

纳米微粒 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 掺杂对单畴超导块材 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 性能的影响

张晓娟 张玉凤 彭里其 周文礼 徐燕 周迪帆 和泉充

Effect of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles doped on the properties of single domain $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ high-temperature superconductors

Zhang Xiao-Juan Zhang Yu-Feng Peng Li-Qi Zhou Wen-Li Xu Yan Zhou Di-Fan Izumi Mitsuru

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 247401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.247401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 单晶 ($T_c=38.5\text{K}$) 磁通钉扎力与钉扎机理研究

Investigation on the flux pinning force and flux pinning mechanism in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ single crystal with $T_c = 38.5\text{K}$

物理学报.2015, 64(11): 117401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.117401>

晶粒细化对 MgB_2 超导临界电流密度的作用

Grain refinement influence on the critical current density of the MgB_2 superconductor sample

物理学报.2014, 63(6): 067401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067401>

辅助永磁体磁化方式对单畴 GdBCO 超导块材捕获磁场分布及其磁悬浮力的影响

The effect of additional permanent magnet magnetizing methods on magnetic field distribution and the levitation force of single domain GdBCO bulk superconductor

物理学报.2013, 62(22): 227401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227401>

MgB_2 超导膜的厚度与其 $J_c(5\text{KOT})$ 的关系

Thickness dependence of critical current density in MgB_2 films fabricated by hybrid physical-chemical vapor deposition

物理学报.2013, 62(19): 197401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.197401>

辅助永磁体的引入方式对单畴 GdBCO 超导块材磁场分布及其磁悬浮力的影响

The effects of magnetization methods with additional permanent magnet on the magnetic field distribution and levitation force of single domain GdBCO bulk superconductor

物理学报.2012, 61(13): 137401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.137401>

纳米微粒 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 掺杂对单畴超导块材 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 性能的影响*

张晓娟¹⁾ 张玉凤^{1)†} 彭里其¹⁾ 周文礼¹⁾ 徐燕¹⁾ 周迪帆²⁾ 和泉充²⁾

1) (上海电力学院数理学院, 上海 201300)

2) (Laboratory of Applied Physics, Tokyo University of Marine Science and Technology, Tokyo 135-8533, Japan)

(2015年7月13日收到; 2015年9月25日收到修改稿)

磁通钉扎性能对 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导块材的实际应用具有重要的影响, 而引入合适的第二相粒子可以改善 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导块材的磁通钉扎性能. 本文采用顶部籽晶熔融结构法成功地制备出纳米微粒 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (<100 nm) 掺杂的超导块材, 样品的最终组分为 $\text{Gd}_{123} + 0.4 \text{ Gd}_{211} + x \text{ BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.2 \text{ mol}\%, 0.4 \text{ mol}\%, 0.8 \text{ mol}\%$) + $10 \text{ wt}\% \text{ Ag}_2\text{O} + 0.5 \text{ wt}\% \text{ Pt}$. 通过研究不同掺杂量的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 微粒对 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导块材微观结构和超导性能的影响, 结果表明当掺杂量为 $0.2 \text{ mol}\%$ 时, 样品的临界电流密度几乎在整个外加磁场下都有明显的提高. 在零场下, 临界电流密度达到 $5.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$. 纳米微粒 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 不仅可以保持掺杂前的化学组成, 作为有效的钉扎中心存在于超导块材中, 并且能够改善 $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ 粒子的分布和细化 $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ 粒子, 使 $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ 粒子的平均粒径由未掺杂时的 $1.4 \mu\text{m}$ 减小到掺杂后的 $0.79 \mu\text{m}$, 进而提高了超导块材的临界电流密度和俘获磁场, 明显提高了 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导块材的超导性能. 临界温度 T_C 也有所提升, 并能够维持在 92.5 K 左右. 该结果为进一步研究纳米磁通钉扎中心的引入并改善 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导块材的性能有着重要的意义.

关键词: $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导块材, 顶部籽晶熔融结构方法, 临界电流密度, 纳米微粒 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

PACS: 74.72.-h, 74.81.Bd, 74.25.-q, 74.62.Dh

DOI: 10.7498/aps.64.247401

1 引言

通过熔融方法获得的高温超导块材 (RE) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123, RE = 稀土元素, 如 Y, Gd, Sm, Nd 等) 在磁悬浮、旋转电机、超导飞能储轮以及超导磁轴承等^[1-3] 领域具有广泛的应用. RE123 高温超导块材因其高的磁通俘获能力和临界电流密度而受到研究者的青睐^[4,5]. 由于高温超导块材的晶界间弱连接性和较弱的磁通钉扎能力等缺陷较大程度上制约着磁悬浮力的提升, 为了超导材料在工程实际中的应用, 研究者们一直致力于提高超

导块材性能的研究.

