

Y- Sr 共替代的 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 纳米粒子对单畴 GdBCO

超导块材性能的影响机制*

赵一瑾¹⁾ 杨万民^{1†)} 刘家瑞¹⁾

1) (陕西师范大学, 物理学与信息技术学院, 西安 710062)

摘 要

REBCO 超导块材在高场磁体、磁悬浮系统等领域具有广阔应用前景, 但仍缺乏有效的亚百纳米级人工钉扎中心。基于此, 本文以 $\text{Gd}_2\text{Ba}_4\text{CuZrO}_y$ 为母体, 将其 Gd 位半数替换为 Y、Ba 位半数替换为 Sr, 制备出新型 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 纳米颗粒。旨在研究多元素替代对纳米颗粒尺寸以及 GdBCO 超导块材物理性能的影响机制。研究采用 RE + 011 TSIG 法, 以 $[(99-x) \text{ wt}\% (\text{Gd}_2\text{O}_3 + 1.2\text{BaCuO}_2) + x \text{ wt}\% \text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y + 1 \text{ wt}\% \text{CeO}_2]$ 为固相, 制备出一组 GdBCO 块材, 并对样品的超导性能和微观结构进行了研究。结果表明: 与 $\text{Gd}_2\text{Ba}_4\text{CuNbO}_y$ 纳米颗粒相比, Y、Sr 共替代的 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 纳米颗粒尺寸缩小至 40 - 120 nm。 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 纳米颗粒均匀地分布在 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 基底上, 作为有效的磁通钉扎中心, 显著提高了单畴 GdBCO 块材的物理性能。当掺杂量为 3 wt% 时, 样品磁悬浮力和捕获磁场达到最大, 其中磁悬浮力为 46.3 N, 比未掺杂样品高出约 16.6%, 最大捕获磁场为 0.443 T (77 K, 0.5 T), 提高约 21.7%, 捕获磁通效率高达 88.6%。该研究表明, 多元素替代可提升体系的混合熵与化学无序度, 实现纳米颗粒的细化, 从而使粒子作为更有效的磁通钉扎中心提高 REBCO 超导块材的性能。

关键词: 单畴 GdBCO 超导块材, $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 纳米颗粒, 磁悬浮力, 捕获磁场

PACS: 74.72.-h, 61.72.U-, 74.25.-q, 81.10.-h

基金: 本研究工作得到中国科学院超导项目的大力支持 (批准号: SCZX-0101)、国家自然科学基金 (批准号: 52072229, 51572164)、教育部科学技术研究重大项目基金 (批准号: 311033) 的支持

† 通信作者. E-mail: yangwm@snnu.edu.cn

1 引言

REBCO 超导块材因其优异的临界温度(T_c)和临界电流密度(J_c), 在储能飞轮^[1,2]、超导电机^[3,4]、磁分离系统^[5,6]及超导电流引线^[7,8]等多个领域都有着广泛的应用。为了使 REBCO 块材得到产业化应用, 必然需要最大程度的提高其性能, 而临界温度 T_c 作为超导材料的固有属性, 通常难以提高, 因此研究者们往往通过提高超导材料的临界电流密度 J_c 来增强其应用潜力。在提高 J_c 的众多方法中, 向 REBCO 块材中引入可以作为磁通钉扎中心的缺陷是一种切实可行且高效的方法。

优化热处理工艺^[9]、高能粒子辐照^[10,11]、重粒子轰击^[12]、掺杂^[13,14]等是引入缺陷的常用方法。其中, 掺杂因其显著的效果、多样的方法以及简便的操作方式而被广泛采用。在包晶反应过程中形成的 RE_2BaCuO_5 ($RE=Y, Gd, Sm, Nd, \dots$) 颗粒是一种广为人知的非超导相颗粒, 可作为有效的磁通钉扎中心。非超导相粒径越接近 REBCO 的相干长度 [$\xi_{ab}(77K) = 2-4nm$], 越可以作为有效的磁通钉扎中心。然而, 通常情况下 RE-211 颗粒尺寸是微米量级, 即使在 Pt ^[15,16] 和 CeO_2 ^[17-21] 的细化作用下也很难达到亚微米级。

鉴于 RE-211 相颗粒存在难以进一步细化的瓶颈, 科研人员继而探索新型第二相颗粒, $RE_2Ba_4CuMO_y$ ($RE=2411, M=Zr, U, Nb, Bi, W, Mo, Ag$ 等) 被逐步发现并受到广泛关注。N.Hari Babu 等人将 UO_2 掺入 YBCO, 初始组份为 $[YBa_2Cu_3O_y + 30 \text{ mol}\% Y_2O_3 + 0.1 \text{ wt}\% UO_2]$, 对 YBCO 样品微观结构进行表征后发现 U 相颗粒的化学成分为 $Y_2Ba_4CuUO_y$, 由此发现了新型纳米粒子

$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{CuMO}_y$ (Y-2411), 该粒子可作为有效的磁通钉扎中心^[22]。研究发现, Y-2411 的粒径远小于 Y-211, 约数百纳米。这些颗粒在化学性质和结构上均十分稳定, 可均匀分散在 YBCO 块体中, 并有效提升 YBCO 块材的性能^[22-24]。此外, 还发现 SmBCO 超导块材中 $\text{Sm}_2\text{Ba}_4\text{CuBiO}_y$ (Sm-2411)的粒径显著小于 Sm-211 颗粒, 大部分在 100–200 nm, 同样有效地增强了磁通钉扎力和物理性能。在 1.5 T 外磁场下, 初始成分为[70 wt% Sm-123+ 20 wt% Sm-211 + 10 wt% Sm-2411 + 2 wt% BaO_2]的 SmBCO 块材, 其 J_c 达到 $4.85 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 比初始成分为[70 wt% Sm-123 + 30 wt% Sm-211 + 2 wt% BaO_2]的 SmBCO 超导块材高出 200%^[25]。 $\text{Gd}_2\text{Ba}_4\text{CuNbO}_y$ (GdNb-2411)颗粒同样被引入单畴 GdBCO 超导块材中, 在超导块材中对其进行观测, 发现其粒径为 100–500 nm。研究结果表明, GdNb-2411 颗粒可作为有效的磁通钉扎中心, 并能增强样品的物理性能: 在 77 K 下, 含有 GdNb-2411 的直径 26 mm 单畴 GdBCO 块材的捕获磁场超过 0.9 T; 另外, 在 1 T 外加磁场下, 其 J_c 达到 $5.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 约为不含 GdNb-2411 的 GdBCO 块材的 1.84 倍^[26, 27]。

