第 49 卷 第 7 期 2000 年 7 月
1000-3290/2000/49(07)/1356-06

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 49, No. 7, July, 2000
©2000 Chin. Phys. Soc.

Y_2BaCuO_5 粒子掺杂的单畴熔融织构 YBCO 超导体工艺与性能研究*

沙建军[1)] 姚仲文[2)] 郁金南[2)] 郁 刚[2)] 罗金汉[2)] 闻海虎[3)] 杨万里[3)] 李世亮[3)]

[1)](宁夏大学物理与电子信息工程系,银川 750021)

[2)](中国原子能科学研究院,北京 102413)

[3)](中国科学院物理研究所,北京 100080)

(1999 年 10 月 21 日收到;1999 年 11 月 28 日收到修改稿)

采用人工掺杂 Y-211 相的方法以及熔融织构生长结合顶部籽晶工艺制备了不同 211 粒子含量的准单畴熔融织构的 YBCO 块材料,样品致密度高,体密度大于 6.2 g/cm^3,机械强度好,振动样品磁强计测量结果表明,样品在温度 30 K、磁场 0.6 T 下,其 J_c 仍达到 1.23×10^6 A/cm^2. 在温度 70 K、磁场 2 T 条件下,J_c 仍高达 1.35×10^4 A/cm^2,而且临界电流密度对磁场不敏感. 扫描电子显微镜分析也表明,Y-211 相的人工掺杂,能改善织构样品的生长状况,减小微裂纹,同时,掺杂的 Y-211 粒子能作为强的钉扎中心,因此,这种工艺能精确地控制样品中 Y-211 粒子的含量,所制备的样品中 Y-211 粒子分布越均匀,尺寸越小,其钉扎效果越好. 从大量实验结果比较得出,1∶0.5 是最佳的掺杂比例.

关键词:准单畴超导体,熔融织构,临界电流密度 J_c,磁通钉扎中心

PACC:7460G

1 引 言

高温超导体的应用将随着超导材料性能的改善而进一步深入,YBCO 超导块材料在超导永磁体、磁悬浮、无摩擦的磁性超导轴承、飞轮等方面的应用有很大潜力. 为使超导块材料的早日实用化,就需要样品有尽可能大的单畴区和较高的临界电流密度 J_c. 目前,对于获得较大的单畴区采用籽晶技术,然而高温超导体的临界电流密度 J_c 主要受三个因素制约:晶界弱连接、强超导电性的 Cu-O 面的排列程度,以及弱的磁通钉扎能力. 采用粉末熔化工艺(PMP)、熔融织构生长(MTG)、淬火熔融生长(QMG)、液相工艺(LPP)等手段解决了前两种因素. 而实际所面临的问题是如何去引入高密度的强的磁通钉扎中心,以克服弱的磁通钉扎能力导致的磁通蠕动、磁通流变等,从而改善 YBCO 超导体的磁通钉扎能力,提高其在高温高场下的临界电流密度 J_c.

当前,增强高温超导体磁通钉扎能力的途径主要有引入缺陷或第二相颗粒等. 尤其是引入与相干长度尺寸相近的粒子或与超导材料母体结构相近的第二相,被认为是一种比较有效的增强高温超导材料的磁通钉扎能力的方法[1—5]. 其他各种点缺陷(阴阳离子空位)和扩展型缺陷(高能重离子辐照产生的缺陷)等均能成为强的磁通钉扎中心[6—9]. Wang 等人[1]认为伴随 Y-211 相产生的几何尺度与高温超导体的相干长度相当的层错、位错圈、孪晶面、贫氧区等可能作为磁通钉扎中心,提高 YBCO 超导体的 J_c 值. 文献报道[2],在 $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 样品中 Nd 均匀替代了 Y,并且形成 $NdBa_2Cu_3O_{7-y}$ 相,该相不具有好的超导电性. 在替代量较少时形成了少量的 $NdBa_2Cu_3O_{7-y}$,且晶格结构与 YBCO 非常相近,因而对样品超导电性破坏不大. 随外加磁场的增加,NdBCO 很快失去了超导电性,失去超导电性的 NdBCO 作为第二相在样品中起到了很好的钉扎效果. Murakami 等人[3]首先报道了 QMG 和 MPMG 方法制备的 Y-123 织构样品中,残留的弥散分布着 Y-211 颗粒可能作为强的磁通钉扎中心,提高织构化的 Y-123 超导体的 J_c 值. 但

* 宁夏回族自治区科学技术委员会重点课题基金资助的课题.

