

熔融织构法制备 Y-Ba-Cu-O (123) 块状样品的交流磁化研究

王顺喜 王玉贵 程香爱¹⁾ 袁松柳 周先意²⁾ 曹烈光³⁾

中国科学院等离子体物理研究所, 合肥, 230031

张 其 瑞

中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026; 浙江大学物理系, 杭州, 310027

1991年3月9日收到; 1991年4月18日收到修改稿

对熔融织构法制备的 Y-Ba-Cu-O(123) 块状样品作交流磁化研究, 并与一般烧结样品进行比较. 结果发现, 对应一般烧结样品的晶粒和晶界, 在交流磁化率虚部上有两个峰. 而对织构(即定向排列生长)较好的样品, 其交流磁化率虚部上仅有一个对应晶粒峰. 对于有一定织构但织构不理想的样品, 其交流磁化率虚部上也有两个峰, 不过它们对应于不同方向生长的晶粒. 未观察到频率效应, 表明损耗与磁通运动有关.

PACC: 7430G; 7430C; 7460G

一、引 言

由于高温氧化物超导体的潜在应用前景, 因此自它的超导电性被发现以来, 人们为改善其性能已作了大量的工作. 对很多应用而言, 主要障碍为临界电流密度 J_c 较低, 这主要由下面两个因素所致: 一方面是在通常烧结的多晶样品中, 晶粒取向杂乱, 晶粒之间存在晶界, 它的存在不仅使 J_c 低而且还使 J_c 在磁场中迅速衰减^[1]; 另一方面, 高温氧化物超导体的钉扎势较小, 而热激活能 kT (取 $T = 77\text{K}$) 较大, 导致了所谓的“巨磁通蠕动”^[2]. 然而上述两个因素并非高温超导体的内禀特性, 例如可使晶粒定向排列生长而消除弱连接(即消除晶界), 而钉扎强度的大小强烈地依赖于材料的微结构, 可通过引进有效的钉扎中心使之增强. 目前对 Y 系材料, 人们利用非常规制备工艺(如熔融织构 (MTG) 法^[3-5], 淬火熔融生长 (QMG) 法^[6]) 已较好地解决了上述问题, 如在 2T 的强场中, J_c 仍有 $4 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ ^[7].

交流磁化率的实部反映的是超导体的抗磁信号, 它的虚部则表征着一种损耗行为, 这种损耗一般与磁通运动(即磁滞损耗)、涡流损耗、趋肤效应损耗等紧密相联, 因而与电阻测量相比, 它能反映更多的信息, 所以在高温超导体的研究中, 得到广泛的应用. 对一般烧结的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, 有关其交流磁化率的研究已有大量报道^[7-11], 而对 MTG 法的

1), 2), 3) 中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, 目前尚未见到这方面的报道. 本文报道 MTG 法的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 交流磁化率的测量结果, 并与一般烧结样品进行比较, 为研究其磁通运动 (亦即钉扎) 提供一些信息.

二、实验方法

一般烧结的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 样品 (样品 A) 的制备方法为通常的固态反应法, 详细工艺可查阅有关文献^[12,13].

MTG 法制备样品的过程如下: 将已烧结好的 (一般烧结的) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 条状样品在空气中加热到 930°C , 然后将样品送入梯度炉中, 梯度炉预先加热至 $1050-1150^\circ\text{C}$, 梯度分别控制在 $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ (样品 B) 和 $30^\circ\text{C}/\text{cm}$ (样品 C), 保温 10min 后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率快降至 1025°C 左右, 从 1025°C 开始, 则以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率使样品缓慢地经过包晶反应点 1015°C ^[9], 在 930°C 左右保温 10h 后自然随炉冷却至室温. 最后将样品在 550°C 氧气氛中退火 360h.