最近, 崔艳兰等人研制了一种 $\text{YGdBa}_4\text{CuNbO}_y$ (YGdNb-11411)粉体, 并制备了一系列不同 YGdNb-11411 掺杂量的单畴 GdBCO 块材, 对样品微观结构进行表征, 发现 YGdNb-11411 相的粒径在 80 nm 至 130 nm 之间, 这有效提高了样品的磁通钉扎力, 使得添加 YGdNb-11411 的 GdBCO 样品的 J_c 值比未添加 YGdNb-11411 的样品提高了约 2.5 倍^[28]。

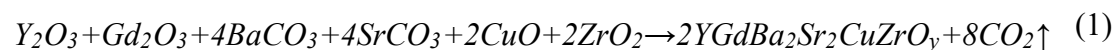
基于上述研究, 不难发现, 对 $\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{CuMO}_y$ 化合物中的部分元素进行置换可获得粒径更小的颗粒, 进而有效增强磁通钉扎力和物理性能。因此, 探究 $\text{Gd}_2\text{Ba}_4\text{CuMO}_y$ 化合物中多元素替代对纳米颗粒尺寸以及单畴 REBCO 块材物理

性能的影响具有重要意义，值得深入研究。为验证这一思路，我们首次将 $\text{Gd}_2\text{Ba}_4\text{CuZrO}_y$ 化合物中 50% 的 Gd 和 50% 的 Ba 分别替换为离子半径相近的 Y 和 Sr，研究了多元素替代对 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 纳米颗粒粒径的优化，以及该粉体对 GdBCO 超导块材物理性能的影响。

2 实验内容

2.1 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 粉体的制备

采用固相反应法制备 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 粉体。首先进行初始粉体的混合：按 1:1:4:4:2:2 的摩尔比称取 Y_2O_3 ， Gd_2O_3 ， BaCO_3 ， SrCO_3 ， CuO 及 ZrO_2 ，并将这些粉体置于氧化锆罐中，加入适量无水乙醇后放入行星球磨机中湿混 4 小时，直至混合均匀。反应方程式如下：



将均匀混合的初始粉体放入烘箱中进行脱水干燥，并均匀分为五组。之后对初始粉体进行烧结：将五组粉体分别置于五种不同的温度点(1090 °C、1120 °C、1150 °C、1180 °C和 1210 °C)下进行 24 小时的充分烧结。随后，利用行星球磨机对五组烧结后的粉体进行 4 小时的球磨。烧结和球磨过程重复三次，以确保粉体得到均匀且完全的反应。最后得到五组 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 粉体。后文对五组粉体进行表征分析，筛选出最佳温度烧结的粉体掺入 GdBCO 块材中。

2.2 GdBCO 超导块材的制备

采用 RE + 011 顶部籽晶熔渗生长(TSIG + 011)法制备 GdBCO 超导块材^[29]。首先，将 BaCO_3 和 CuO 粉体均匀混合，烧结三次，得到 BaCuO_2 (011)粉体^[29]。其次，称取 15 g 不同 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 含量的固相先驱粉，组份为[(99-x) wt% ($\text{Gd}_2\text{O}_3 + 1.2\text{BaCuO}_2$) + x wt% $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ + 1 wt% CeO_2 ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$

和 6)]压制成直径 $d = 20\text{ mm}$ 固相先驱块(Solid-Phase Pellet, SPP)。同时, 将 6 g Y_2O_3 和 25.5 g 液相先驱粉($10\text{BaCuO}_2 + 6\text{CuO} + \text{Y}_2\text{O}_3$)依次放入直径 32 mm 的模具中, 压制成双层坯块, 自上而下分别为液相先驱块(Liquid-Phase Pellet, LPP)和 Y_2O_3 垫片。之后, 将 SPP、LPP、传输层(Y_2O_3)、 Y_2O_3 垫片以及自主研制的 NdBCO 籽晶(其 ab 面与 SPP 的上表面平行)装配在一起, 如图 1 内插图所示; 将装配好的先驱块置于自制高温炉中进行热处理, 热处理程序如图 1 所示。最后, 将热处理后的块体置于氧气气氛炉中进行渗氧处理, 得到一系列不同 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 含量的 GdBCO 超导块材样品^[30]。

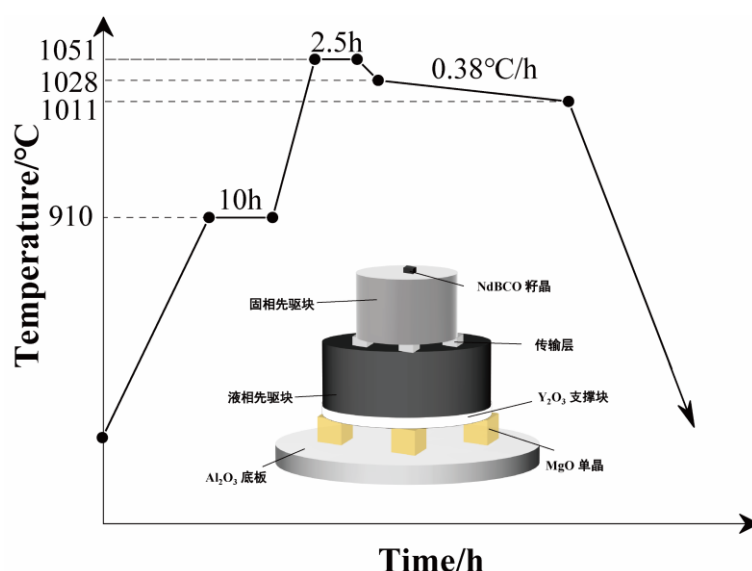


图 1 TSIG + 011 法的热处理程序和装配示意图

Fig.1. Temperature profile and schematic configuration of the TSIG + 011 method

3 结果与讨论

3.1 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 粉体表征分析

利用 X 射线衍射仪(XRD)对不同温度($1090\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1180\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1210\text{ }^\circ\text{C}$)下烧结的 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 粉体进行了表征, 结果如图 2 所示。从图中可以看出, $1090\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 粉末, XRD 图谱中出现了一些