Sengupta 等人[4]认为高温超导的 J_c 值(特别是磁场下的 J_c)取决于微结构，而并不决定于某一特定的样品制备工艺过程，属于本征钉扎. Lee 等人[5]用 LPP 方法制备的织构化的 Y-123 样品含有不同的 Y-211 粒子，对临界电流密度有不同程度的改善. 事实上，高温超导体材料中非超导相颗粒只有处于一个最佳掺杂比例时，才能有效地提高其钉扎能力，钉扎浓度太小，对 J_c 影响较小，比例太大则会严重影响材料的超导性能. 综上所述，尽管在改善磁通钉扎方面已经取得了一些进展，但获得大块的高 J_c 单畴 YBCO超导块材料仍具有一定的困难. 本文采用 MTG 工艺结合顶部籽晶技术的方法，制备了不同含量的 Y-211 相的准单畴熔融织构的 YBCO 块材料，为了比较研究不同含量的 Y-211 粒子(其含量可以精确控制)在熔融织构样品中的钉扎性能，所有的样品都采用相同的工艺条件制备. 同时运用扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观形貌作了分析，有助于高温超导体钉扎机制的研究.

2　制备工艺

2.1　YBCO 单相先驱物的制备

用分析纯的 Y_2O_3，$BaCO_3$，CuO 粉末按 Y∶Ba∶Cu＝1∶2∶3 和 2∶1∶1 的原子摩尔比分别精确称量配比，经充分混合研磨后，分 3 个阶段在空气氛围中预烧，让其发生固相反应，每个阶段分别烧 24—30 h，对于 123 配比的烧结温度分别是 900℃，920℃，940℃，完全反应后生成较纯的 123 相黑色粉末. 对于 211 配比的烧结温度分别是 900℃，925℃，950℃(因 211 相溶点较高，故较高烧结温度有利于该相反应完全)，最终生成绿色的 211 相粉末. 在这个阶段制备的两种单相先驱物反应完全，具有很好的单相性.

2.2　织构样品的制备

分别将 Y-123 相和 Y-211 相粉末按 1∶0.4，1∶0.5，1∶0.6，1∶0.7 以及 Y-123 相与 Y_2O_3 粉末按 1∶0.4 的摩尔比混合后，充分研磨，在约为 70—90 kgf/cm^{2}的压强下冷压成型为直径为 20 mm，厚为 6—10 mm 的圆柱状样品，依次称为 1#，2#，3#，4#，5#样品.

2.3　YBCO 块材料的熔融织构生长

在熔融织构生长之前，将 MgO 籽晶用超声波清洗后，将籽晶放在 YBCO 样品顶部的中心，使 MgO 的 *ab* 面尽量与样品的表面保持一致，并且具有良好的面接触，籽晶诱导能保证单成核点和织构化样品沿着 *c* 轴方向生长(垂直于样品表面). 在样品熔融之前，首先快速将样品升温至 925℃左右，并在该温度点保温约 5 h(使样品中的气体排出，同时样品收缩密实，其体密度大于 6.2 g/cm^3，有利于熔融后包晶反应时液相原子的扩散). 然后快速升温至 1030℃(样品在 1015℃左右开始熔融)保温 30 min 左右，降温到 995℃后以 1—3℃/h 的速率缓慢通过包晶反应区降到晶体生长的最低温度 930℃左右，再以约 60—100℃/h 的速率降温到 550℃时，保温 10 h 后随炉冷却到室温，以减小织构生长时的应力. 这样得到的样品呈现半导体性质，将样品在 101.3 kPa，500—600℃下的流动氧气氛围中吸氧处理约 80—100 h，形成超导体.

