

熔融织构 YBCO 的磁性

卫崇德 刘尊孝 兰 健 孙允希 甘子钊

北京大学物理系, 北京, 100871

任洪涛 肖 玲 贺 庆

北京有色金属研究总院, 北京, 100088

1990 年 12 月 3 日收到

测量了熔融织构 YBCO 样品从 1.5 K 到 89 K 的磁化曲线。磁场 H 平行于 c 轴时, 在 1.5 K, 7 K 和 10 K 观察到磁通跳跃, 在 15—83 K 的温度区间观察到峰值现象。详细分析了磁化曲线和磁临界电流的各向异性。讨论了晶粒之间连接的性质和主要的钉扎中心。

PACC: 7460G; 7460J

引 言

高 T_c 块状材料的临界电流 J_c 很小, 是其实际应用的主要困难之一。原因在于多晶样品中晶粒的各向异性及晶粒之间的弱连接。其 J_c 随温度的减小也很快。YBCO 的烧结样品或单晶样品的磁化曲线在液氮温度 (77 K) 下已有明显的可逆性, 磁滞回线的面积变得很小。为增强晶粒之间的连接、提高临界电流已做了不少工作^[1,2]。最近, 任洪涛等人用熔融织构生长法合成了 YBCO 样品^[3]。当外磁场与电流方向垂直时, 在 2 T 磁场下临界电流达到 23800 A/cm^2 。这种样品仍然是多晶的, 但表现出明显的织构特点, 晶粒的 c 轴是平行的, ab 平面中各晶粒取向之间的角度差在 20 度以下。它很致密 ($\rho \approx 6 \text{ g/cm}^3$), 消除了一般烧结样品中的空洞。同时提高了钉扎力, 使临界电流有很大提高。本文报道对这种样品的系统的磁测量结果并讨论晶粒之间连接的性质及磁通钉扎的机制。

实 验 结 果

采用任洪涛等人用熔融织构法制备的 YBCO 样品^[3]。X 射线衍射图表明, 解理面的所有衍射峰都是 $\{0, 0, l\}$, 说明晶粒是取向排列的, 解理面是 123 相的 ab 平面。微区域成份分析表明, 样品的主相是 123 相, 但包含有弥散分布在 123 相中的 211 相和 CuO 粒子。高压电子显微镜观察到的晶体缺陷有层错、在 211 相和 CuO 粒子附近的密度很高的位错及位错环, 在 123 相中有大量的孪晶带, 其密度要比一般烧结样品中的要密。

磁测量是在提拉法磁强计及振动样品磁强计上进行的。二者的测量结果是一致的, 但振动磁强计的最大磁场是 1 T, 且只能在液氮温度以上测量, 所以下面的结果大多是提

拉法磁强计的测量结果。样品的形状和尺寸表示在图 1 的插图中。对 H 平行于 c 轴和垂直于 c 轴, 样品有几乎相同的几何尺寸, 因而在比较这两个方向的测量结果时可略去退磁因子的影响。由直流磁化率测量得到的 $T_c = 89.3\text{K}$ 。

1. 低场特性

熔融结构样品的传输临界电流 J_c 液氮温度下在 2T 磁场下达到 $23800\text{A}/\text{cm}^2$, 说明晶粒之间的连接得到很大改善。普通烧结 YBCO 样品的磁化曲线在低场区域有两个阈值^[4], 第一个阈值 H_{c1}^* (约 5—30G) 表示弱连接所引起的不可逆性的开始, H 增加到第 2 个阈值 H_{c2}^* 时曲线又变为可逆和线性的了。 $H > H_{c1}$ 时出现更强的不可逆性, 磁场开始向晶粒内部穿透, 将磁场 H 增加到 $H_{c1}^* < H < H_{c2}^*$, 然后减小磁场会得到一个小的磁滞回线。我们测量的熔融结构样品当 $T = 78.5\text{K}$ 时 $H_{c1}^*(H \perp c) = 48\text{Oe}$, $H_{c1}^*(H \parallel c) = 104\text{Oe}$ 。图 1 是 H 平行于 c 轴的 $M-H$ 曲线, 最大扫描磁场是 100Oe , 得到的是一条直线。 H 垂直于 c 轴时也有相同的结果。因此, 在磁测量中此样品已不表现出弱连接的性质。