研究者尝试了多种不同的方法以提高 RE123 高温超导块材的磁通钉扎能力. 实验证明, 通过化学掺杂的方法引入合适的第二相粒子作为有效的钉扎中心, 可以达到提高超导块材磁浮力和临界电流密度的目的. $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (RE211) 和 $\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{CuMO}_y$ (REM2411, $M = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Zr}$ 和 Hf) 作为第二相可以明显提高 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Gd123) 超导块材的超导性能^[6-10]. Zhou 等^[11] 在采用顶部籽晶熔渗方法研究第二相纳米粒子 ZrO_2 的掺杂过程中发现, 通过提高掺杂含量可以生长出 Gd123 超导块材, 但是

* 国家自然科学基金 (批准号: 11004129, 11204171)、留学回国人员科研启动基金 (SRF for ROCS, SEM)、上海市教育委员会科研创新项目 (批准号: 11YZ197, 12ZZ174)、上海市教育发展基金会晨光计划 (批准号: 12CG63) 和上海高校选拔培养优秀青年教师科研专项基金 (批准号: sdl10005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 2009000018@shiep.edu.cn

在最终的超导块材中 ZrO_2 的存在形式发生了改变. Muralidhar 等^[12] 在 Gd123 块材中掺入了 MoO_3 和 NbO_3 , 结果发现元素 Mo, Nb 均以化合物 $(Nd, Eu, Gd)_2BaCuXO_5$, $X=Mo, Nb$ (≤ 10 nm) 的形式存在于样品中并影响 Gd123 超导块材的性能. Xu 等^[13] 研究了 Fe-B 合金粒子的掺杂对 Gd123 块材微观结构和超导性能的影响, 结果发现 Fe-B 合金粒子掺入样品后会分解成 Fe_3O_4 并且以 Fe_3O_4 的形式影响 Gd123 块材的磁通钉扎性能. Ni_2O_3 , Bi_2O_3 和 $YFeO_3$ 等氧化物的掺杂也提高了 RE123 块材的俘获磁场强度和磁悬浮力等性能^[14-16]. Li 等^[17] 通过研究 $BaTiO_3$, TiO_2 和 BaO_2 氧化物作为第二相对熔融结构方法生长的 Gd123 块材性能的影响, 发现 TiO_2 和 BaO_2 氧化物通过离子替换改善了 Gd123 块材的性能, 而 $BaTiO_3$ 可以存在于 Gd123 块材中对超导性能起到改善作用. 我们也发现纳米粉末 ZrO_2+SnO_2+ZnO 作为第二相掺入 Gd123 块材, 使零场下的临界电流密度 J_C 达到了 7.25×10^4 A/cm²^[18].

不同的纳米微粒掺杂能够改善超导块材的性能, 但是大部分的掺杂相在最终的超导块材中呈现的形式会有所变化. 本实验采用顶部籽晶熔融结构法生长出直径为 20 mm 的 Gd123 高温超导块材, 并且研究了不同掺杂量的纳米微粒 $BaFe_{12}O_{19}$ 对块材的微观结构、俘获磁场、临界电流密度和超导转变温度的影响. 实验发现掺杂后块材中的 $BaFe_{12}O_{19}$ 纳米微粒保持了与掺杂前相同的化学组成.

2 实验

采用传统的固相烧结工艺, 将商业粉末 Gd123(99.9%), Gd_2BaCuO_5 (Gd211)(99.9%) 作为先驱粉末, 与掺杂相纳米微粒 $BaFe_{12}O_{19}$ 粉末按照 $Gd123+40\%Gd211+x BaFe_{12}O_{19}$ ($x = 0, 0.2$ mol%, 0.4 mol%, 0.8 mol%, 其中 $BaFe_{12}O_{19}$ 微粒尺寸小于 100 nm) 的比例进行配料. 10 wt% Ag_2O (99.9%) 和 0.5 wt% Pt (99.9%) 加入先驱粉末中分别用于提高块材机械性能和抑制 Gd211 粒子的粗化. 将粉末用球磨机混合均匀后, 压制直径为 20 mm、厚度为 10 mm 的圆柱坯块. 坯块样品置于 ZrO_2 支撑棒上用以避免与 Al_2O_3 基片反应, 将 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ NdBCO 籽晶放置在样品的上表面正中心处, 然后将整体放入高温炉中, 进行熔融组织生长. 根据经验设定曲线的最高温度

(T_{max}) 高于包晶反应温度 (T_p) 83°C 左右并保温 1 h, 然后降低温度至 1012°C (高出 T_p 2°C 左右), 随后以 0.25°C/h 的速率缓慢降低 25°C 进行晶体的生长, 最后冷却至室温, 完成样品顶部籽晶熔融组织生长过程. 为了使烧结样品从四方的非超导相转变为正交的超导相, 退火过程在通氧环境下进行, 氧气用高纯氧, 压强约为 1.1 MPa. 一般使用管式炉, 缓慢通氧, 保证充足的氧气氛围. 退火温度控制如下: 首先用时 5 h 升温至 450°C 并保温 40 h; 然后用时 140 h 缓慢降温至 350°C ; 最后 30 h 内降温至 300°C , 退火结束, 自然降温至室温.