杂相衍射峰，可能是由于温度过低导致粉体烧结不充分；而当烧结温度 $T \geq 1120^\circ\text{C}$ 时， $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 粉末的 XRD 图谱基线平稳、衍射峰形尖锐，并且未观测到杂相衍射峰，说明在其余四个温度下烧结的 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 粉体物相纯净。但利用场发射扫描电子显微镜(SEM)对 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 粉末的微观结构进行了表征分析，发现不同温度点的粉体粒径有所不同，结果如图 3 所示。可清晰观察到，随着温度的升高， $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 的粒径先减小后增大。在较低的烧结温度 $T = 1090^\circ\text{C}$ 下，煅烧过程不充分，颗粒间结合力较弱，并且松散的团聚体未被破坏，导致颗粒粒径较大，如图 3(a)所示；在较高的烧结温度下，例如 $T = 1180^\circ\text{C}$ 和 1210°C ， $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 颗粒明显大于在中等温度下烧结的颗粒，这是由于高温下颗粒聚合增强和晶粒生长加速所致，其粒径范围为 400 nm 至 900 nm，如图 3(d)和(f)所示；而在 1150°C 的中等温度下烧结，获得的 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 粉体粒径最小的，其平均粒径约为 180 nm，如图 3(c)所示。综上所述， 1150°C 下煅烧的粉体不仅物相纯净，而且粒径最小，因此将该温度点烧结的粉体掺入 GdBCO 块材中。

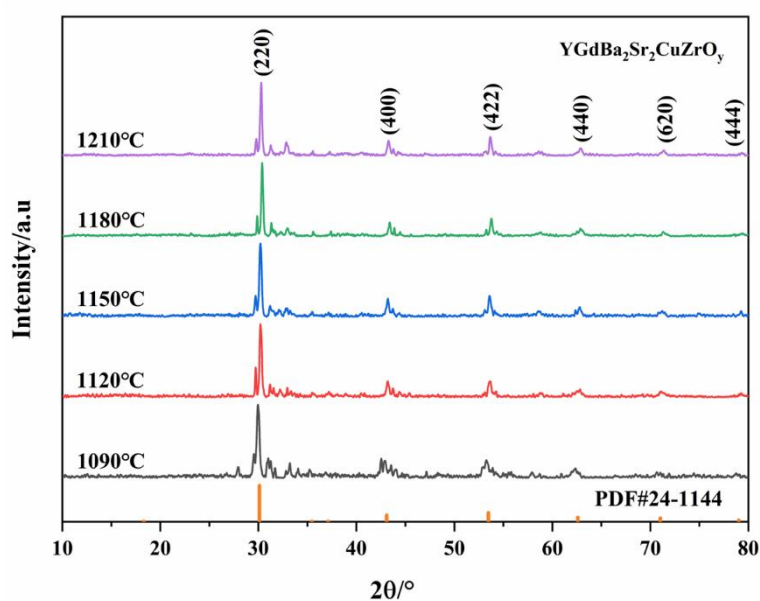


图 2 不同温度烧结所得 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 粉体的 X 射线衍射图谱
Fig. 2. The XRD patterns of the $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ powders sintered at different temperatures

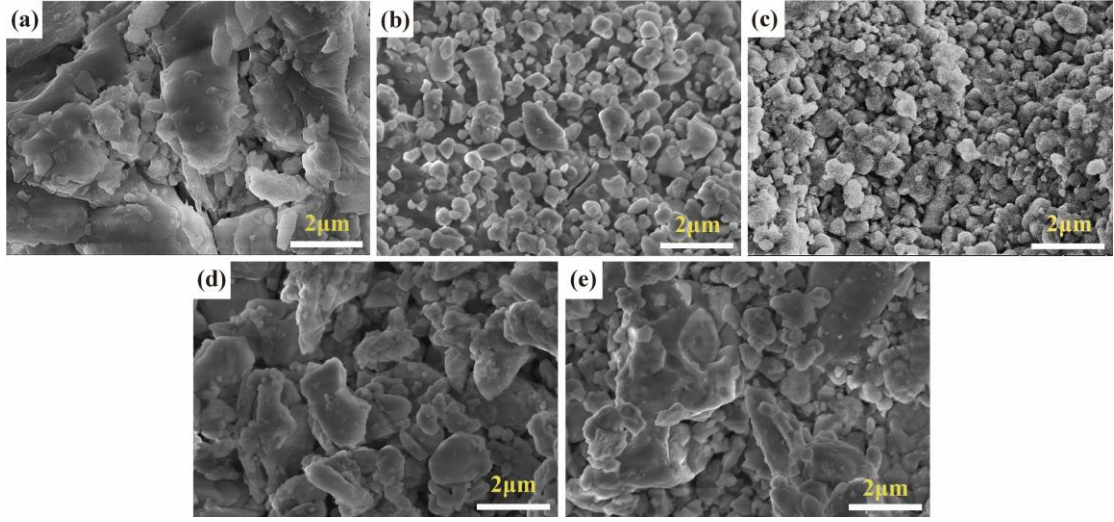


图 3 不同温度烧结所得 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 粉体的微观结构图 (a) 1090 °C; (b) 1120 °C; (c) 1150 °C; (d) 1180 °C; (e) 1210 °C

Fig. 3 The microstructure of the $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ powders sintered at different temperatures: (a) 1090 °C; (b) 1120 °C; (c) 1150 °C; (d) 1180 °C; (e) 1210 °C.

