

用顶部籽晶熔渗生长工艺由新成分液相源 制备单畴 GdBCO 超导块材^{*}

李国政 杨万民[†]

(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2009 年 11 月 5 日收到; 2009 年 11 月 27 日收到修改稿)

用 R_2O_3 (R 分别为 Gd, Y 和 Yb), $BaCuO_2$ 和 CuO 配制了三种新成分液相源. 利用顶部籽晶熔渗生长工艺, 分别用这三种新成分液相源制备了单畴 Gd-Ba-Cu-O 超导块材, 并对所得样品的生长特性和微观结构进行了研究. 结果表明, 使用新液相源可以缩短实验周期, 提高制备效率, 并能获得织构度良好的单畴块材. 此外, 由 Y_2O_3 或 Yb_2O_3 配制的液相源制备块材, 可以提高液相源粉的利用率, 并且有利于 Gd-211 粒子在液相中的细化.

关键词: 熔渗生长, 液相源, GdBCO

PACC: 7470V

1. 引 言

单畴铜氧化物高温超导块材 (R -Ba-Cu-O, 其中 R 为稀土元素, 如 Nd, Gd, Sm, Y 等) 具有较高的临界温度和临界电流密度, 并且在强磁场下具有较强的磁通钉扎能力^[1-6]. 这一优势为该类材料在磁悬浮技术方面的应用奠定了基础, 特别是在超导磁悬浮轴承、储能飞轮以及超导电机和发电机等研制方面具有良好的应用前景^[7,8]. 在制备单畴铜氧化物超导块材的过程中, 应用较多的工艺主要有两种, 一种是传统的顶部籽晶熔融织构生长工艺 (TSMTG), 另一种是最近几年发展起来的顶部籽晶熔渗生长工艺 (TSIG).

自从 TSIG 工艺被发明以来, 吸引了越来越多研究者的注意, 因为它可以有效地解决织构工艺中存在的问题, 例如样品的收缩、变形, 内部存在大量气孔和宏观裂纹, 液相流失严重, R_2BaCuO_5 (R -211) 粒子的局部偏析等等^[9-13]. 但是 TSIG 工艺也是一种更复杂和费时的方法, 因为这种制备工艺要用到 R -211, $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ (R -123) 和 $BaCuO_2$ 三种先驱粉体, 而传统织构方法仅需要两种 (R -211, R -123). 先

驱粉体一般通过传统的固态反应法制备, 即通过反复的高温煅烧和研磨得到较高质量的前驱粉体, 每种粉体约耗时一周. 所以, 采用熔渗生长工艺会延长样品的制备周期, 同时增加了实验的耗资.

在文献[14]中, 我们报道了一种改进的熔渗生长工艺. 在此工艺中, 采用一种由 Gd_2O_3 , $BaCuO_2$ 和 CuO 配制的混合粉取代传统熔渗工艺所用的 $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Gd-123) 和 $Ba_3Cu_5O_8$ (035, 一种 $[BaCuO_2]:[CuO]=3:2$ 的混合物) 的混合粉作为液相源, 成功制备了单畴 Gd-Ba-Cu-O (GdBCO) 超导块材. 利用这种工艺, 整个制备过程仅需两种先驱粉, 缩短了实验周期, 提高了制备效率. 在本文中, 采用另两种由 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 配制的新成分液相源, 由 TSIG 工艺制备单畴 GdBCO 超导块材, 并对所得样品的生长特性和微观结构进行了研究.

2. 实 验

采用固态反应法, 通过反复 (一般三次, 每次 24 h) 高温煅烧及研磨制成相纯净、碳含量低及粒度较小的 Gd_2BaCuO_5 (Gd-211) 和 $BaCuO_2$ 先驱粉. 在 Gd-211 先驱粉中添加 2wt. % 的 CeO_2 , 用球磨机混合均

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50872079)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2007AA03Z241) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2010ZYGX021) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wm-yang@sohu.com

匀,然后用单轴模具压制直径 20 mm 的圆柱形坯块,作为 211 先驱块. 将 R_2O_3 , $BaCuO_2$ 和 CuO 粉按照 1: 10: 6 的摩尔比称量并混合均匀^[14],再单轴压制直径为 20 mm 的圆柱形坯块,作为液相源块(此处 R_2O_3 分别为 Gd_2O_3 , Y_2O_3 和 Yb_2O_3 ,并以此把样品标记为 S1, S2 和 S3). 将 Yb_2O_3 粉压制成直

径为 20 mm,厚度约为 2 mm 的坯块,作为支撑块,用于在高温下支撑液相源块.