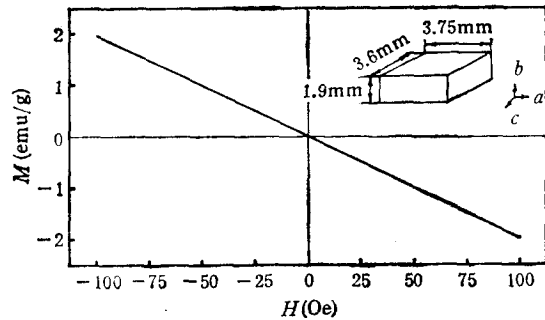


图 1 $T = 78.5\text{K}$, 磁场 H 平行于 c 轴时的磁化曲线

2. 磁化曲线和磁临界电流

用提拉法磁强计对 H 平行于 c 轴和垂直于 c 轴测量了从 1.5 K 到 87 K 的磁化曲线,

最大磁场是 7.5 T. 用振动磁强计测量了温度从 79K 到 89K 的磁化曲线, 最大磁场是 1T. H 平行于 c 轴时在 1.5K, 7K 和 10K 观察到磁通跳跃, 在 15—83K 之间观察到峰值效应。

对 H 平行于 c 轴和垂直于 c 轴, 熔融结构样品的磁化曲线有明显的差别, 像单晶那样显示出各向异性。图 2 示出 $T = 70\text{K}$ 时 H 平行于 c 轴和垂直于 c 轴的磁化曲线。为了定量表示磁化曲线的各向异性, 引入 $\gamma_f(H)$ ^[9], 定义为

$$\gamma_f(H) = \frac{\Delta M_{\parallel}(H)}{\Delta M_{\perp}(H)} - 1, \quad (1)$$

其中 $\Delta M_{\parallel}(H)$ 是给定温度下 H 平行于 c 轴时磁化曲线中磁场减小时的分支 M^+ 与磁场增加时的分支 M^- 的差, $\Delta M = M^+ - M^-$. $\Delta M_{\perp}$ 是相应温度下 H 垂直于 c 轴时的量。图 3 示出 $T = 40\text{K}$ 和 60K 时 γ_f 随磁场 H 的变化。 γ_f 随 H 的增加而增加。这与 Farrell

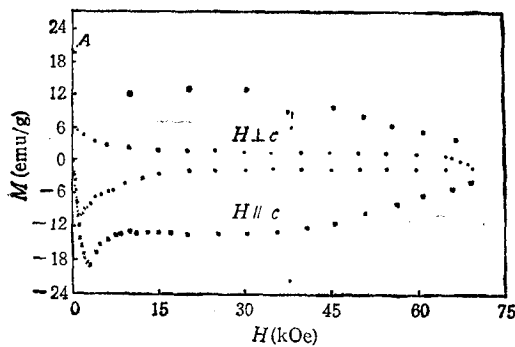
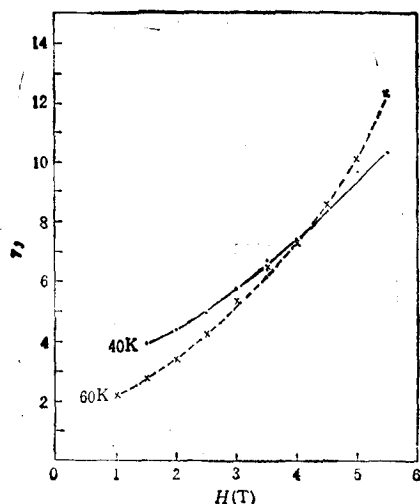
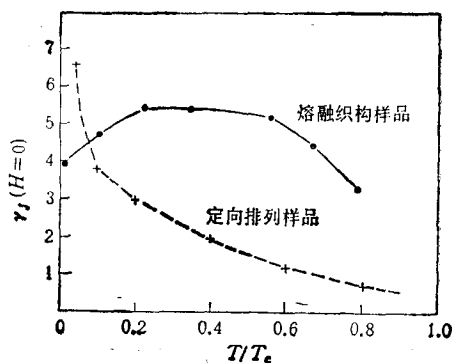
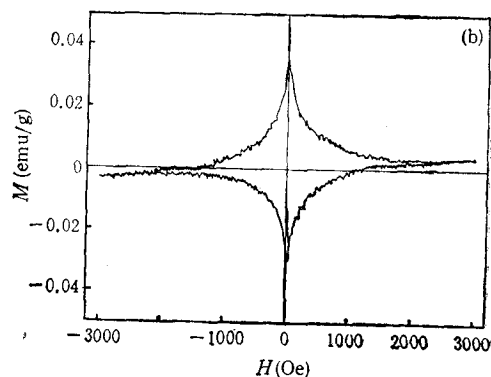
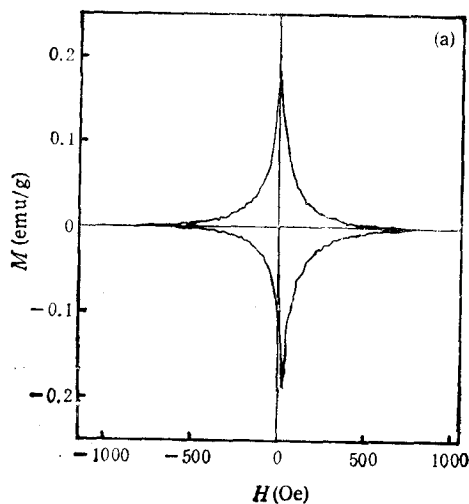