样品的 X 射线衍射分析采用日本理学 Rigaku D/MAX- γ A 型 X 射线衍射仪. 直流磁化测量采用动态积分法, 磁场上升速率为 $350\text{G}/\text{s}$, 外加磁场方向平行于样品的长边, 这样可以忽略退磁因子. 采用交流互感电桥法测量样品的复交流磁化率, 互感电桥的灵敏度优于 $0.1\mu\text{H}$, 使用双通道锁相放大器同时记录实部和虚部, 并用经过标定的铜-康铜热电偶和碳电阻温度计同时监测样品的温度, 所用交流场为 $B(t) = b_0 \sin 2\pi ft$, 其中振幅 b_0 为 0.5G , 频率 f 为 119Hz , 另外附加直流场平行于交流场, 直流场从 0 至 700G 可调.

三、实验结果与分析讨论

图 1(a), (b), (c) 分别为样品 A, B, C 的 X 射线衍射谱图. 由图 1(a) 可见, 样品 A 为 123 正交单相样品, 而图 1(c) 中的所有衍射峰均为 123 正交单相的 (*ool*) 峰, 表明其解理面为垂直于 c 轴的 $a-b$ 面, 反映样品 C 中的晶粒是择优取向的, 图 1(b) 介于图 1(a) 和 (c) 之间, 主要特点是 (*ool*) 峰较图 1(a) 明显增强, 显示它也有一定的取向, 但取向性较样品 C 差, 这可能是由于在制备过程中梯度较小所致^[14]. 样品 A, B, C 的扫描电子显微镜 (SEM) 观察^[14] 与上述结果较符合, SEM 观察还显示样品 B, C 的晶粒呈片状, 厚度为 $3-5\mu\text{m}$, 晶粒长度达 $0.5-1.0\mu\text{m}$. 这与文献报道结果^[6,7] 相符合.

样品 C 在外磁场为 50G 时场冷和零场冷过程的直流磁化测量结果见图 2, 可见在零场冷过程中, 样品在 $T \approx 92\text{K}$ 时发生急剧的抗磁转变, 在 $T \approx 86.5\text{K}$ 时, 几乎完全抗磁. 值得注意的是在场冷过程中, 抗磁信号较小, 从而显示该样品的钉扎较强. 用 Bean 模型估算 J_c ^[14] 表明, 在 77K 零场下 J_c 达到 $8500\text{A}/\text{cm}^2$, 在 1500G 的场中, J_c 仍有 $6500\text{A}/\text{cm}^2$.

图 3 为样品 A 在不同外直流场下的复交流磁化率. 在无外直流场时, $\chi'-T$ 曲线上有两个下降阶段, 对应 $\chi''-T$ 上有两个峰, 分别位于 90.5K (峰 G) 和 86K (峰 J), 当将样品磨碎后峰 J 消失, 这与众多文献的报道^[7-11] 一致. 这些实验现象可在颗粒超导体的框架