先将液相源块放在支撑块的正上方,再将 211 先驱块放在液相源块的上方,然后整体放在 3—5 个等高的 MgO 单晶上, MgO 单晶放置在一块圆形的 Al_2O_3 垫片上. 最后,将一块大小约为 2 mm × 2 mm × 1 mm 的 NdBCO 籽晶置于 211 先驱块顶部的中心,并使其 ab 面与样品的表面保持一致,如图 1(a) 所示.

将装置好的样品放入具有正径向温度梯度的管式炉中,这可以有效抑制 GdBCO 晶粒在样品边缘处的随机成核^[15]. 样品的热处理过程如下: 先以 160 °C/h 的速率升温至 800 °C,在该温度点保温 10 h,再以 60 °C/h 的速率升温至 1065 °C,保温 1 h; 然后以 60 °C/h 的速率降温至 1035 °C,以 0.2—0.4 °C/h 的速率慢冷至 1015 °C,最后随炉自然冷却至室温,如图 1(b) 所示.

3. 结果与讨论

3.1. 升温过程中的成分变化

为了研究坯块在升温过程中的成分变化,采用样品 S1 做实验,当程序分别运行至图 1(b) 中的 A, B, C 三点时,将样品直接取出,快速冷却至室温,样品的形貌变化如图 2 所示. 将 211 先驱块与液相源块切割开来,研磨成粉,进行 X 射线衍射(XRD)测试以分析坯块中的物相成分,所得结果如图 3 所示.

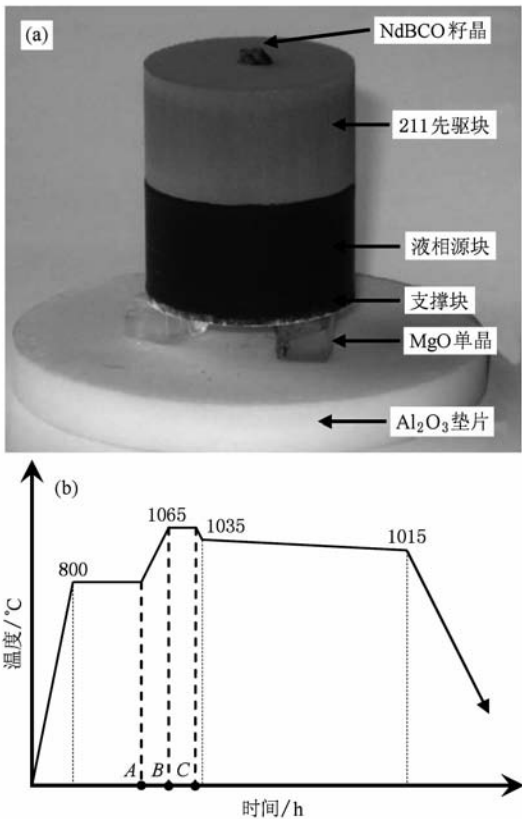


图 1 制备过程 (a) 热处理前样品的放置方式, (b) 热处理方式示意图

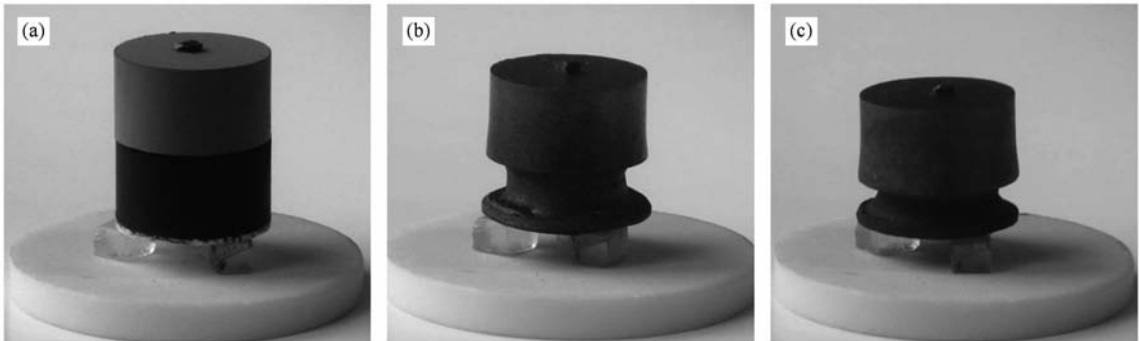


图 2 样品在升温过程中的形貌变化 (a), (b), (c) 分别对应图 1(b) 中 A, B, C 三点

由图 2(a) 可以看出,在 800 °C 保温 10 h 后,样品的形貌没有发生明显变化,这是因为此保温温度低于 $BaCuO_2$ 的熔化温度(900 °C 左右),因此没有

