao Y S, Chen C L, Yan D C, Chen I G, Wu M K 2008 *Mater. Sci. Eng. B* **151** 31
- [28] Dai J Q, Zhao Z X 2008 *Journal of Inorganic materials* **23** 309 (in Chinese) [代建清、赵忠贤 2008 无机材料学报 **23** 309]
- [29] Koblischka M R, Muralidhar M, Murakami M 1999 *Mater. Sci. Eng. B* **65** 58
- [30] Koblischka M R, van Dalen A J J, Higuchi T, Yoo S I, Murakami M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2863
- [31] Hinai H, Nariki S, Seo S J, Sakai N, Murakami M, Otsuka M 2000 *Supercond. Sci. Technol.* **13** 676

## Fabrication of single-domain GdBCO bulk superconductors using a novel configuration \*

Li Guo-Zheng Yang Wan-Min<sup>†</sup>

(College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

(Received 13 April 2010; revised manuscript received 18 June 2010)

### Abstract

Based on the top seeded infiltration and growth technique (TSIG), a novel configuration was employed to fabricate single-domain Gd-Ba-Cu-O (GdBCO) bulk superconductors. And the morphology, microstructure, and superconducting properties of the products were investigated in detail. The results indicate that, employing the novel configuration can increase the supporting ability of the liquid source pellet, and the slope or collapse of the sample during the heat treatment process can be effectively avoided, thus the stability and repeatability of the experiments are advanced. In addition, the novel configuration also contributes to the complete growth of the whole bulk.

**Keywords:** infiltration and growth, novel configuration, GdBCO

**PACS:** 74.25.Ha, 74.72.-h, 81.10.-h

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50872079) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA03Z241) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant Nos. 2010ZYGX021; GK200901017).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wm-yang@sohu.com