2.4　结构分析和 J_c 的测试

实验得到的样品以籽晶为中心先形成一个小矩形，然后各边向外扩展生长形成准单畴的织构样品. 实验时先将样品切割成片，体积为 3 mm×3 mm×1 mm，然后对样品的解理面和断口的形貌进行了观察和分析. 测量时首先进行交流磁化率测量，结果如图 1 所示，表明样品的 T_c＝91.5 K，$\Delta T_c \leqslant 1$ K，这充分说明样品具有较好的单相性，然后在振动样品磁强计(VSM)上进行磁滞回线的测量，测量温度为 10 和 30 K，磁场变化范围为 −5—＋5 T，外加磁场平行于样品的 *c* 轴. 测量结果如图 2 和图 3 所示，根据本文后面所提到的合作钉扎理论模型，外推得到图 4 和图 5 的结果.

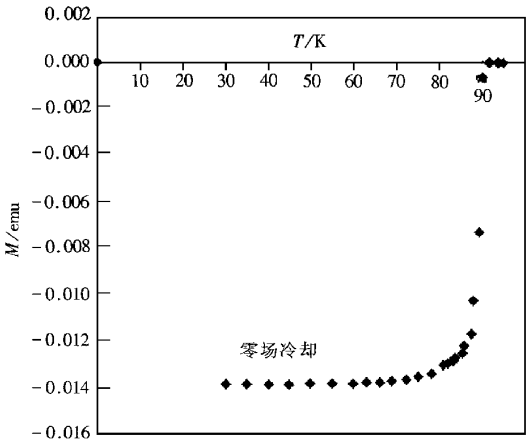

图 1　样品在 795.8 A/m 磁场下的 T_c 转变曲线

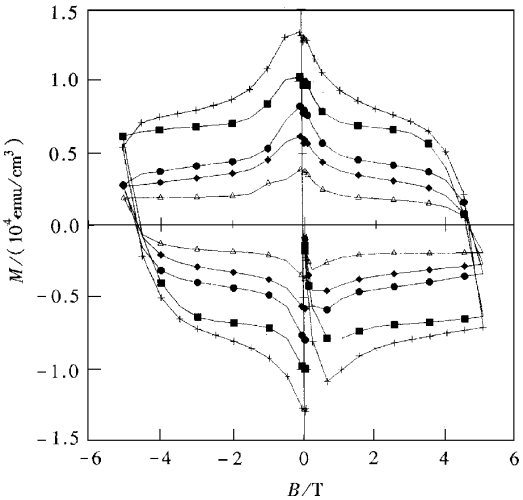

图 2 样品在 10 K 温度下的磁化曲线 △为 1#样品，+ 为 2#样品，●为 3#样品，◆为 4#样品，■为 5#样品

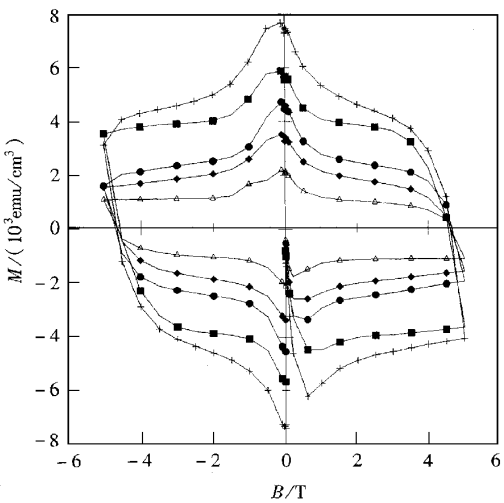

图 3 样品在 30 K 温度下的磁化曲线 图注同图 2

3 实验结果与分析

3.1 临界电流密度 J_c 的计算结果

根据磁滞回线的测量结果，利用比恩临界态模型(Bean Model)计算出临界电流密度与磁场的关系：

$$J_c = \frac{20\Delta M}{d\left(1 - \frac{3d}{c}\right)},$$

其中 d 为样品厚度，c 为样品长度，ΔM 为同一外磁场值处磁滞回线增场与减场磁化强度之差. 从 J_c-B 曲线可以看到：

1) 样品的临界电流密度 J_c 在温度 10 和 30 K，磁场 0.6 T 下分别达 2.14×10^6 A/cm²，1.23×10^6 A/cm²，由此可见，YBCO 块材料在温度为 30 K 时仍具有很高的 J_c 值，特别是磁场下的 J_c 值，而且临界电流密度对磁场不敏感，如图 6 和图 7 所示.