3. 2 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 掺杂对单畴 GdBCO 超导块材形貌和性能的影响

制备了一系列不同 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 掺杂量的单畴 GdBCO 超导块材, 宏观形貌如图 4 所示。可以发现, 当掺杂量 $x \leq 5\text{wt}\%$ 时, 样品上表面均呈现出典型的十字花纹形貌, 并且边缘处同样生长良好, 未出现随机成核现象, 是典型的单畴 GdBCO 超导块材, 如图 4(b)-(f) 所示。而当掺杂量 $x > 5\text{wt}\%$ 时, 如图 4(g) 所示, 样品边缘出现随机成核现象, 说明 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 掺杂量过多时会对晶体生长产生影响, 从而改变样品宏观形貌。另外, $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 的掺杂还使样品产生了另一个显著的形貌特征: 所有掺杂了 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 的样品表面, 籽晶四周都出现了阶梯状形貌, 而随着 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 掺杂量的增加, 阶梯逐渐加宽, 并逐步向样品边缘延伸。这是典型的周期性宏观偏析带特征, 不仅易出现在含 Zr、Nb、Bi 的 RE-2411 相掺杂过程中^[31-33], 在 ZrO_2 等非 RE-2411 相的含 Zr

化合物掺杂样品中也可观测到显著的阶梯生长行为^[34]。

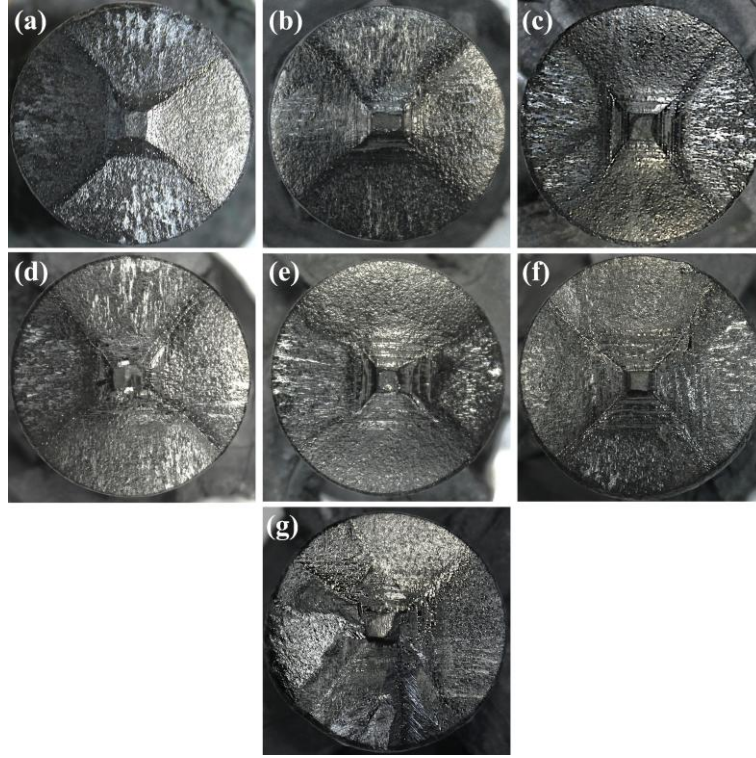


图 4 不同 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 掺杂量的 GdBCO 超导块材宏观形貌图(a) $x = 0$;(b) $x = 1$;(c) $x = 2$;(d) $x = 3$;(e) $x = 4$;(f) $x = 5$;(g) $x = 6$

Fig. 4 The morphology of the GdBCO bulk superconductors with different $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ additions: (a) $x = 0$; (b) $x = 1$; (c) $x = 2$; (d) $x = 3$; (e) $x = 4$; (f) $x = 5$; (g) $x = 6$.

然而，样品的宏观形貌并不能直接反映其物理性能和磁通钉扎力的优劣，因而不能证明掺杂的有效性，故而需要对样品性能进行测试。样品的磁悬浮力大小直接反映了磁通钉扎性能的强弱，因此，利用实验室自主研发的三维磁力磁场测试装置^[35]，在液氮温度(77 K)，零场冷条件下，测试了表面磁场 0.5 T 的永磁体 ($d = 20 \text{ mm}$) 与 GdBCO 样品之间的磁悬浮力。测试过程如下：首先将样品置于液氮中冷却 5 min 至 77 K，之后，永磁体以 0.4 mm/s 的速度从样品正上方 40 mm 处靠近样品上表面，直到磁体与样品的间距缩小为 0.5 mm。然后，磁体以相同的速度沿同一路径返回起点。整个测试过程中，样品始终置于液氮中，并且移动

过程中永磁体与样品的中轴线始终重合。样品的磁悬浮力测试结果如图 5 所示，内插图为主要磁悬浮力随 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 掺杂量的变化关系。

如图 5 所示，随着掺杂量的增加，样品最大磁悬浮力呈现先增大后减少的趋势。当掺杂量从 0 wt% 增加到 3 wt% 时，样品的磁悬浮力从 39.7 N 增加到 46.3 N；当掺杂量从 3 wt% 增加到 5 wt% 时，样品的磁悬浮力发生衰减，逐渐从 46.3 N 降至 43.3 N，但仍高于 $x=0$ 的样品；而当掺杂量从 5 wt% 增加到 6 wt% 时，磁悬浮力发生大幅衰减，降至 31.4 N，甚至小于未掺杂的样品。掺杂量为 3 wt% 时，磁悬浮力达到最大，提高了约 16.6%。磁悬浮力的测试结果表明， $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 的掺杂有效提高了样品的物理性能。

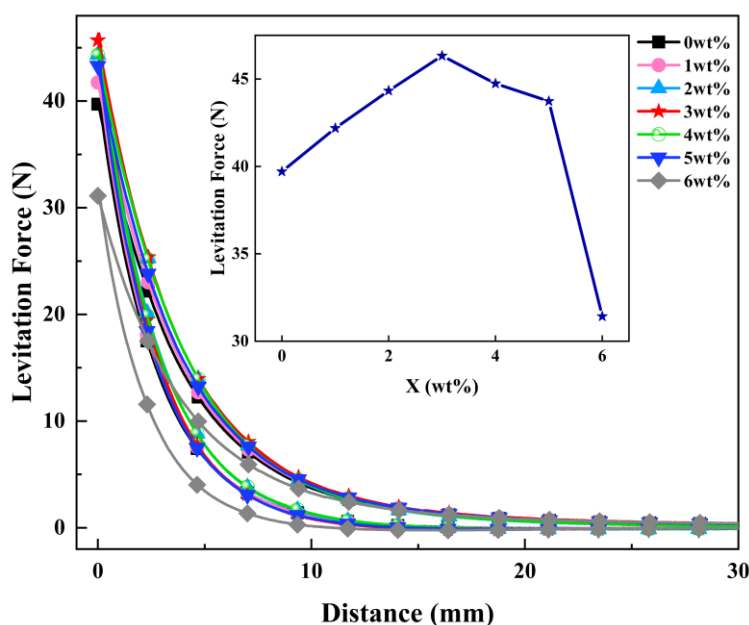


图 5 不同 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 掺杂量的 GdBCO 超导块材磁悬浮力变化曲线
Fig. 5. The levitation force of GdBCO bulks with different $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ additions.

