

粉末熔化法 (YHo) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超导体的 性能与微结构*

冯 勇 周 廉

西北有色金属研究院, 宝鸡 721014

1991年12月3日收到

采用粉末熔化工艺 (PMP) 制备了高 J_c 的 (YHo) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, 差热分析结果表明, 添加 Ho 可以改变 Y 系超导体的熔化温度. 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 中加部分 Ho 替代 Y 可以提高体系的 J_c , 减小样品中 211 相的平均直径, 并且微结构得到改善, 在 211 粒子周围存在大量的晶体缺陷, 这些晶体缺陷可能是有效的钉扎中心.

PACC: 7460; 7410

一、引 言

自从高温超导体发现以来^[1], 人们作了许多努力来提高其临界电流密度, 并取得了可喜成绩. 用熔融织构生长法 (MTG)^[2,3], 淬火熔融生长法 (QMG)^[4] 和 PMP^[5] 等熔化工艺制备的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 块材的 J_c 均在 77 K 下超过 10^4 A/cm^2 . 这是因为样品中晶粒的取向生长和一些强的钉扎中心的存在. 最近周廉等人^[6]用 PMP 法制备出 J_c 高达 $7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ (77K, 1T) 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 块材. 这种方法的主要特点在于用 211 及 Ba-Cu-O 粉末代替 123 粉作为原始粉末在熔化工过程中直接合成 123 相. 这样就能通过化学合成的方法比较容易地控制 211 相的大小, 使其有利于 J_c 的提高. 为了研究 Ho 的添加对超导电性及微观结构等的影响, 作者采用 PMP 法制备了 (YHo) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系列超导体.

二、实 验

采用分析纯 Y_2O_3 , Ho_2O_3 , BaCO_3 和 CuO 粉末, 通过标准固态烧结法合成了 211 相和 Ba-Cu-O 粉末. 按比例充分混合这些粉末, 冷压成型后置入温度梯度为 50—100℃/cm 的管式炉中作熔化处理. 样品移动速率为 1—3 mm/h. 熔区最高温度在 1030℃ 以下, 最后样品在流氧中 500—600℃ 进行长时间退火处理以确保足够的氧含量.

差热分析 (DTA) 实验是在杜邦公司生产的热重分析仪上进行的. 为了避免由于电

* 国家超导技术联合研究开发中心和中国科学院超导办公室资助的课题.

流过大引起的结点发热问题,采用了脉冲电流法测量 J_c , 并通过扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 观察了样品的微观结构。

三、结果与讨论

DTA 分析结果表明,添加 Ho 可改变 Y 系超导体的熔化温度,这可能是由于 Ho³⁺ 离子半径与 Y³⁺ 离子半径不同所致。图 1 是名义组份为 Y_{0.4}Ho_{0.6}Ba₂Cu₃O_{7-y} 样品的 DTA 曲线,可以看出体系的起始熔化温度在氧气中为 953℃,吸热峰值在 978℃ 左右,要比纯 YBa₂Cu₃O_{7-y} 低。

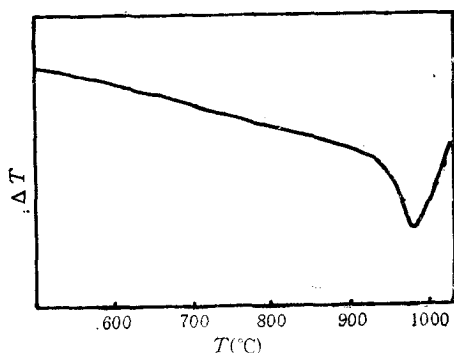


图 1 Y_{0.4}Ho_{0.6}Ba₂Cu₃O_{7-y} 样品的 DTA 曲线升温速率为 60℃/min; 氧气气氛流量为 40 ml/min

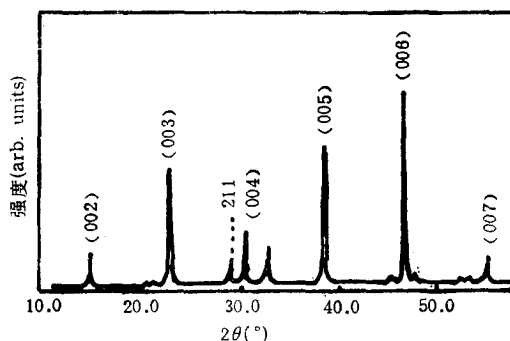


图 2 Y_{0.4}Ho_{0.6}Ba₂Cu₃O_{7-y} 样品的 X 射线衍射图

图 2 给出样品 Y_{0.4}Ho_{0.6}Ba₂Cu₃O_{7-y} 的室温 X 射线衍射图。X 射线相分析表明,样品大部分为 123 相,还有少量的 211 相,这是由于样品在熔化过程中包晶反应进行得不完全的结果,使过剩的 211 相残留在 123 基体中。此外还发现 123 相的衍射峰几乎全来自 (00 l) 晶面,并且反射峰很强,这表明该样品有很好的织构。

众所周知,烧结块的临界电流密度很低,并且在较低磁场下衰减很快。图 3 是各样品在 77K 下的 J_c - B 曲线。可观察到样品的 J_c 都很高, Y_{0.4}Ho_{0.6}Ba₂Cu₃O_{7-y} 的 J_c 在 77K, 1T 下超过 2.8×10^4 A/cm², 而且其依赖磁场的程度也比较弱,这是因为样品中弱连接密度被大大降低,钉扎力显著增强的缘故。另外,还发现 (YHo)Ba₂Cu₃O_{7-y} 的 J_c 要比用同种工艺参数制备的纯 YBa₂Cu₃O_{7-y} 的高,表明 Ho 的加入有利于体系临界电流密度的提高。我们认为这是由于含 Ho 的 211 原始粉末的粒度比纯