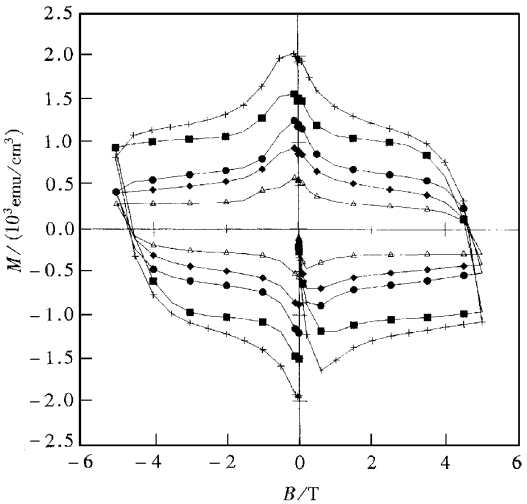

图 4 样品在 50 K 温度下的磁化曲线 图注同图 2

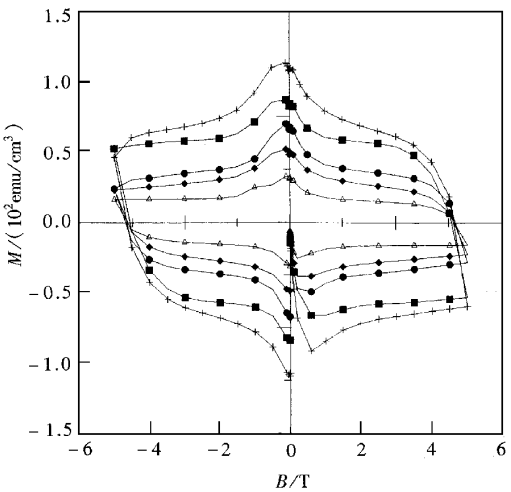

图 5 样品在 70 K 温度下的磁化曲线 图注同图 2

2) 根据合作钉扎理论模型 $J_c(B,T) = J_c(B,0)\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]^{5.5}$ 外推出样品在 50 K，70 K 时的临界电流密度，发现样品最高的临界电流密度 J_c 在 70 K，2 T 的条件下可达 1.35×10^4 A/cm²，这是由于在较高的温度下，特别是在液氮温区内，发生磁通蠕动，具有较高的能量耗散，因此限制了临界电流密度的提高. 但仍比大多数文献所报道的结果要