GdBCO 超导块材的捕获磁场也是衡量其超导性能的关键指标，能够反映 GdBCO 块材的磁通钉扎能力。在场冷条件下，使用电磁铁对 GdBCO 块材进行

磁化，磁化及测试过程如下：首先将样品的 ab 面与 0.5 T 的外加磁场垂直放置，之后加入液氮冷却 5 min 至完全磁化，然后快速将样品转移至液氮冷却的样品池中，使用霍尔探头^[35]对距样品上表面 0.5 mm 处的磁场分布进行测试，得到了不同 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 掺杂量的样品捕获磁场分布，结果如图 6 所示。为了更清楚直观地展示捕获磁场的变化趋势，图 7 给出了沿样品直径方向的捕获磁场分布。

如图 6 所示，所有 GdBCO 样品捕获磁场分布图都为单峰，说明所有样品都是磁单畴。随着 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 掺杂量增加，样品的最大捕获磁场也呈现先增后减的趋势，如图 6、图 7 所示。随着掺杂量增加到 3 wt%，样品的最大捕获磁场增加到 0.443 T，而未掺杂 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 的 GdBCO 样品的最大捕获磁场为 0.364 T，增幅为 21.7%，磁通捕获效率达到了 88.6%。随后，随着掺杂量从 3 wt% 增加到 5 wt%，样品的捕获磁场从 0.443 T 下降到 0.401 T，虽然有所降低，但仍旧高于未掺杂的样品。而当掺杂量从 5 wt% 增加到 6 wt% 时，样品的最大捕获磁场降为 0.286 T，同样发生大幅衰减，远小于未掺杂的样品。该变化趋势与图 5 所示的 GdBCO 块材的磁悬浮力变化趋势一致。

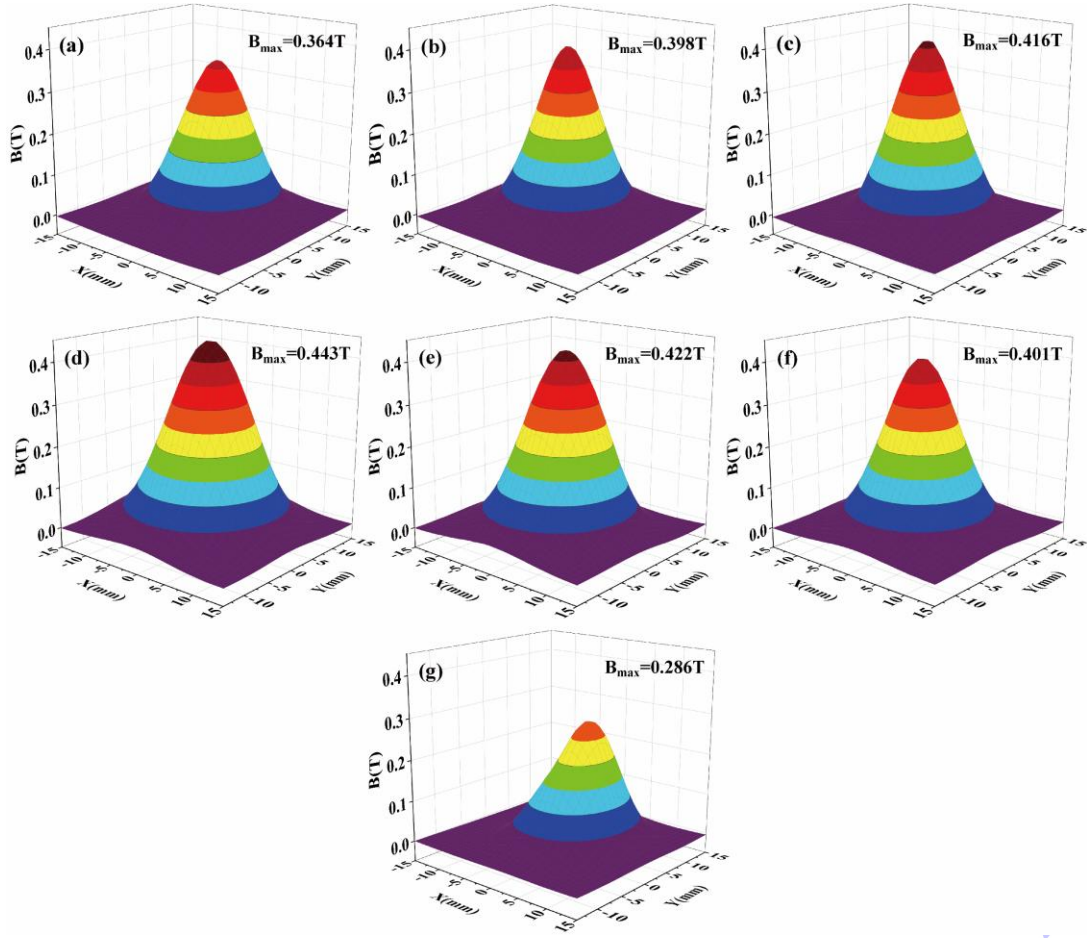


图 6 不同 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 掺杂量的 GdBCO 超导块材的捕获磁场分布图 (a) $x = 0$; (b) $x = 1$; (c) $x = 2$; (d) $x = 3$; (e) $x = 4$; (f) $x = 5$; (g) $x = 6$

Fig. 6 The trapped field mapping of GdBCO bulks with different $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ additions: (a) $x = 0$; (b) $x = 1$; (c) $x = 2$; (d) $x = 3$; (e) $x = 4$; (f) $x = 5$; (g) $x = 6$.