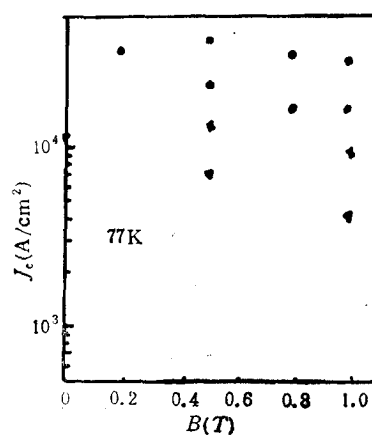


图 3 四种样品的 J_c 与磁场关系 (77K, $B \perp I$)

●为 PMP 法制 Y_{0.4}Ho_{0.6}Ba₂Cu₃O_{7-y}, ○为 PMP 法制 HoBa₂Cu₃O_{7-y}, □为 PMP 法制 YBa₂Cu₃O_{7-y}, ◆为 MTG 法制 YBa₂Cu₃O_{7-y}

Y_2BaCuO_5 粉末的粒度小,并且 Ho 的加入加快了 211 相与 Ba-Cu-O 的反应。

SEM 的观察(见图 4 图版 I)表明, $\text{Y}_{0.4}\text{Ho}_{0.6}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 样品是由有高度取向的超导晶粒和一些分布在 123 基体中的 211 粒子所组成,没有发现 Ba-Cu-O 和 CuO 相。通过 X 射线能谱分析(EDAX)分析可知, 123 相的具体成份约为 $\text{Y}:\text{Ho}:\text{Ba}:\text{Cu} = 0.42:0.58:2.25:3.35$ 。晶粒内 Ba, Cu 含量偏高。同时样品十分致密,几乎观察不到孔洞和微裂纹等。因为细小 211 相的引入会在其周围形成一个应力场,这样就能有效地分散与氧吸收有关的 c 轴收缩所引起的应力,并且降低了应力密度,从而阻止裂纹的产生。图 5(见图版 I)显示样品中的晶界是不连续的,在许多区域晶界消失。超导晶粒相互生长在一起,这样就有利于电流的传输,因此样品的 J_c 较高。

另一方面, TEM 观察(图 6 见图版 II)表明,在样品中有大量的致密的孪晶,孪晶边界很窄,大约为 $310 \text{ \AA}$, 比用同种工艺参数制备的纯 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 的要小,此外,在孪晶上有许多位错、层错等缺陷存在,这些均可以钉扎磁通。

从图 3—图 6 可以看出,样品中有细小的椭球状的 211 粒子分布在 123 基体中,经 EDAX 测定可知,其具体成份与理想成份 $\text{Y}_{0.8}\text{Ho}_{1.2}\text{BaCuO}_5$ 相差不大,平均尺寸由 Lage 图象分析仪测定为 $0.8 \mu\text{m}$,要比用同种工艺制备的纯 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 中的 211 粒子小,这说明 Ho 的加入可以减小 211 粒子的平均尺寸。我们认为这可能是由于加 Ho 后 211 相与液相的中间界面能减小,使得尺寸较小的 211 粒子在液相中比较稳定。此外, 211 相所占的面积分数为 20%。

如图 7(见图版 II)所示,在 211 粒子附近存在大量的位错、位错环、层错等缺陷。这些缺陷是由于 PMP 法的工艺特点及在熔化过程中从高温冷却所产生的热应力场形成的,而 211 粒子的引入又在其周围产生了应力场,使样品中各种缺陷增多。因为 211 相的平均尺寸为 μm 的数量级,远大于超导体的相干长度,所以这些缺陷可能是有效的钉扎中心,而不是 211 相本身。

四、结 论

Ho 的添加降低了 Y 系超导体的熔化温度,提高了体系的临界电流密度,减小了 211 粒子的平均直径,并发现样品中存在大量的孪晶,而且在 211 粒子附近有许多晶体缺陷,我们认为这些缺陷是有效的钉扎中心。

感谢张平祥、纪平工程师和王克光高级工程师的大力支持。

- [1] J. G. Bednorz *et al.*, *Z. Phys.*, 64(1986), 189.
- [2] S. Jin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 52(1988), 2074.
- [3] K. Salama *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 54(1989), 2352.
- [4] M. Murakami *et al.*, *Cryogenics*, 30(1990), 390.
- [5] Zhou Lian *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, 3(1990), 490.
- [6] Zhou Lian *et al.*, *Proceeding of 1990 Applied Superconductivity Conference Snowmass, CO, September 24—28, (1990).*

PROPERTIES AND MICROSTRUCTURES OF MELT PROCESSED $(YHo)Ba_2Cu_3O_{7-y}$ SUPERCONDUCTOR

FENG YONG ZHOU LIAN

Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Baoji 721014

(Received 3 December 1991)

ABSTRACT

We have prepared $(YHo)Ba_2Cu_3O_{7-y}$ superconductors with high J_c value by powder melting process (PMP) method. The DTA result shows that the melting temperature of Y-system superconductor can be reduced by Ho addition. The J_c value can be improved and the size of 211 phase can be reduced by Ho substitution. Microstructures and X-ray diffraction pattern indicate that the 123 grains are preferentially aligned with mutually parallel $a-b$ conductive planes. There are a number of twins and fine 211 particles in the sample. It is also found that many crystal defects exist around the 211 phase. These defects may act as pinning centers.

PACC: 7460; 7410