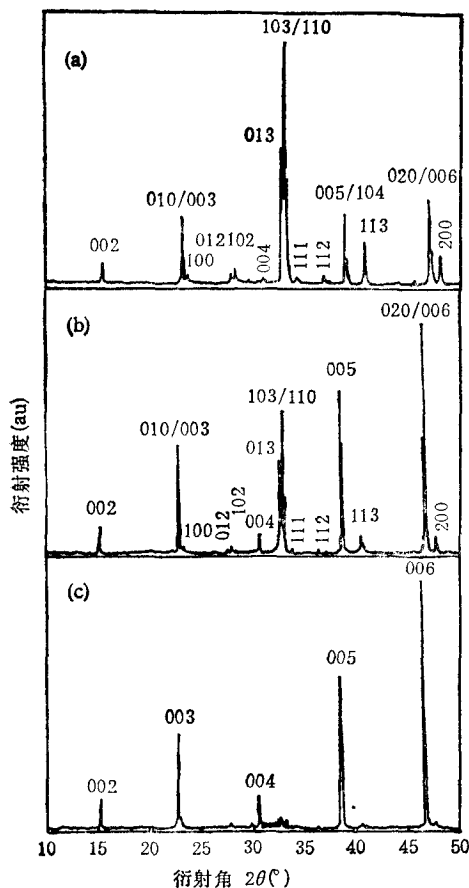


图1 (a) 为样品A的粉末X射线衍射谱图; (b), (c) 为样品 B, C) 的劈裂面的X射线衍射谱图

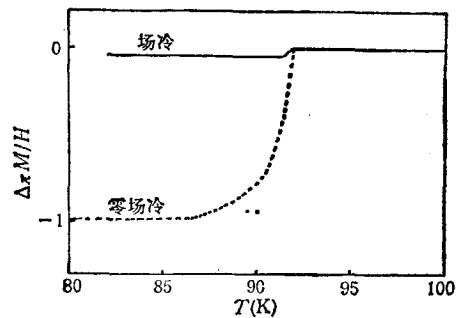


图2 样品C在50 G外磁场中的直流磁化-温度关系

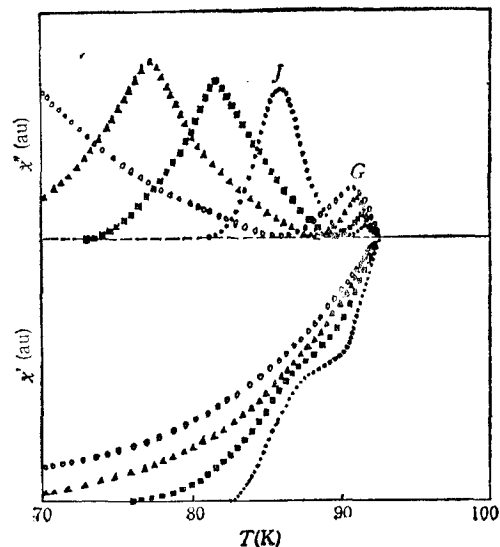


图3 样品A的复交流磁化率 χ' 为实部; χ'' 为虚部;
● 表示外直流场为零; ■ 表示外直流场为 50 G;
▲ 表示外直流场为 200 G; ○ 表示外直流场为 700 G

内很好地得到解释; G 峰对应晶粒, J 峰则对应晶粒间的弱连接(即晶界)。随外直流场的增加, $\chi'-T$ 的转变变得平坦, 趋于饱和的温度下降; 而 $\chi''-T$ 上的两个峰的峰位下降, 峰展宽, 相对而言, J 峰较 G 峰要严重得多。另 $\chi'-T$ 和 $\chi''-T$ 的起始转变温度 $T_{c, \text{onset}}$ 相等, 且不随外直流场的改变而变化。有关数据列入表 1。

表1 样品A交流磁化率的一些参数

直流磁场 (G)	$T_{c, \text{onset}}$	T_s	T_G	ΔT_G	I_G/I_{G0}	T_J	ΔT_J	I_J/I_{J0}
0	92	81.5	91.5	0.8	1	86	3.5	1
50	92	75	91.2	1.2	2	82	6.0	1.1
200	92	<70	90	1.8	3.4	76	7.8	1.2
700	92	<70	90.7	2.5	4.3	<70		

注 T_s 为 χ' 趋于饱和时的温度; T_G, T_J 为峰 G, J 的位置; $\Delta T_G, \Delta T_J$ 分别为峰 G, J 的半宽度; $I_G/I_{G0}, I_J/I_{J0}$ 分别为 G, J 峰强度与外直流场为零时的强度之比; 所有温度单位均为 K。

图 4 为样品 C 在不同外直流场下的交流磁化率, 相应的数据列入表 2. 从图 4 和表 2 可以看出如下特点: 实部和虚部的起始转变温度相同; 实部 χ' 仅有一个下降, 虚部 χ'' 仅有一个峰; 随外直流场的增加, 实部和虚部的 $T_{c \text{ onset}}$ 不变, χ' 下降略为平缓, 达到饱和值时的温度略有下降, χ'' 的峰位稍有下降, 峰稍有展宽, 峰强有所增强. 这些特点与图 3 中的 G 峰相似, 从而可以认为: 样品 C 的 χ'' 上的峰对应于晶粒, 而弱连接 (晶界) 所对应的峰消失. 这也从一定程度上反映在该样品中晶粒的定向生长较好.