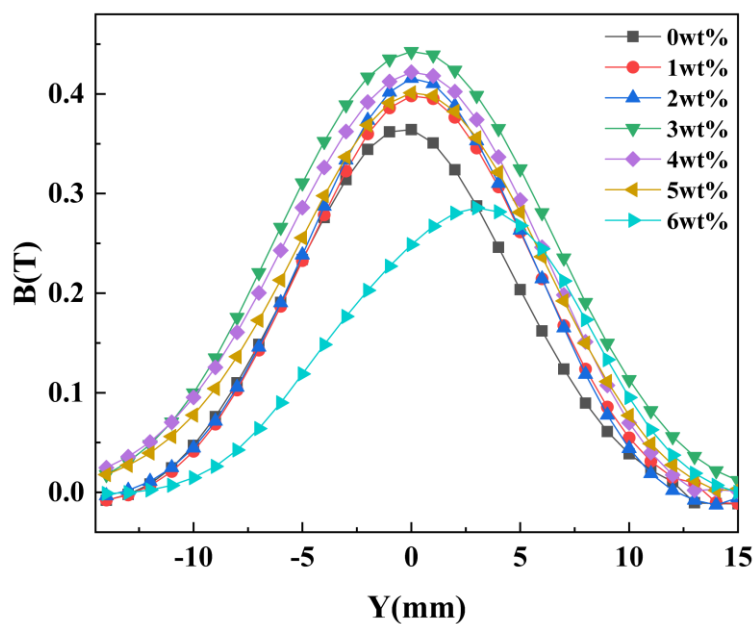


图 7 不同 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 掺杂量的 GdBCO 超导块材沿径向的捕获磁场分布图

Fig. 7. The trapped field along the radial direction of GdBCO bulks with different $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ additions.

无论是磁悬浮力还是捕获磁场，都表明适量添加 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 能够有效改善样品性能。这是为什么呢？为了阐明 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 对 GdBCO 超导块材性能的影响机制，我们利用 SEM 对样品的微观结构进行了表征，结果如图 8 所示。

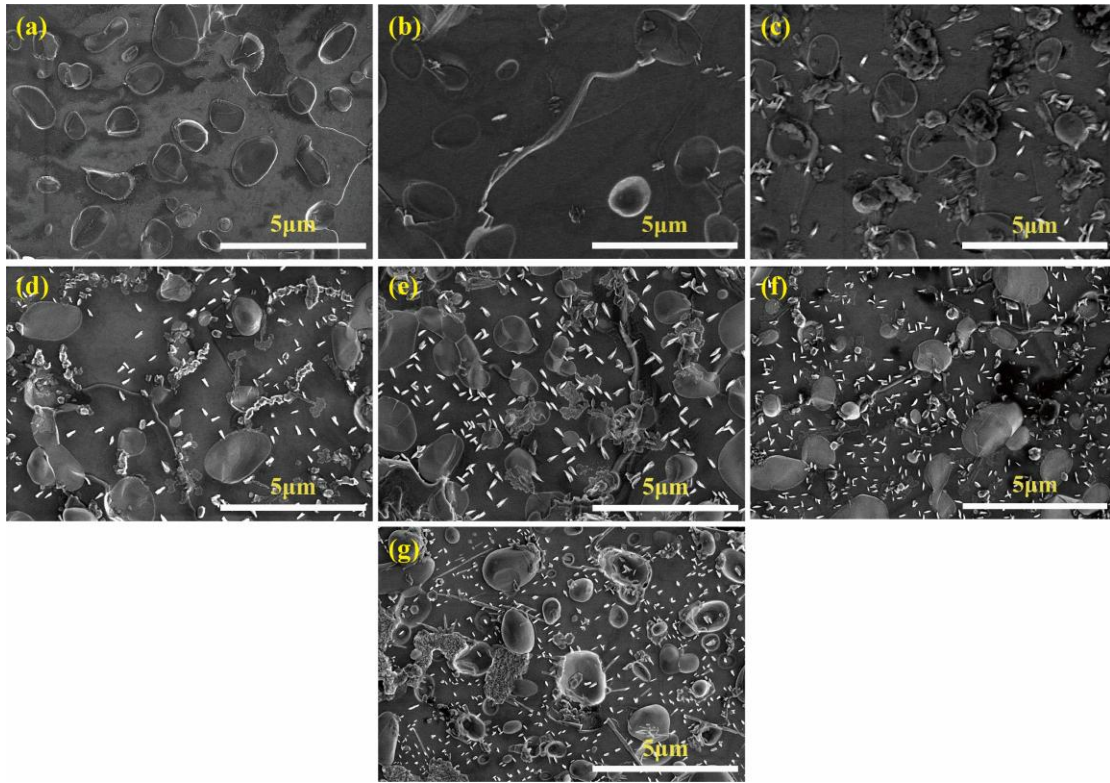


图 8 不同 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 掺杂量的 GdBCO 超导块材微观形貌图 (a) $x = 0$; (b) $x = 1$; (c) $x = 2$; (d) $x = 3$; (e) $x = 4$; (f) $x = 5$; (g) $x = 6$

Fig. 8. The microstructure images of GdBCO samples with different $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ additions: (a) $x = 0$; (b) $x = 1$; (c) $x = 2$; (d) $x = 3$; (e) $x = 4$; (f) $x = 5$; (g) $x = 6$.

如图 8 所示，Gd-123 相基底上主要分布着两种类型的颗粒。椭圆形颗粒为 Gd-211，尺寸在 $0.5 \mu\text{m}$ 至 $2 \mu\text{m}$ 之间，相对均匀地分布在 GdBCO 样品中。而针状颗粒是 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 纳米粒子，同样均匀地分布在 GdBCO 样品中； $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 颗粒的密度随掺杂量的增加而增加。不难看出， $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 颗粒的尺寸远小于 Gd-211 颗粒，但在不同掺杂量的样品中， $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 颗粒的尺寸各不相同。掺杂量越大， $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 颗粒的尺寸就越小，如图 8(b)-(f) 所示，当掺杂量从 1 wt% 增加到 5 wt% 时， $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 颗粒的平均尺寸从 120 nm 减小到 40 nm，其中，性能最佳的 3 wt% 掺杂量中， $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 颗粒尺寸约为 80 nm。与 GdNb-2411 (100–500