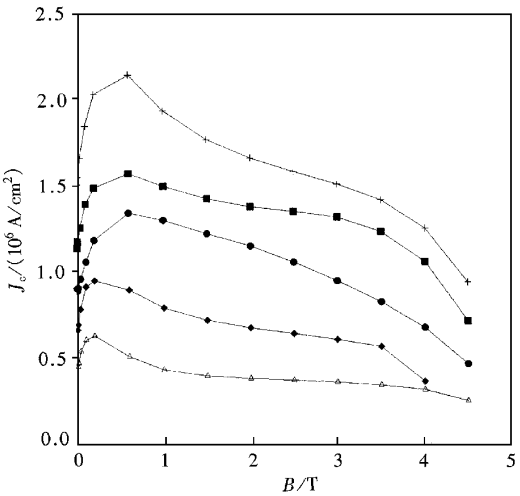

图 6　样品在 10 K 温度下的 $J_c(B)$ 曲线　图注同图 2

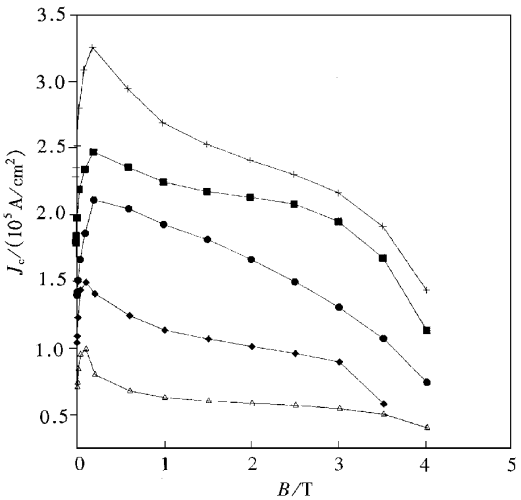

图 8　样品在 50 K 温度下的 $J_c(B)$ 曲线　图注同图 2

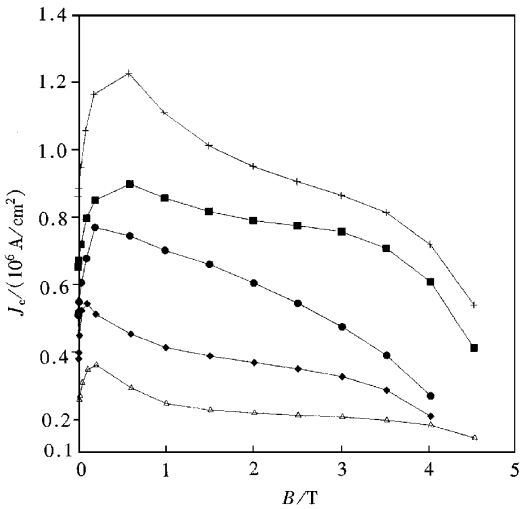

图 7　样品在 30 K 温度下的 $J_c(B)$ 曲线　图注同图 2

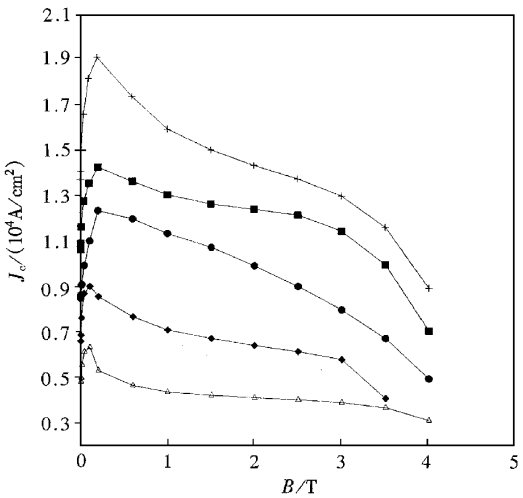

图 9　样品在 70 K 温度下的 $J_c(B)$ 曲线　图注同图 2

好[1-5,10,11]. 可以在液氮温区内达到实用的要求，见图 8 和图 9.

3.2　SEM 的观察分析

1）通过 SEM 对样品断口形貌观察，掺杂 Y-211 粒子所制备的熔融织构 YBCO 超导体为准单畴，样品致密度高，同时 Y-211 的掺杂使 Y-123 超导块材料沿三维方向生长，能够改善熔融生长期间晶粒的有效排列，提高沿 c 轴方向的生长率，导致一个多层结构，123 晶片取向高度一致，晶界在有些地方消失，使整个准单畴连接成一个整体. 没有观察到孔洞，很难发现微米量级的 Y-211 粒子，提高织构化 Y-123 超导样品的 J_c 值，图 10 正是这种晶畴的典型形貌图.

2）当 Y-211 粒子掺杂量较低和分布不均时，发现样品中有微裂纹，限制了临界电流密度的提高，见图 11. 在熔融织构样品中，裂纹的出现垂直于 c 轴，这是由于在三个方向晶格常数不同，导致三个方向热膨胀系数的各向异性，以及相变期间会伴随晶间应力产生，从而引起在 ab 面内产生微裂纹. 由于 Y-211 粒子的添加，从而建立一个应力场，该应力场在相变期间能耗散应力和减少应力凝聚，减少晶畴生长时产生的微裂纹.