图 2 $T = 70\text{K}$ 时 H 平行于 c 轴和垂直于 c 轴的磁化曲线

图3 $T = 40\text{K}, 60\text{K}$ 时 γ_j 随磁场 H 的变化图4 $H=0$ 时 γ_j 随温度 T 的变化

等人^[5]给出的 $T = 5\text{K}$ 时 YBCO 定向排列样品的结果是一致的,但数值比 Farrell 的数值略小一些。图4示出 $H=0$ 时 γ_j 随温度 T 的变化,图中的虚线是 Farrell 等人定向排列样品的结果。这时 ΔM 取图2中 A0 两点 M 值之差。对 H 平行于 c 轴, $T = 1.5\text{K}, 7\text{K}, 10\text{K}$ 时样品有磁通跳跃,使 γ_j 值减小。 $T > 20\text{K}$ 时 γ_j 随温度的升高而减小,但熔融织构样品的 γ_j 比定向排列样品的 γ_j 大,如 $T/T_c = 0.6$ 时约大 3.5 倍。表明熔融织构样品比定向排列样品有更强的各向异性。

图5 $T = 87.1\text{K}$ 时 H 平行于 c 轴(a)和垂直于 c 轴(b)的磁化曲线

熔融织构样品在接近 T_c 的温度下仍表现出不可逆性。图5示出 $T = 87.1\text{K}$ 时 H 平行于 c 轴和垂直于 c 轴时的磁化曲线,这时 $T/T_c = 0.98$ 而样品仍显示各向异性。YBCO

多晶样品^[6]在 70K 时已显示出明显的可逆性, M^+ 的数值已经小于零。单晶样品在 75 K^[4]或 77K^[7]也显示出明显的可逆性, 所以, 熔融结构样品的钉扎势可能要比单晶和多晶样品高得多。

对截面是 $2a_1 \times 2a_2$ 的样品, $a_1 > a_2$, 用下列公式^[8]:

$$J_c = \frac{20\Delta M}{a_2 \left(1 - \frac{a_2}{3a_1}\right)}, \quad (2)$$

可以从磁化曲线计算临界电流。其中 M 的单位是 emu/cm^3 , 电流的单位是 A/cm^2 , a_1 和 a_2 的单位是 cm 。图 6 和图 7 分别示出 H 平行于 c 轴和垂直于 c 轴时不同温度下 J_c 随磁场的变化。对 H 平行于 c 轴, 我们还测量了 1.5K, 7K, 10K, 15K 和 20K 的磁化曲线。1.5 K, 7K, 10K 时有磁通跳跃。15K, 20K 时因所加最大磁场(7.5T)相对较小, 得到的磁化曲线不适于用(2)式计算 J_c , 所以图 6 中只给出了 $T \geq 40\text{K}$ 的结果。