在液氮环境下, 测量样品的俘获磁场, 首先设置外加磁场为 1 T, 30 min 后移除外加磁场, 用霍尔探测器测得样品的磁场俘获曲线. 其中, 探头与样品表面距离为 0.5 mm. 为了研究纳米微粒 $BaFe_{12}O_{19}$ 掺杂对 Gd123 超导块材性能的影响, 分别从每个样品的籽晶下方和边缘处截取 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的矩形小样进行测量. 磁性测试由物理特性测量系统 (PPMS) 测得, 临界电流密度根据比恩模型计算得出^[19], 通过扫描电镜 (SEM) 观测样品的微观结构.

3 结果与讨论

图 1 是 $BaFe_{12}O_{19}$ 掺杂量 $x = 0.4$ mol% 时样品的宏观形貌图. 从图中可以看出 Gd123 籽晶完整, 块材生长过程中没有出现融化现象, 籽晶充分发挥了引导生长的作用; 块材表面呈现完整的十字花纹, 四个扇区清晰可见, 并且没有出现随机成核, 说明样品单畴性良好; 生长过程中由于收缩变形样品最终直径缩小为 17 mm, 厚度变为 8 mm.

如图 2 所示, $BaFe_{12}O_{19}$ 的掺杂量 $x = 0.4$ mol% 时 Gd123 超导块材俘获场曲线呈现良好的对称性和圆锥形态, 这说明样品的单畴性比较好^[20]; 样品的最大俘获磁场为 0.094 T, 俘获磁通总量为 $11.48 \mu\text{Wb}$, 比未掺的样品分别高出 17.5% 和 28.3%. 这说明纳米微粒 $BaFe_{12}O_{19}$ 的掺杂对 Gd123 块材的俘获磁场强度起到了一定的加强作用. 这也可能促进 Gd123 超导块材性能的改善.

图 3 为纳米微粒 $BaFe_{12}O_{19}$ 的掺杂量 $x = 0, 0.2$ mol% 和 0.4 mol% 时, Gd123 超导块材的临界转变温度 T_C 的曲线. 从图中可以看出, 未掺杂纳米微粒 $BaFe_{12}O_{19}$ 时, Gd123 块材的 T_C 约为 91.5 K; 当 $x = 0.02$ mol% 时, 样品的 T_C 有所提升, 达到 92.5 K, 并呈现了较窄的超导转变宽度约为 1.5 K;

低的掺杂量并没有破坏Gd123单畴块材的超导性能. 而当 $x = 0.4 \text{ mol\%}$ 时, 块材的 T_C 降低至 89 K 左右. 这说明当纳米微粒 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的掺杂达到一定量时, 就会对块材的超导性能产生一定的破坏, 可能进一步影响块材的临界电流密度等性能. 这种结果与其他磁性合金等作为第二相掺杂生长超导块材的结果相一致 [21,22].



图1 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 掺杂量 $x = 0.4 \text{ mol\%}$ 时 Gd123 单畴块材的宏观形貌

Fig. 1. Surface appearance of the Gd123 bulk doped with 0.4 mol% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

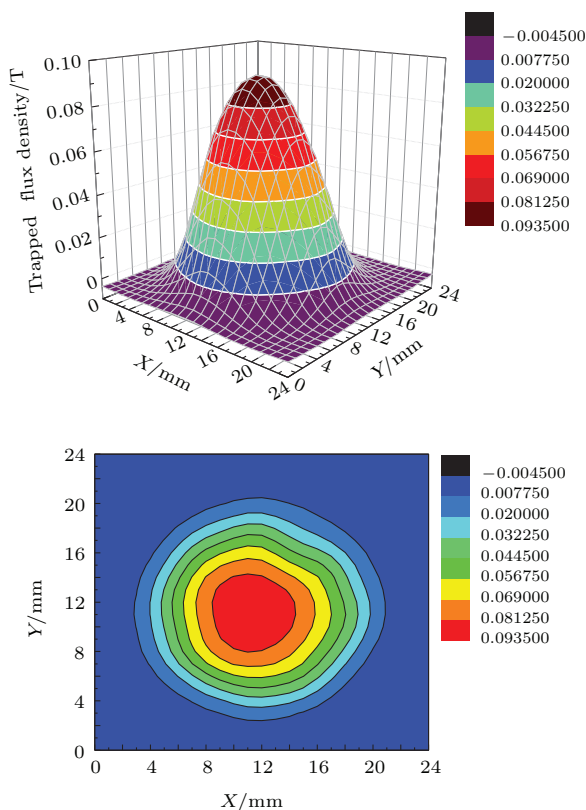


图2 (网刊彩色) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的掺杂量 $x = 0.4 \text{ mol\%}$ 时 Gd123 单畴块材俘获磁场的分布

Fig. 2. (color online) Trapped field profiles of the bulk doped with 0.4 mol% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ at liquid nitrogen temperature.