3）细的 Y-211 粒子（粒子尺寸小于 200 nm）的掺杂分布均匀，增加了钉扎粒子的密度，而且 Y-211 粒子作为强的钉扎中心，如图 12 所示. 通过对比，发

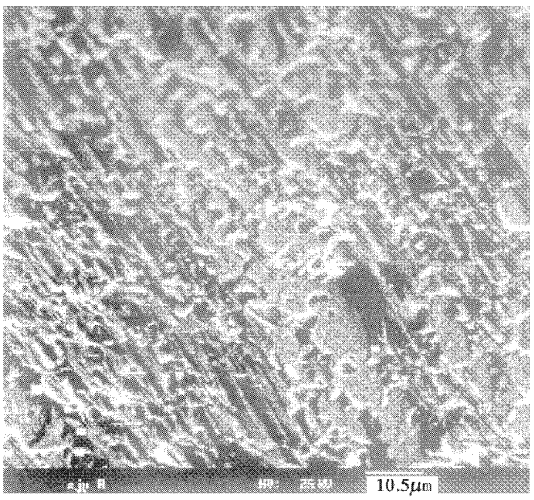

图 10 低倍下样品的断口形貌

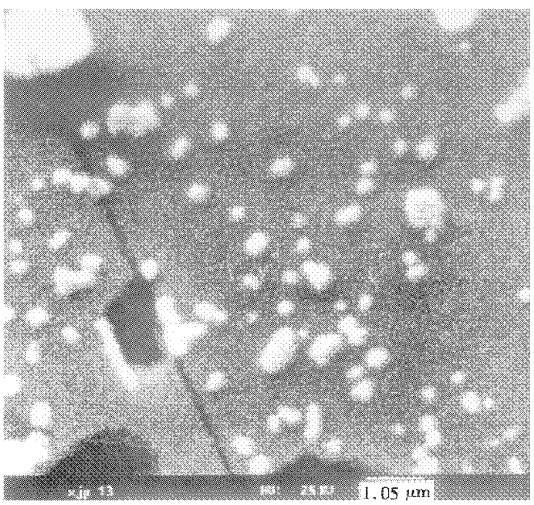

图 11 高倍下样品中的微裂纹

现粒子尺寸越小,其对磁通涡旋线的钉扎作用越强,这也与大多数的实验结果相符合,即 J_c 正比于 V_f/d,其中 V_f 为掺杂体积,在 V_f 一定的情况下,粒子尺寸 d 越小,J_c 越高,这说明 Y-211 粒子的钉扎主要是界面钉扎.这是由于 Y-211 粒子与 Y-123 超导母体材料界面之间具有较大的自由能梯度,因此拥有较大的界面对于磁通束的钉扎非常重要.

4 结 论

1.用 VSM 测量了准单畴熔融织构 YBCO 超导体的磁滞回线,结果表明,样品在温度 30 K,磁场 0.6 T 条件下 J_c 为 1.23×10^6 A/cm^2,在温度 70 K,

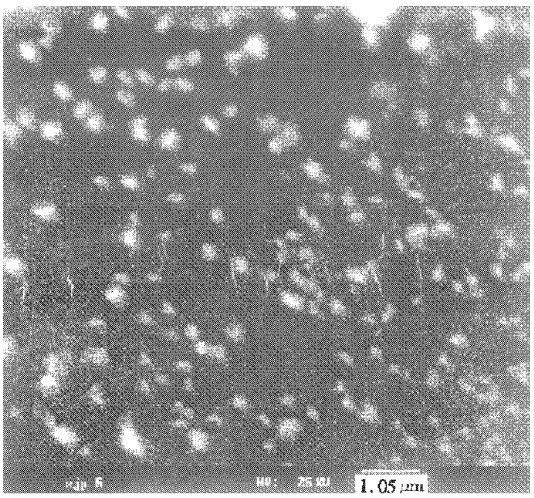

图 12 高倍下样品中 211 粒子分布

磁场 2 T 条件下 J_c 可达 1.35×10^4 A/cm^2,而且在整个磁场范围内,临界电流密度对磁场不敏感.

2.SEM 结果表明,Y-211 粒子的掺杂有利于消除晶畴的微裂纹,改善熔融织构样品的生长状况,均匀分布的细小的 Y-211 粒子(尺寸小于 200 nm)能增加钉扎中心的浓度,提高钉扎中心对磁通线的钉扎效率.