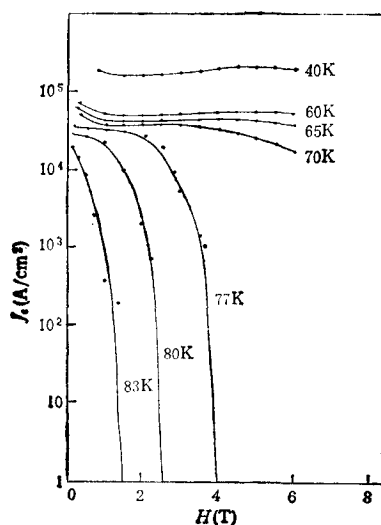


图 6 H 平行于 c 轴时不同温度下临界电流 J_c 随磁场 H 的变化

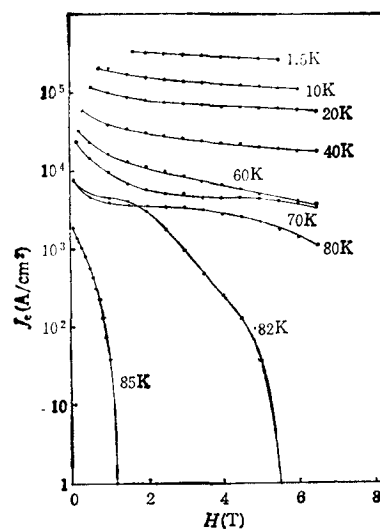


图 7 H 垂直于 c 轴时不同温度下临界电流 J_c 随磁场 H 的变化

与 Dinger 等人 YBCO 单晶临界电流的数据^[9]比较: 对 H 平行于 c 轴, $T = 40\text{K}$ 时, 单晶样品的 J_c 在 $H \leq 4\text{T}$ 的区间由约 $1.2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 下降到约 $2.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$; 熔融结构样品的 J_c 在 $H \leq 6\text{T}$ 的区间约是 $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$, 没有下降的趋势。 $T = 60\text{K}$ 时, 单晶样品的 J_c 在 $H \leq 2\text{T}$ 的区间由 $4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 下降到 $4 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$; 熔融结构样品的 J_c 在 $H \leq 6\text{T}$ 的区间约是 $5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 没有下降趋势。所以, 在零场附近, 单晶样品和熔融结构样品的 J_c 近似相等, 但磁场增加时单晶样品的 J_c 下降快, 而熔融结构样品的 J_c 在上述温度、磁场范围没有下降趋势。对 H 垂直于 c 轴, $T = 40\text{K}$ 时, 单晶样品的 J_c 在 $H = 0-1\text{T}$ 的区间由 $3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 下降到 $3 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$; 熔融结构样品的 J_c 在 $H = 0.3-6\text{T}$ 的区间由 $5.8 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 下降到 $1.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$; $H = 1\text{T}$ 时 $J_c = 4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 比单晶的相应数值大得多。 $T = 60\text{K}$ 时单晶样品的 J_c 在零场附近约

是 $8 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$; 熔融织构样品的 J_c 在 $H = 2 \text{ KOe}$ 时, 约是 $3.2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$. 以上比较表明: 低温下, 在零场附近单晶样品和熔融织构样品的 J_c 相差不多; 但高场下熔融织构样品的 J_c 随磁场的减小要慢得多. 高温下, 在所有磁场下熔融织构样品的 J_c 都比单晶高. Senoussi 给出了单晶 YBCO H 平行于 c 轴时 J_c 的数据^[4], 与熔融织构样品的结果比较, 也得到上述的结论.

任洪涛等人在 2 T 磁场下, $T = 77 \text{ K}$ 时测出的传输临界电流是 23800 A/cm^2 , 图 6 中 $T = 77 \text{ K}, H = 2 \text{ T}$ 时的磁临界电流是 26000 A/cm^2 , 二者十分接近. 说明晶粒之间的连接很强, 在讨论磁性和传输电流时可以将它看作一个整体而不考虑弱连接的效应.