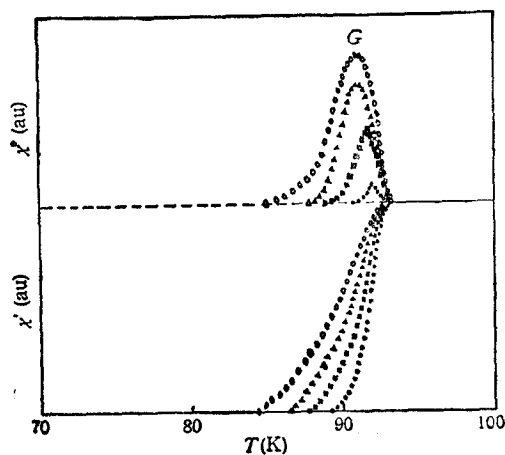


图 4 样品 C 的复交流磁化率

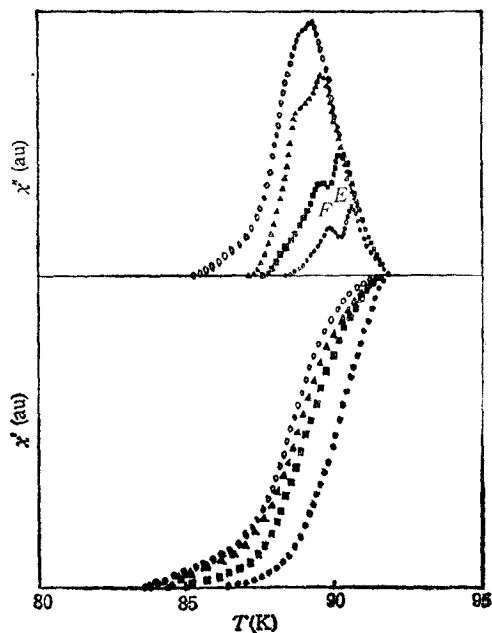
图 5 样品 B 的复交流磁化率
符号说明同图 3

表 2 样品 C 交流磁化率的一些参数

直流磁场 (G)	$T_{c \text{ onset}}$	T_s	T_G	ΔT_G	I_G/I_{G0}
0	92.5	89.0	92.0	0.8	1
50	92.5	87.8	91.7	1.4	4
200	92.5	86.5	91.3	2.8	6.4
700	92.5	84.2	90.8	3.3	8

注同表 1.

表 3 样品 B 交流磁化率的一些参数

直流磁场 (G)	$T_{c \text{ onset}}$	T_s	T_E	T_F	ΔT_{EF}	I_E/I_F
0	92	86.5	90.6	89.6	1.0	1.50
50	92	85.0	90	89.1	0.9	1.35
200	92	84.3	89	88.3	0.7	1.20
700	92	83.5	88.6	88.1	0.5	1.02

注 ΔT_{EF} 为峰 E 和 F 之间的间隔; I_E/I_F 为两峰强度之比; 其余注同表 1.

样品 B 的交流磁化率见图 5, 有关数据列入表 3。可见它的实部随外直流场的增加而变化的规律与图 4 相似, 但在它的虚部明显地存在着两个峰, 在无外直流场时, 它们分别位于 90.6K (峰 E) 和 89.6K (峰 F)。仔细分析图 5 和表 3, 不难发现不能简单地认为这两个峰分别对应于晶粒和晶界。这是因为: 1. 两峰的间隔较小, 并且随外直流场的增加, 虽然两峰的峰位都略有下降, 但它们之间的间隔却越来越小, 如在外直流场为零时, $\Delta T_{EF} = 1\text{K}$, 而在 700G 时, ΔT_{EF} 仅为 0.4K; 2. 两峰的强度相近, 且随外直流场的增加而趋于相等。如外直流场为零时, $I_E/I_F = 1.5$, 而在 700G 时, $I_E/I_F = 1.1$ 。那么这两个峰是否一个是对应于 123 相晶粒的峰, 而另一个则是对应于 Y 系其它相晶粒的峰呢? 答案是否定的: 一方面在 X 射线衍射谱中没有观察到其它相的存在, 另一方面我们知道在 Y 系中, 除了 123 相外, 还有 211 相, 124 相等, 但 211 相是半导体, 而 124 相的生长需要高压氧气氛^[15], 且其 T_c 与图 5 的两个峰位也不相符。据此可以认为: 图 5 中 χ'' 的两个峰均对应着 123 相晶粒。因 X 射线衍射和 SEM 观察均表明样品 B 的织构较差, 设想晶粒有两种相互垂直的取向, 当外加磁场时, 对一种取向的晶粒而言是纵场, 对另一种取向的晶粒则为横场, 导致它们的退磁因子不同, 因而 H_{c1} 也有所不同。而样品磁化率虚部上的峰对应着在该峰位温度下外加磁场正好穿透晶粒^[11], 因此在样品 B 的交流磁化率虚部上就出现两个晶粒峰。