nm)^[26, 27]和 YGdNb-11411(80–130 nm)^[28]相比, YGdBa₂Sr₂CuZrO_y 颗粒尺寸得到显著减小, 这表明多元素替代能有效细化纳米颗粒的尺寸。YGdBa₂Sr₂CuZrO_y 颗粒尺寸更小、密度更高, 可以增加 YGdBa₂Sr₂CuZrO_y 颗粒与 Gd-123 超导基底界面处的微观缺陷, 这些微观缺陷可以作为磁通钉扎中心, 从而增强超导块材的物理性能。例如, 如图 5、图 6 和图 7 所示, 当 $x \leq 5$ 时, 掺杂了 YGdBa₂Sr₂CuZrO_y 的样品磁悬浮力和捕获磁场均得到改善。然而, 当 $x > 5$ 时, 如图 8(g)所示, YGdBa₂Sr₂CuZrO_y 颗粒变得更加密集, 过多的 YGdBa₂Sr₂CuZrO_y 颗粒团聚在 Gd-123 基体上, 反而减小了超导相的体积分数, 这会降低样品的物理性能。这使得掺杂量从 5 wt%增加到 6 wt%时, 样品的磁悬浮力和捕获磁场均有所衰弱, 如图 5、图 6 和图 7 所示。

关于多元素替代细化纳米颗粒的原理, 可以从以下方面进行解释: 在未替代和单元素替代的体系中, 原子的局部化学环境相对简单, 使得扩散过程中原子的迁移势垒较低, 长程扩散容易发生, 烧结过程中可以快速迁移, 导致晶粒粗化。而在多元素替代体系中, 化学无序度的大幅提升, 原子在这种化学无序的晶格中迁移时, 需要克服的化学势垒大幅提升, 这直接导致原子长程扩散的激活能 Q_m 显著升高。粉体烧结过程中晶粒长大的核心是晶界迁移, 其速率满足经典动力学关系^[36, 37]:

$$v = M \cdot P = M_0 \exp\left(-\frac{Q_m}{RT}\right) \cdot P \quad (2)$$

其中 M_0 为频率因子, T 为烧结温度, P 为晶粒长大的驱动力。扩散激活能 Q_m 升高, 直接使得晶界迁移率 M 呈指数级下降, 这直接抑制了粉体颗粒的粗化, 最终使得多元素替代的 YGdBa₂Sr₂CuZrO_y 纳米颗粒粒径显著小于未替代和单元素替代颗粒。

4 结 论

本研究制备了一种新型 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 纳米粉体, 旨在探讨多元素替代对纳米颗粒细化的影响, 以及 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 对 GdBCO 超导块材性能的影响。结果表明, 通过多种离子半径相近元素的等量替换, 在不改变晶格宏观畸变水平的前提下, 阶跃式提升体系的混合熵与化学无序度, 从而使晶界迁移速率大幅下降, 最终实现纳米颗粒的细化。 $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 的粒径为 40 nm 至 120 nm, 比 GdNb-2411 纳米颗粒的最小尺寸(100 nm)小 60%。此外, 这些纳米颗粒均匀地分布在 Gd-123 基底上, 造成的微观缺陷充当了有效的磁通钉扎中心, 从而改善了 GdBCO 块材的物理性能。与未掺杂的 GdBCO 块材相比, $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ 的添加将磁悬浮力和捕获磁场分别提高了约 16.6%和 21.7%, 磁通捕获效率高达 88.6%, 这也反应了掺杂样品磁通钉扎力的优异。这项工作表明, 多元素替代是减小纳米颗粒尺寸并显著增强 REBCO 超导块材物理性能的一种有效途径。

参考文献

- [1] Werfel F N, Floegel-Delor U, Rothfeld R, Riedel T, Goebel B, Wippich D, Schirrmeister P 2012 Supercond. Sci. Technol. **25** 014007
- [2] Strasik M, Hull J R, Mittleider J A, Gonder J F, Johnson P E, McCrary K E, McIver C R 2010 Supercond. Sci. Technol. **23** 034021
- [3] Kalsi S, Hamilton K, Buckley R G, Badcock R A 2019 *Energies* **12** 86
- [4] Oswald B, Krone M, Strasser T, Best K J, Söll M, Gawalek W, Gutt H J, Kovalev L, Fisher L, Fuchs G, Krabbes G, Freyhardt H C 2002 Physica C **372** 1513
- [5] Mishima F, Takeda S, Fukushima M, Nishijima S 2007 Physica C **463** 1302
- [6] Yang C Q, Li S Q, Yang R M, Bai J X, Guo Z J 2018 J. Mater. Cycles Waste Manag. **20** 937

- [7] Lelekhov S A, Krasil'nikov A V, Kuteev B V, Kovalev I A, Ivanov D P, Ryazanov A I, Surin M I, Shavkin S V, Vysotsky V S, Potanina L V, Svalov G G, Abdyukhanov I M, Alekseev M V, Tsapleva A S, Pantsyrny V I, Zapretilina E R, Rodin I Y, Voronova A A 2018 IEEE. Trans. Appl. Supercond. **28** 4200305
- [8] Teshima H, Morita M, Hirano H 2004 IEEE. Trans. Appl. Supercond. **14** 1778
- [9] Oka A, Koyama S, Izumi T, Shiohara Y, Shibata J, Hirayama T 2000 Jpn. J. Appl. Phys. **39** 5822
- [10] Huang D X, Chen D, Dong H, Wang K, Chu W K, Wang T X, Wang M Q, Zhu K G, Gu H W, Ren Z F, Ding F Z 2023 Supercond. Sci. Technol. **36** 065003
- [11] Jia Y, LeRoux M, Miller D J, Wen J G, Kwok W K, Welp U, Rupich M W, Li X, Sathiyamurthy S, Fleshler S, Malozemoff A P, Kayani A, Ayala-Valenzuela O, Civale L 2013 Appl. Phys. Lett. **103** 122601
- [12] Civale, Marwick, Worthington, Kirk, Thompson, Krusin E, Sun, Clem, Holtzberg 1991 Phys. Rev. Lett. **67** 648
- [13] Yang W M, Wang M 2013 Physica C **493** 128
- [14] Bartunek V, Luxa J, Sedmidubsky D, Hlášek T, Jankovsky O 2019 J. Mater. Chem. C **7** 13010
- [15] Zhao W, Shi Y H, Radusovská M, Dennis A R, Durrell J H, Diko P, Cardwell D A 2016 Supercond. Sci. Technol. **29** 125002
- [16] Chen S Y, Chen I G, Wu M K 2003 IEEE. Trans. Appl. Supercond. **13** 3087
- [17] Raju P M S, Seshubai V, Rajasekharan T 2015 Mater. Chem. Phys. **161** 59
- [18] Diko P, Sefcikova M, Kanuchova M, Zmorayova K 2008 Mater. Sci. Eng. B **151** 7
- [19] Kim Y, No K, Han Y H, Kim C J, Jun B H, Lee S Y, Youn J S, Sung T H 2011 Cryogenics **51** 247
- [20] Vojtkova L, Diko P, Volochova D, Kavecansky V, Antal V, Piovarci S 2016 IEEE. Trans. Appl. Supercond. **26** 7200704
- [21] Zhai W, Shi Y, Durrell J H, Dennis A R, Zhang Z, Cardwell D A 2015 Cryst. Growth Des. **15** 907
- [22] Cardwell D A, Babu N H, Kambara M, Shi Y H, Tarrant C D, Schneider K R 2003