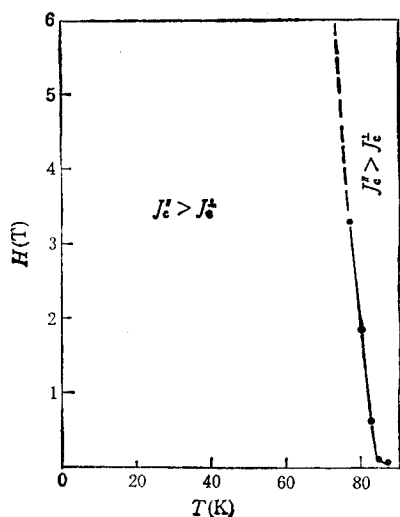


图 8 H - T 图中 $J_c^|| > J_c^⊥$ 和 $J_c^|| < J_c^⊥$ 的区域

图 6 和图 7 表明, 熔融织构样品的临界电流有明显的各向异性. 对 $T \leq 70 \text{ K}$, 在所有磁场下, $J_c^|| (H // c)$ 比 $J_c^⊥ (H \perp c)$ 要大 5 至 6 倍. $T = 77 \text{ K}$ 时 $J_c^||$ 在 $H = 2 \text{ T}$ 处开始很快下降. $J_c^⊥$ 在 82 K 才有明显下降的趋势, 但也比 $J_c^||$ 在 77 K 时的下降速度慢. $T = 77 \text{ K}, H \geq 3.3 \text{ T}$ 时, $J_c^|| < J_c^⊥$. 用图 6 和图 7 中的数据可得图 8 所示的“相图”. 图 8 中曲线的左边和右边分别对应于 $J_c^|| > J_c^⊥$ 和 $J_c^|| < J_c^⊥$ 的区域, 实线是实验结果, 虚线是实线的外推.

熔融织构样品磁临界电流的各向异性与单晶有很大差别. $H = 1 \text{ T}$ 时, 熔融织构样品的 $J_c^||/J_c^⊥$ 在 40 K 和 60 K 时分别是 4.5 和 3.19, 而单晶样品的相应值是 100 和 1000^[9,11].

3. 峰值效应

熔融织构样品各向异性的突出表现之一是当 H 平行于 c 轴时磁化曲线有峰值效应, 而 H 垂直于 c 轴时没有. 图 9 示出 77 K , H 平行于 c 轴时的磁化曲线. 在 $65 \text{ K}, 70 \text{ K}$,

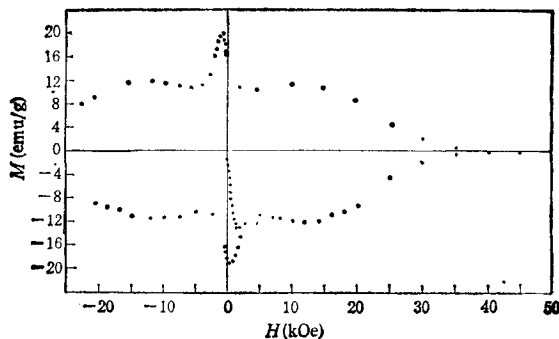


图 9 $T = 77 \text{ K}$, H 平行于 c 轴时的磁化曲线

80K, 83K 也观察到与图 9 相似的峰值效应。峰值出现的磁场随温度的降低而增大。在 40K, 60K 的磁化曲线中未观察到极大, 因为这时对应于峰值的磁场已超过了实验所加的最大磁场。仔细观察图 9 还可看出, 对应于 M^- 的极值的磁场大于 M^+ 的极值所对应的磁场。图 10 示出这两个磁场随温度的变化。图 10 示出这两个磁场随温度的变化。 $T = 65\text{K}$ 时二者相差约 0.5T。由 $\Delta M = M^+ - M^-$ 用 (2) 式可以算出临界电流 J_c 。 J_c - H 曲线也会出现峰值, 但 J_c 的极值与磁化曲线极值的位置并不一致, 在讨论峰值效应的理论时应该考虑到这一点。