图4所示为不同 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 掺杂量下取自 Gd123 块材边缘处的 J_C - B 曲线, 由图中可以看出

当 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的掺杂量 $x = 0, 0.2 \text{ mol\%}$ 时, J_C - B 曲线分别在 1 T 和 1.5 T 场强下出现了明显的第二峰. 我们认为这是由于样品中 Gd^{3+} 和 Ba^{2+} 的替代, 生成了 $\text{Gd}_{1+y}\text{Ba}_{2-y}\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相增强了峰值效应进而提高了中场的 J_C 值. 在纳米微粒 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 掺杂量 $x = 0.2 \text{ mol\%}$ 时, J_C 值在 0 T 和 1—5 T 场强下较未掺杂时都有明显的加强, 这表明纳米微粒 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的掺杂可以在不降低超导转变温度的情况下, 提高了 Gd123 块材在自场和中高场的临界电流密度, 有效地加强 Gd123 单畴块材的磁通钉扎性能 [23,24]. 然而当掺杂量 $x = 0.4 \text{ mol\%}$ 时, 在整个场强下临界电流密度却比未掺杂的样品有明显的降低. 这说明过量的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 掺杂会影响 Gd123 块材的超导特性, 降低超导转变温度和临界电流密度, 与图3中所示的结果一致.

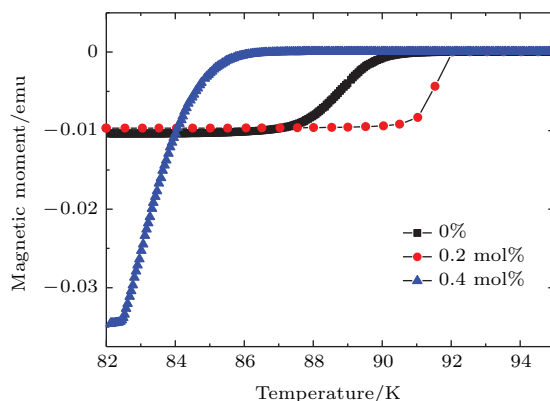


图3 (网刊彩色) 掺杂 $x\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 时 Gd123 单畴块材的临界转变温度 T_C 曲线, 其中 $x = 0, 0.2 \text{ mol\%}, 0.4 \text{ mol\%}$

Fig. 3. (color online) The superconducting transition curve, T_C with the additions of 0, 0.2 mol%, 0.4 mol% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

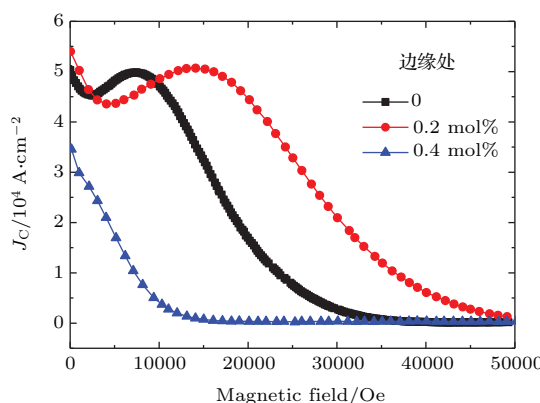


图4 (网刊彩色) 掺杂 $x\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 时 Gd123 单畴块材边缘处样品的 J_C - B 曲线, 其中 $x = 0, 0.2 \text{ mol\%}, 0.4 \text{ mol\%}$

Fig. 4. (color online) Applied magnetic field dependence of J_C near the edge of bulks with the additions of 0, 0.2 mol%, 0.4 mol% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