- [23] Babu N H, Reddy E S, Cardwell D A, Campbell A M, Tarrant C D, Schneider K R 2003 Appl. Phys. Lett. **83** 4806
- [24] Babu N H, Reddy E S, Cardwell D A, Campbell A M 2003 Supercond. Sci. Technol. **16** L44
- [25] Babu N H, Iida K, Matthews L S, Shi Y, Cardwell D A 2008 Mater. Sci. Eng. B **151** 21
- [26] Shi Y, Babu N H, Iida K, Yeoh W K, Dennis A R, Cardwell D A 2009 Supercond. Sci. Technol. **22** 075025
- [27] Babu N H, Shi Y H, Pathak S K, Dennis A R, Cardwell D A 2011 Physica C **471** 169
- [28] Cui Y L, Yang W M 2024 Supercond. Sci. Technol. **37** 035002
- [29] Yang P T, Yang W M, Zhang L J, Chen L 2018 Supercond. Sci. Technol. **31** 085005
- [30] Yang P T, Yang W M, Abula Y, Su X Q, Zhang L L 2017 Ceram. Int. **43** 3010
- [31] Li J W, Yang W M, Wang M, Yang P T, Ma J 2014 J. Supercond. Nov. Magn. **27** 2487
- [32] Li J, Yang W, Wang M, Guo Y, Feng Z 2015 J. Supercond. Nov. Magn. **28** 1725
- [33] 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]
- [34] Abula Y, Yang W M, Yang P T, Su X Q, Zhang L L 2016 Chin. J. Low Temp. Phys. **38** 61 (in Chinese) [亚库普·阿卜拉, 杨万民, 杨芃焘, 苏晓晴, 张玲玲 2016 低温物理学报 **38** 61]
- [35] Yang W M, Chao X X, Shu Z B, Zhu S H, Wu X L, Bian X B, Liu P 2006 Physica C **445** 347
- [36] Krill C E, III, Ehrhardt H, Birringer R 2005 Z. Metallkd. **96** 1134
- [37] Mathaudhu S N, Boyce B L 2015 JOM-US **67** 2785

Effect of Y and Sr co-substituted $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ nanoparticles on the properties of single-domain GdBCO bulk superconductors^{*}

ZHAO YiJin¹⁾ YANG WanMin¹⁾ [†] LIU JiaRui¹⁾

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

Abstract

REBCO bulk superconductors have broad application prospects in high-field magnets, magnetic levitation systems and other fields, but there is still a lack of effective sub-hundred-nanometer scale artificial pinning centers. Based on this, $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ nanoparticles were successfully fabricated via solid-state reaction sintering through half-site substitution of Gd with Y and Ba with Sr in the $\text{Gd}_2\text{Ba}_4\text{CuZrO}_y$ matrix. To explore the influence of multi-element substitution on particle size and macroscopic properties of GdBCO bulks, we firstly prepared a series of single-domain GdBCO bulks via the RE+011 top-seeded infiltration growth (TSIG) method. The adopted solid-phase precursor was composed of $[(99-x) \text{ wt}\%(\text{Gd}_2\text{O}_3+1.2\text{BaCuO}_2) + x \text{ wt}\%\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y + 1 \text{ wt}\%\text{CeO}_2]$. The superconducting properties and microstructure of all samples were characterized by a 3D magnetic force and field testing system and scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that: The size of Y and Sr co-substituted $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ nanoparticles have been reduced to a range between 120 nm and 40 nm. Compared with $\text{Gd}_2\text{Ba}_4\text{CuNbO}_y$ nanoparticles with a minimum size of 100 nm, the grain size is reduced by 60%. The $\text{YGdBa}_2\text{Sr}_2\text{CuZrO}_y$ nanoparticles are uniformly distributed on the $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ substrate and act as effective magnetic flux pinning centers, significantly improving the physical properties of the single-domain GdBCO bulk samples. For the pristine sample, the maximum levitation force is 39.7 N, the maximum trapped field is 0.364 T (77 K, 0.5 T), and the field capture efficiency is 72.8%. At doping concentration $x = 3$, the sample reached its optimal properties in both levitation force and

trapped field. Specifically, the peak levitation force hit 46.3 N, approximately 16.6% higher than the undoped counterpart. For the trapped field, the maximum value reached 0.443 T, marking a 21.7% enhancement over the undoped sample, with a capture efficiency of up to 88.6%. The study demonstrates that multi-element substitution increases the mixing entropy and chemical disorder of the system, thus refining the secondary-phase nanoparticles. These refined particles form dense flux pinning sites with enhanced pinning capability, which effectively improves the overall physical properties of REBCO bulk superconductors.

Keywords: single-domain GdBCO bulk superconductor; YGdBa₂Sr₂CuZrO_y nanoparticles;

levitation force; trapped field;

* Project supported by the CAS superconducting Research Project under Grant No. [SCZX-0101], National Natural Science Foundation in China (No. 52072229, No. 51572164), the Key Grant Project of Chinese Ministry of Education (No. 311033).

† Corresponding author. yangwm@snnu.edu.cn
The first author.E-mail:1419843135@qq.com