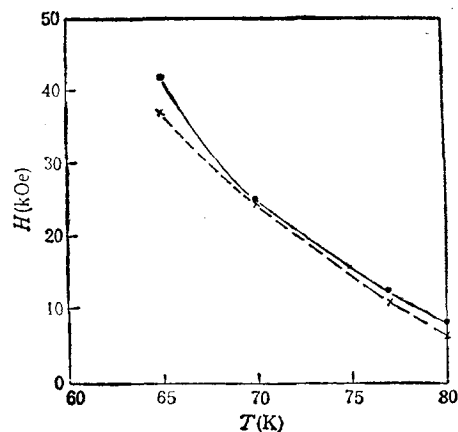


图 10 实线是对应于 M^- 的极值的磁场随温度的变化; 虚线是对应于 M^+ 的极值的磁场随温度的变化

4. 磁通跳跃

H 平行于 c 轴时在 1.5K, 7K 和 10K 的磁化曲线中观察到磁通跳跃。图 11(a)–(c) 分别示出这三个温度下的磁化曲线, 图中的

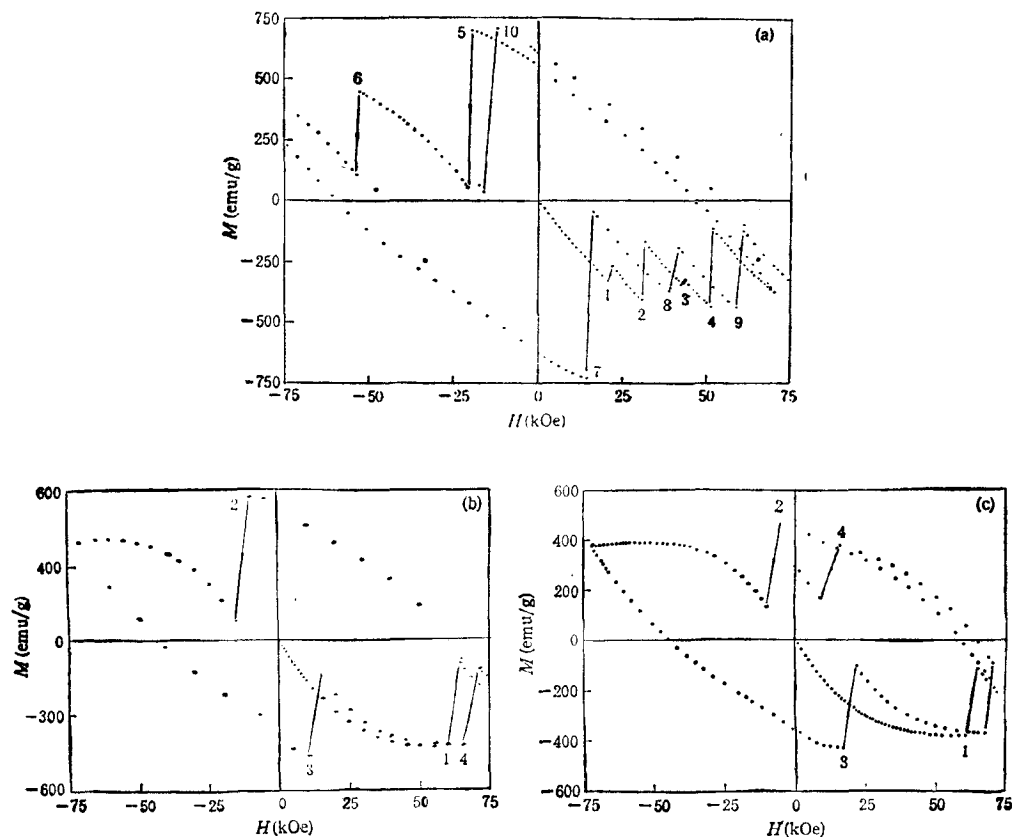


图 11 $T = 1.5\text{K}$ (a), 7K (b), 10K (c) 时的磁化曲线 数字是磁通跳跃的编号; 箭头只表示磁通跳跃前后实验点之间的关系