图5所示为不同BaFe₁₂O₁₉掺杂量下Gd123超导块材的钉扎力 $F_P/F_{P,max}$ 与不可逆场 B/B_{irr} 的关系曲线. 掺杂量 $x = 0.2$ mol%时, 峰值对应的 $h_0 = 0.4$, 此时的钉扎应属于 δT_C 钉扎[25,26]. δT_C 钉扎是由于Gd³⁺和Ba²⁺的尺寸相近, 在生长过程中会发生替代而形成Gd_{1+y}Ba_{2-y}Cu₃O₇弱超导相, 这种弱超导相在中高场条件下很容易失去超导电性, 反而在块材中能够形成钉扎中心, 起到了加强磁通钉扎作用[27], 通常表现为临界电流密度 J_C 会在中高场下出现一个新的峰值, 也就是常见的第二峰值, 这恰好与图4中临界电流密度的结果一致. 当掺杂量 $x = 0.4$ mol%时, 块材的钉扎力曲线已经不同于正常的超导块材, 过量的纳米微粒BaFe₁₂O₁₉的掺杂已经破坏了Gd123块材的超导特性, 但是在 $h_0 = 0.1$ 时仍存在一个峰值, 说明该块材中仍存在 δl 钉扎[25]. 随着BaFe₁₂O₁₉掺杂量的增多, Gd123块材中出现了较多钡铁铜氧非超导相, 这些非超导相虽然破坏了块材的超导性能, 却可以在块材中形成钉扎中心, 进而提高了块材的磁通钉扎力. 这就解释了为什么掺杂量 $x = 0.4$ mol%时临界电流密度(图4)和超导转变温度(图3)都有明显的下降, 但是俘获场(图2)却有一定的提升.

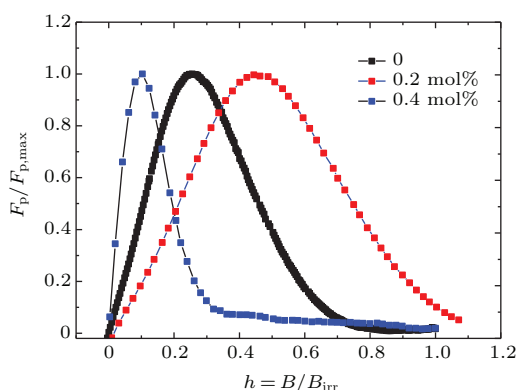


图5 (网刊彩色) Gd123单畴块材钉扎力 $F_P/F_{P,max}$ 与不可逆场 B/B_{irr} 的关系 其中BaFe₁₂O₁₉掺杂量 $x = 0, 0.2$ mol%, 0.4 mol%

Fig. 5. (color online) Normalized pinning force density, $F_P/F_{P,max}$, as a function of reduced field, B/B_{irr} , of Gd-123 superconductor with the BaFe₁₂O₁₉ additions of 0, 0.2 mol%, 0.4 mol%.

为了弄清BaFe₁₂O₁₉掺杂对提高Gd123超导块材性能潜在的影响机理, 我们利用SEM和能谱分析(EDS)对Gd123块材进行了微观形貌观测和化学成分分析. 图6所示为掺杂量 $x = 0$ 和 0.2 mol%时块料的微观结构, 可见Gd123块材中分布了一些大小不一、形状不规则的白色粒子. 我们对图中A, B, C, D四个点进行了EDS分析, 结果

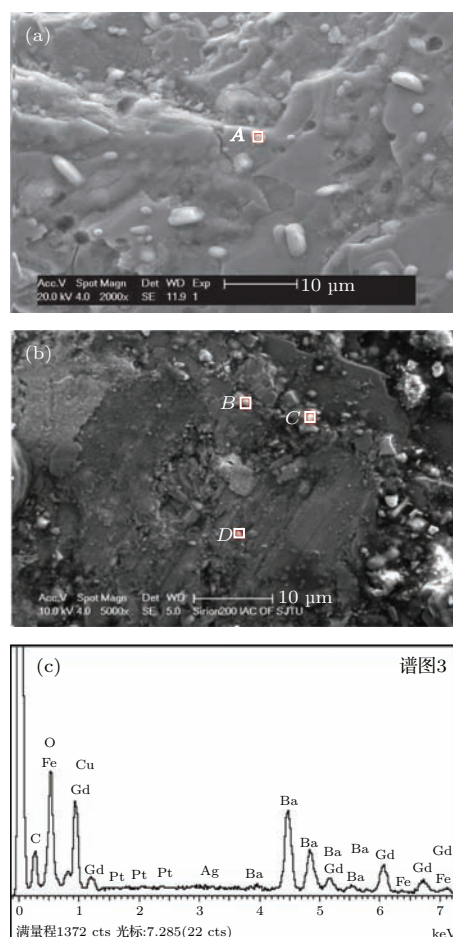


图6 (网刊彩色)(a) 掺杂量 $x = 0$ 时的Gd123块材的微观结构; (b) 掺杂量 $x = 0.2$ mol%时的Gd123块材的微观结构; (c) (b)图中位于C位置处的EDS光谱图

Fig. 6. (color online) (a) Scanning electron micrographs of the Gd123 bulks superconductor with 0 additions; (b) scanning electron micrographs of the Gd123 bulks superconductor with 0.2 mol% additions; (c) EDS spectrum in the location C as indicated in (b).