对样品 A, B, C 的复交流磁化率与频率之间的关系也作了测量, 结果表明, 在 $f = 10-1000\text{Hz}$ 范围内没有观察到频率效应, 与文献报道^[7-11] 相一致, 因而可以排除正常涡流损耗和趋肤效应损耗, 表明对应于虚部峰的损耗主要来自于磁滞, 即这种损耗与磁通运动有关。

- [1] J. W. Ekin, *Adv. Ceram. Mater.* 2(1987), 586.
- [2] Y. Yeshurun and A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. Lett.*, 60(1988), 2202.
- [3] S. Jin, T. H. Tiefel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 52(1988), 2074.
- [4] M. Murakami, M. Morita *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, 28(1989), 1189.
- [5] Ren Hongtao, He Qing *et al.*, Proc. ICEC-13, Beijing, (1990); to be published in *Cryogenics*.
- [6] 罗乐, 张永红等, 科学通报, 35(1990), 1635.
- [7] H. Küpfer, I. Apfelstedt *et al.*, *Cryogenics*, 28(1988), 650.
- [8] D. X. Chen, J. Nogues, K. V. Rao, *Cryogenics*, 29(1989), 800.
- [9] R. B. Goldfarb, A. F. Clark *et al.*, *Cryogenics*, 27(1987), 475.
- [10] F. Gömöry, P. Lobotka, *Solid State Commun.*, 66(1988), 645.
- [11] S. D. Murphy, K. Renouard *et al.*, *Solid State Commun.*, 69(1989), 367.
- [12] R. M. Hazen, L. W. Finger *et al.*, *Phys. Rev.*, B35(1987), 7238.
- [13] X. M. Xie, T. G. Chen and Z. L. Wu, *Phys. Rev.*, B40(1988), 4549.
- [14] Wang Shunxi, Wang Yugui *et al.*, submitted to *Solid State Commun.*
- [15] R. G. Kulkarni, G. J. Balducci *et al.*, *Solid State Commun.*, 73(1990), 511.

ALTERNATING CURRENT SUSCEPTIBILITY STUDIES OF Y-Ba-Cu-O (123) BULK MATERIAL PREPARED BY MELT-TEXTURED GROWTH METHOD

WANG SHUN-XI WANG YU-GUI CHEN XIANG-AI* YUAN SONG-LIU
ZHOU XIAN-YI* CAO LIE-ZHAO*

Institute of Plasma Physics, Academia Sinica, Hefei, 230031

ZHANG QI-RUI

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026;

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

(Received 9 March 1991; revised manuscript received 18 April 1991)

ABSTRACT

The a.c. susceptibility of Y-Ba-Cu-O(123) bulk material prepared by melt-textured growth (MTG) method was studied and compared with that of sintered sample in this paper. The results show that there are two peaks in the imaginary part corresponding to the grains and grain boundaries in the sintered sample, but only one peak is observed in that of MTG sample of high quality. As for that of MTG sample of worse quality, also two peaks are observed, but they correspond to grains with different growth direction. No frequency effect is observed in both the sintered sample and the MTG sample, showing that the loss is related to flux motion.

PACC: 7430G; 7430C; 7460G

* Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026