箭头只表示磁通跳跃前后的实验点之间的关系,并不一定表示实际的跳跃过程。 H 垂直于 c 轴时没有磁通跳跃。磁通跳跃大多数出现在 $M-H$ 图的第二和第四象限。只在 $T=10K$ 时观察到在第一象限发生跳跃的事例。

在 $1.5K$ 的磁化曲线中观察到多次磁通跳跃。为了便于说明已将各次跳跃按出现的先后顺序编号。在磁场从零增加到实验所加的最大磁场的过程中观察到四次跳跃。磁场减小的过程中在第二象限出现第五次和第六次跳跃,每次跳跃中磁矩的变化比磁场从零增加的过程中观察到的跳跃大得多。磁场从 $-H$ 增加的过程中在第四象限观察到三次跳跃。磁场再减小时在第二象限又观察到一次跳跃,这是观察到的最大的跳跃。每次跳跃之后在一定的 ΔH 区间出现一段光滑的磁化曲线。开始的一段是直线,其斜率与磁场从零增加到 H_{c1} 时的曲线的斜率(记为 s_0)近似相等。定义 $s = \Delta M(\text{emu/cm}^2)/\Delta H(\text{Oe})$, s_n 表示第 n 次跳跃后开始一段直线的斜率,除 $s_3 = 0.085$ 以外,其它数值都在 $0.097-0.106$ 之间,是非常接近的,而 $s_0 = 0.103$ 。 s_3 的偏离可能是由于这次跳跃非常小造成的。这些数据说明,每次跳跃(第三次除外)后磁场向样品中穿透的过程与磁场从零增加时磁通向样品中穿透的过程是一样的。

图11(b)示出 $7K$ 时的磁化曲线。磁通跳跃只发生在第二和第四象限,跳跃的次数比 $1.5K$ 时大大减小。磁场从零增加到 $75K\text{Oe}$ 的过程中只观察到一次跳跃。磁场减小的过程中在第二象限发生一次跳跃,是 $7K$ 时的最大跳跃。磁场从 $-H$ 增加的过程中观察到两次跳跃。

图11(c)示出 $10K$ 时的磁化曲线,其情况与 $7K$ 时很相似,但是在第一象限也观察到一次跳跃。

讨 论

以上实验结果使我们对下面几个问题有进一步的认识。

1. 晶粒之间连接的性质 烧结样品的临界电流很小,零场下只有 1000 A/cm^2 或更小,而且 J_c 随磁场的增加很快减小,在 200Oe 磁场下 J_c 已降到 50 A/cm^2 以下^[12]。这是由于(1)晶粒之间的连接很弱,是 Josephson 结型的连接;(2)晶粒的各向异性;(3)有空洞。熔融织构样品的 J_c 很高,随磁场的减小也很慢。Ren 等人样品的传输临界电流 $77K$ 时在 $2T$ 磁场下达到 23800 A/cm^2 。熔融织构样品的磁化曲线在 $H < H_{c1}$ 的区域没有显示弱连接存在的精细结构,其传输临界电流的测量值和磁临界电流也很接近。Murakami 等人的实验证明^[13],不同尺寸熔融织构样品磁化曲线的宽度 ΔM 与样品厚度 d 成正比关系。这些事实说明,在传输临界电流和磁化曲线的测量中已看不到烧结样品所具有的那种弱连接的表现。

熔融织构样品是多晶而不是单晶。晶粒取向之间有一定的夹角。但传输临界电流和磁化曲线的测量中晶粒之间的连接表现为强耦合或强连接。这种连接的微结构仍然是不清楚的。Dimos 等人测量了 YBCO 双晶的临界电流与晶粒之间夹角 θ 的关系^[14]。 J_c 随 θ 的增加很快减小,但 θ 在 2° 范围内只减小1至2倍, $\theta > 10^\circ$ 时要减小一个多数量级。我们假定晶粒之间有各种取向,而 $\theta \leq 2^\circ$ 的小角度晶界正是超导电流的 percolation 通