表明白色粒子中的Gd : Ba : Cu接近2 : 1 : 1, 即为Gd₂11相粒子. 同时, 我们发现掺杂量 $x = 0.2$ mol%时Gd₂11相粒子附近存在着极为少量的Fe元素. 为了确定各元素在样品中的存在形式, 我们对A, B, C, D处粒子的化学成分进行分析, 结果列于表1. 我们发现未掺杂BaFe₁₂O₁₉时, 白色粒子主要由Gd₂11相以及部分液相BaCuO₂, CuO组成; 而当掺杂量 $x = 0.2$ mol%时, 发现微量的Fe元素是以BaFe₁₂O₁₉的形式与Gd₂11相和液相BaCuO₂, CuO同时存在. 这说明BaFe₁₂O₁₉微粒在超导块材生长前后并没有改变化学组成. 该结果与HfO₂掺杂制备Gd123超导块材的微观分析相一致[28]. 通过对Gd₂11粒子的粒径分析, 我们给出了掺杂纳米量级的BaFe₁₂O₁₉(<100 nm)前后Gd₂11粒子的平均粒径的变化, 未掺杂的样

品中Gd211粒子的平均粒径约为1.4 μm, 当掺杂量 $x = 0.2 \text{ mol}\%$ 时 Gd211 粒子的平均粒径减小到 0.79 μm, 见表 2. 由于 BaFe₁₂O₁₉ 存在于 Gd211 粒子的周围, 所以掺入样品后的 BaFe₁₂O₁₉ 粒子仍为纳米量级, 从而 BaFe₁₂O₁₉ 微粒可以在样品中形成一些有效的钉扎中心, 提高了块材的磁通钉扎能力, 块材的俘获场和临界电流密度都有一定的提升, 同时 BaFe₁₂O₁₉ 纳米微粒掺杂也明显细化了 Gd211 粒子. 而块材的临界电流密度会随着 Gd211

粒子的尺寸的减小而增大 [29,30]. 因此, 掺杂纳米微粒 BaFe₁₂O₁₉ 后块材的临界电流密度得以提升是由于纳米级的 BaFe₁₂O₁₉ 微粒能够在 Gd123 块材中形成有效的钉扎中心, 同时又能起到改善 Gd211 粒子的分布和细化 Gd211 粒子的作用. 当掺杂量 $x = 0.4 \text{ mol}\%$ 时 Gd123 块材的临界电流和超导转变温度都有降低, 这是由于随着 BaFe₁₂O₁₉ 掺杂量的增多, Gd123 块材中出现了较多钡铁铜氧非超导相, 进而对块材的超导特性有一定的破坏作用.

表 1 图 6 中所示的 A, B, C, D 四个点的 EDS 化学成分分析
Table 1. Stoichiometry of spots A, B, C, D in Fig. 6 by EDS analysis.

	Gd/%	Ba/%	Cu/%	Fe/%	
A	13.3	8.5	9.46	0	7Gd211+ 2BaCuO ₂ + CuO
B	5.47	3.27	3.34	0.04	273Gd211 + 53BaCuO ₂ + 7CuO + 1/3BaFe ₁₂ O ₁₉
C	3.30	5.40	7.23	0	Gd211 + 2BaCuO ₂ + CuO
D	2.87	5.84	8.24	0.09	143Gd211 + 440BaCuO ₂ + 241CuO + 3/4BaFe ₁₂ O ₁₉

表 2 BaFe₁₂O₁₉ 掺杂量 $x = 0, 0.2 \text{ mol}\%$ 的 Gd123 超导块材中 Gd211 粒子分布

Table. 2. Gd211 particles distribution of Gd123 bulks superconductor with 0, 0.2 mol% additions.

掺杂量/mol%	尺寸范围/μm	平均尺寸/μm
0	0.76—2.88	1.40
0.2	0.27—1.93	0.79

俘获磁场出现了提升, 但是临界温度和临界电流密度却明显下降. 这是由于过量的 BaFe₁₂O₁₉ 粒子在 Gd123 块材中出现了较多钡铁铜氧非超导相, 对块材的超导特性产生了一定的破坏作用. 纳米微粒 BaFe₁₂O₁₉ 可以作为一种有效的第二相掺杂粒子用以加强 Gd123 超导块材的超导性能, 该实验结果将为超导块材在未来工业的应用提供重要的实验资料.