综上所述,这种制备工艺获得的样品,具有较高的 J_c 是由于弥散分布的细小 211 粒子与超导母体材料之间具有较大的界面,而界面上自由能梯度是最大的,磁通束主要被钉扎在界面上,而且属于强钉扎.同时,Y-211 粒子能产生一个应力场,该应力场在相变期间能耗散应力和减少应力凝聚,减少晶畴生长时产生的微裂纹.从大量的实验结果中比较得出,对于这种工艺,1∶0.5 是最佳掺杂比例.

[1] Z. L. Wang, A. Goyal, D. M. Kroeger, *Phys. Rev.*, **B47** (1993), 3347, 5373.

[2] Yu-tao Xing *et al.*, Abstract for Proceedings of Materials Symposium 98 in China (Chinese Materials Research Society, Beijing, 1998), p. 219 (in Chinese) [邢玉涛等,98 中国材料研讨会论文集摘要(上)(中国材料研究学会,北京,1998),第 219 页].

[3] M. Murakami, M. Morita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **128** (1989), L399.

[4] S. Sengupta *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **81** (1997), 7369.

[5] D. F. Lee, V. Selvamanickam, K. Salama, *Physica*, **C202** (1992), 83.

[6] N. P. Shabanova, A. I. Golovashkin, E. V. Pechen *et al.*, *Physica*, **C235—240** (1994), 1355.

[7] Y. Kazumata, S. Okayasu, H. Kumakura *et al.*, *Physica*, **C235—240**(1994), 2825.
[8] J. Wiesner *et al.*, *Physica*, **C235—240**(1994), 2971.
[9] Y. Ren, R. Weinstein, R. P. Sawh *et al.*, *Physica*, **C282—287** (1997), 2301.
[10] Yu-rong Cai *et al.*, *Cryogenics and Superconductivity*, **4** (1998), 25 (in Chinese) [蔡玉荣等，低温与超导，4(1998), 25].
[11] S. Lee, T. Ako, H. Suematsu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998), 3566.

STUDY ON THE TECHNOLOGY AND PROPERTY FOR Y_2BaCuO_5 PARTICLES ARTIFICIAL DOPING TO OBTAIN SINGLE-CRYSTAL DOMAIN MELT-TEXTURED YBCO BULK SUPERCONDUCTOR*

SHA JIAN-JUN[a)]　YAO ZHONG-WEN[b)]　YU JIN-NAN[b)]　YU GANG[b)]
LUO JIN-HAN[b)]　WEN HAI-HU[c)]　YANG WAN-LI[c)]　LI SHI-LIANG[c)]
[a)] (*Department of Physics and Electronic Information Engineering, Ningxia University, Yinchuan* 750021, *China*)
[b)] (*China Institute of Atomic Energy, Beijing* 102413, *China*)
[c)] (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*)
(Received 21 October 1999; revised manuscript received 28 November 1999)

ABSTRACT

This paper describes the method of artificial doping Y-211 phase and melt-textured growth with a top-seeded technique to prepare the quasi-single crystal domain YBCO bulk materials with various Y-211 particle contents. The specimens obtained have high density (more than 6.2 g/cm^3) and good mechanical toughness. The J_c of specimens reaches 1.23×10^6 A/cm^2 under 0.6T at 30 K and 1.35×10^4 A/cm^2 under 2 T at 70 K. The scanning electron microscope observation of specimens indicates that Y-211 particles can improve the quality of melt-textured YBCO superconductor and reduce the microcrack of specimens. Combining the microstructures with J_c measurements shows that the smaller the particle size, the more homogeneous the particle distribution, the higher the pinning effectiveness. The best ratio of Y-123 to Y-211 for the superconductor specimens is 1:0.5 in moles, in which the Y-211 particles are uniformly distributed and their size is about 200 nm.

Keywords: quasi-single domain superconductor, melt-texture, critical current density J_c, magnetic flux pinning center
PACC: 7460G

* Project supported by the Science Foundation from the Science and Technology Commission of Ningxia Hui Autonomous Region, China.