路,或强耦合。这种通路可以通过很大的临界电流,且在高磁场下减小也很慢。

2. 钉扎的性质 本文的实验部分详细讨论了熔融结构样品磁化曲线、磁临界电流的各向异性及其与单晶样品和定向排列样品的差别。这些差别表明,熔融结构样品中主要的钉扎中心与单晶不同。Murakami 等人的实验^[15]表明,有 211 相的晶体与没有 211 相的晶体的临界电流相差一个数量级。可以认为 211 相及其周围的晶体缺陷如位错、位错环、层错等是熔融结构样品中主要的钉扎中心。图 5 显示在 $T/T_c = 0.98$ 的温度下钉扎仍然是有效的,这表明熔融结构样品中钉扎中心与磁通线的相互作用要比单晶大得多。

H 平行于 c 轴时磁化曲线有峰值现象而 H 垂直于 c 轴时没有,说明熔融结构样品中的钉扎中心对 H 平行于 c 轴和垂直于 c 轴的磁通线的运动的阻力是不同的。YBCO 中的峰值现象有几种可能的解释^[16]。现在的实验结果还不能判断哪一种解释与实验符合更好。我们的实验表明,一个成功的理论必需考虑到:(1)在熔融结构样品中峰值现象只在 H 平行于 c 轴时出现;(2)磁化曲线两个分支的极值并不出现在相同的磁场。

3. 磁通跳跃 磁通跳跃只在很低温度下出现在 H 平行于 c 轴的磁化曲线中。图 11(a)中第五、七、十次跳跃是由正负磁通线的湮没引起的,其它各次跳跃是由 Bean 模型中磁场穿透的前沿线的移动引起的^[17]。 H 平行于 c 轴时临界电流特别大,40K 时在图 11(a)中发生第一次磁通跳跃的磁场(2T)下 J_c^H 比 J_c^L 大一个数量级,低温下 ($T < 40K$) 这个差别会更大。这可能解释为什么只在 H 平行于 c 轴的磁化曲线中观察到磁通跳跃。

- [1] S. Jin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 2074.
- [2] S. Jin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 943.
- [3] Ren Hongtao *et al.*, in Proceeding of ICEC-13, Beijing, China, (1990).
- [4] S. Senoussi *et al.*, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 9792.
- [5] D. E. Farrell, M. M. Fang, N. P. Bansal, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 718.
- [6] Donglu Shi *et al.*, *Physica*, **C160**(1989), 417.
- [7] G. W. Crabtree *et al.*, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 4021.
- [8] A. Umezawa *et al.*, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7151.
- [9] T. R. Dinger *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 2687.
- [10] M. Murakami *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.*, **28**(1989), 1189.
- [11] G. Deutscher, *Physica*, **C153—155**(1988), 15.
- [12] M. E. McHenry, M. P. Maley and J. O. Willis, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 2666.
- [13] M. Murakami, M. Morita and N. Koyama, *Jap. J. Appl. Phys.*, **28**(1988), L1121.
- [14] D. Dimos *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 219.
- [15] M. Murakami *et al.*, *preprint*.
- [16] Y. H. Xu *et al.*, *Cryogenics*, **29**(1989), 281.
- [17] 吴杭生等,超导电性,科学出版社,(1979).

MAGNETIC PROPERTIES OF A YBCO CRYSTAL PREPARED BY MELT-TEXTURED GROWTH METHOD

WEI CHONG-DE LIU ZUN-XIAO LAN JIAN SUN YUN-XI GAN ZI-ZHAO

Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871

REN HONG-TAO XIAO LING HE QING

General Research Institute for non-ferrous metal, Beijing, 100088

(Received 3 December 1990)

ABSTRACT

The magnetization curves of YBCO crystal prepared by melt-textured growth method were measured from 1.5K to 89K. Flux jumps were observed for $H_{\parallel} c$ at 1.5K, 7K and 10K. Peak effects were observed for $H_{\parallel} c$ in the temperature range of 15-83K. The anisotropies of magnetization curves and magnetic critical current are analysed in detail. The properties of connection between grains and the pinning mechanism are discussed.

PACC: 7460G; 7460J