4 结 论

本文采用顶部籽晶熔融织构方法成功地制备了不同纳米微粒 BaFe₁₂O₁₉ 掺杂量下的 Gd123 系列超导块材, 并对这些超导块材的微观形貌、磁通俘获场、临界转变温度和临界电流密度等超导性能进行研究. 通过扫描电镜发现, BaFe₁₂O₁₉ 微粒在掺杂后的超导块材中仍保持相同的化学组成, 以纳米量级存在于 Gd₂BaCuO₅ 粒子的周围, 并且可以细化 Gd211 粒子, 使 Gd211 粒子的平均粒径由未掺杂时的 1.4 μm 减小到掺杂后的 0.79 μm, 从而可以在样品中形成一些有效的钉扎中心, 提高块材的俘获场和临界电流密度值. 当掺杂量 $x = 0.2 \text{ mol}\%$ 时临界电流密度达到最大值, 约为 $5.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 与未掺杂块材相比在自场和中高场下都有明显的提升. 临界温度 T_C 也有所提升并能够维持在 92.5 K 左右, 明显提高了 Gd123 超导块材的超导性能. 但是当掺杂量增加至 $x = 0.4 \text{ mol}\%$ 时, 虽然

参考文献

- [1] Zhou D F, Izumi M, Miki M 2012 *Supercond. Sci. Technol.* **25** 103001
- [2] Werfel F, Floegel U, Rothfeld D R 2012 *Supercond. Sci. Technol.* **25** 014007
- [3] Wang Q L 2008 *High Magnetic Field Superconducting Magnet* (Beijing: Science Press) pp20–70 (in Chinese) [王秋良 2008 高磁场超导磁体科学 (北京: 科学出版社) 第 20—70 页]
- [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] Inanira F, Yildizb S, Ozturkc K, Celebic S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 077402
- [6] Cardwell D A, Babu N H, Shi Y H, Iida K 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **197** S510
- [7] Babu N H, Reddy E S, Cardwell D A 2003 *Supercond. Sci. Technol.* **16** L44
- [8] Wang M, Yang W M, Zhang X J, Tang Y N, Wang G F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 196102 (in Chinese) [王妙, 杨万民, 张晓菊, 唐艳妮, 王高峰 2012 物理学报 **61** 196102]

- [9] Li J W, Yang W M, Wang M, Guo Y X, Zhong L F 2015 *J. Supercond. Nov. Magn.* **28** 1725
- [10] Hu S B, Xu K X, Cao Y, Zuo P X, Lian B W 2012 *Chin. J. Low Temperature Phys.* **34** 297 (in Chinese) [胡顺波, 徐克西, 曹越, 左鹏翔, 连博文 2012 低温物理学报 **34** 297]
- [11] Zhou D F, Izumi M, Fujimoto T, Zhang Y F, Zhou W L, Xu K 2015 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **25** 6800204
- [12] Muralidhar M, Sakai N, Murakami M, Hirabayashi I 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 162512
- [13] Xu K, Tsuzuki K, Hara S, Zhou D, Zhang Y F, Murakami M, Nishio-Hamane D, Izumi M 2011 *Supercond. Sci. Technol.* **24** 085001
- [14] Guo L P, Yang W M, Guo Y X, Chen L P, Li Q 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 077401 (in Chinese) [郭莉萍, 杨万民, 郭玉霞, 陈丽平, 李强 2015 物理学报 **64** 077401]
- [15] Wang M, Yang W M, Ma J, Tang Y N, Zhang X J, Wang G F 2012 *Sci. Sin.: Phys. Mech. Astron.* **42** 346 (in Chinese) [王妙, 杨万民, 马俊, 唐艳妮, 张晓菊, 王高峰 2012 中国科学: 物理学 力学 天文学 **42** 346]
- [16] Wimbush S C, Durrell J H, Tsai C F, Wang H, Jia Q X, Blamire M G, MacManus-Driscoll J L 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 045019
- [17] Li B Z, Zhou D F, Xu K, Tsuzuki K, Zhang J C, Izumi M 2014 *Physica C* **496** 28
- [18] Zhang Y, Izumi M, Li Y J, Murakami M, Gao T, Liu Y S, Li P L 2011 *Physica C* **471** 840
- [19] Chen D X, Goldfarb R B 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 2489
- [20] Tang Y N, Yang W M, Liang W, Wang M, Zhang X J, Li J W, Wang G F 2012 *Chin. J. Low Temperature Phys.* **34** 211 (in Chinese) [唐艳妮, 杨万民, 梁伟, 王妙, 张晓菊, 李佳伟, 王高峰 2012 低温物理学报 **34** 211]
- [21] Li P L, Wang Y Y, Tian Y T, Wang J, Niu X L, Wang J X, Wang D D, Wang X X 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3484
- [22] Zhou D F, Xu K, Hara S, Li B Z, Izumi M 2013 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **23** 2042
- [23] Xu C, Hu A, Sakai N, Izumi M, Hirabayashi I 2006 *Physica C* **445** 357
- [24] Muralidhar M, Sakai N, Jirsa M, Murakami M, Hirabayashi I 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 162512
- [25] Koblishka M R, van Dalen A J J, Higuchi T, Yoo S I, Murakami M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2863
- [26] Hara S, Zhou D F, Li B Z, Izumi M 2013 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** 7200804
- [27] Li B Z, Xu K, Hara S, Zhou D F, Zhang Y F, Izumi M 2012 *Physica C* **475** 51
- [28] Xu K, Zhou D F, Li B Z, Hara S, Deng Z G, Izumi M 2015 *Physica C* **510** 54
- [29] Zhang Y F, Peng L Q, Zhou W L, Zhou X J, Jia L L, Izumi M 2015 *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **87** 012077
- [30] Zhang Y F, Izumi M, Kimura Y, Xu Y 2009 *Physica C: Supercond. Appl.* **469** 1169

Effect of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles doped on the properties of single domain GdBa₂Cu₃O_{7- δ} high-temperature superconductors*

Zhang Xiao-Juan¹⁾ Zhang Yu-Feng^{1)†} Peng Li-Qi¹⁾ Zhou Wen-Li¹⁾ Xu Yan¹⁾
Zhou Di-Fan²⁾ Izumi Mitsuru²⁾

1) (Department of Mathematics and Physics, Shanghai University of Electric, Shanghai 201300, China)

2) (Laboratory of Applied Physics, Tokyo University of Marine Science and Technology, Tokyo 135-8533, Japan)

(Received 13 July 2015; revised manuscript received 25 September 2015)

Abstract

The flux pinning performance of the superconductor is important for the applications of the GdBa₂Cu₃O_{7- δ} superconductor bulk. To introduce the suitable secondary phase into the GdBa₂Cu₃O_{7- δ} matrix is an important way to enhance the performance of flux pinning. By using top-seeded melt texture growth process, single domain GdBa₂Cu₃O_{7- δ} superconductor bulks (20 mm in diameter) doping with different quantities of BaFe₁₂O₁₉ nano-particles (<100 nm) are successfully fabricated. The final compositions of the bulk are Gd123 + 0.4 Gd211 + xBaFe₁₂O₁₉ (x = 0, 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.8 mol%) + 10 wt% Ag₂O + 0.5 wt% Pt. The effects of different quantities of BaFe₁₂O₁₉ nano-particles on superconducting properties and microstructure are also investigated. The result shows that the critical current density, J_C , with 0.2 mol% BaFe₁₂O₁₉ additions reaches a maximum value in the zero field, which is about 5.5×10^4 A/cm². And the critical current density J_C , almost increases in the whole field compared with those of the undoped bulks. The microstructure and chemical composition of GdBa₂Cu₃O_{7- δ} bulk with BaFe₁₂O₁₉ nano-particles are implemented by the SEM-EDS technique. It is found that BaFe₁₂O₁₉ nano-particles keeps a similar form to that of the precursor in the final superconductor bulk. The average size of Gd₂BaCuO₅ particles is reduced from 1.4 μ m in the undoped bulk to 0.79 μ m in the bulk with 0.2 mol% BaFe₁₂O₁₉ nano-particles. We suggest that BaFe₁₂O₁₉ nano-particles may form effective magnetic flux centers in the bulks, which affects the homogeneous distribution and refinement of Gd₂BaCuO₅ particles. Therefore, the improvements in the critical current density and the trapped field are observed in the GdBa₂Cu₃O_{7- δ} bulk with low-level doped content. The superconducting transition temperature T_C , can be maintained at around 92.5 K. However, with the addition of 0.4 mol% BaFe₁₂O₁₉ nano-particles, the critical current density and superconducting transition temperature decrease obviously. It indicates that the excessive addition of BaFe₁₂O₁₉ nano-particles may affect the superconductivity properties to reduce the critical current density, J_C . The result indicates that the low-level content BaFe₁₂O₁₉ nano-particles can be an effective second phase for the improvement of the GdBa₂Cu₃O_{7- δ} superconductor bulks, which is very important for the further enhancing the superconducting properties of GdBa₂Cu₃O_{7- δ} bulks by introducing the flux pinning of nano-particles.

Keywords: GdBa₂Cu₃O_{7- δ} superconductor bulks, top-seeded melt texture process, critical current density, BaFe₁₂O₁₉ nano-particles

PACS: 74.72.-h, 74.81.Bd, 74.25.-q, 74.62.Dh

DOI: 10.7498/aps.64.247401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11004129, 11204171), the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Education Ministry of China (SRF for ROCS, SEM), the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission, China (Grant Nos. 11YZ197, 12ZZ174), the "Chen Guang" Project of Shanghai Educational Development Foundation, China (Grant No. 12CG63), and the Shanghai University Scientific and Cultivation for Outstanding Young Teachers in Special Fund, China (Grant No. sdl10005).

† Corresponding author. E-mail: 2009000018@shiep.edu.cn