发生液相源块熔化及液相上渗的情况. 所以,在此温度保温可以实现对 211 先驱块的预烧结,使坯块中的残留气体排出,同时使样品收缩密实,增加其

致密度和强度,有利于熔融后液相成分的均匀扩散^[1].当样品升温至 1065 ℃ 时(见图 2(b)),液相源块熔化收缩,液相向上渗入 211 先驱块中,211 先驱块变为黑色,进入偏熔融态.当样品在 1065 ℃ 保温 1 h 后(见图 2(c)),211 先驱块形状无明显变化,但液相源块体积进一步收缩,整个样品高度降低,说明高温保温过后,有更多的富 Ba, Cu 液相渗入上面的坯块中.

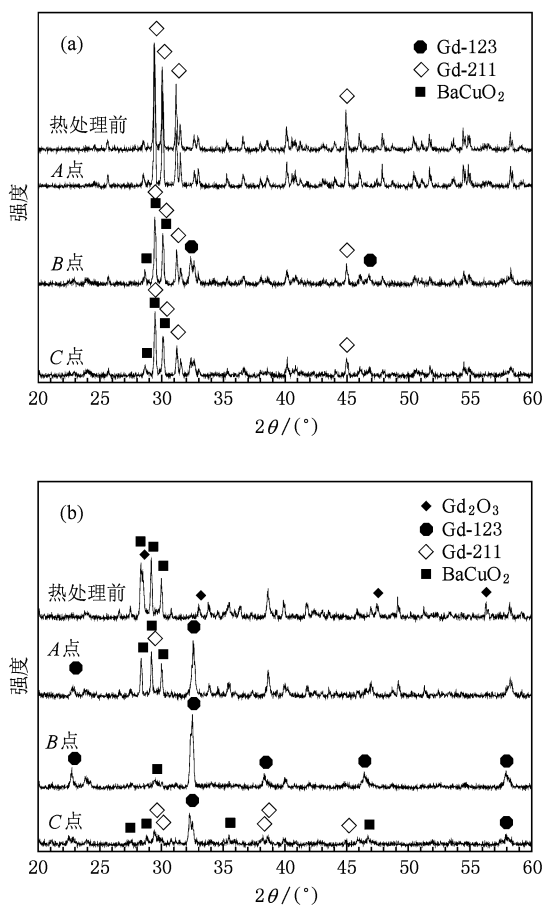
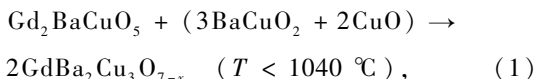


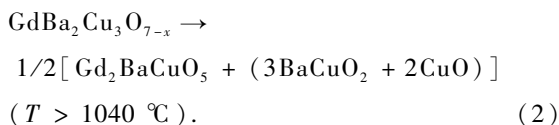
图 3 升温过程中的成分变化 (a) 211 先驱块, (b) 液相源块

由图 3(a)可以看出,当样品在 800 ℃ 保温 10 h 后(A 点),211 先驱块的成分没有发生变化,仍然为纯净的 Gd-211 相.当样品升温至 1065 ℃ 时(B 点),随着富 Ba, Cu 液相的渗入,211 先驱块中出现 BaCuO₂ 相和少量的 Gd-123 相.此处的 Gd-123 相应是渗入的液相与 Gd-211 相在 900—1040 ℃ (1040 ℃ 为 Gd-123 相的包晶反应温度)的升温过程中反应生成的,即



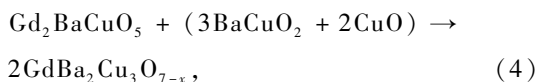
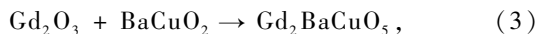
因此可以看出,即使在熔渗生长工艺中所有先驱粉

不含 Gd-123 相的情况下,在高温区样品先驱块也会出现 Gd-123 相.这种在慢冷生长过程之前就出现的 Gd-123 相不参与 Gd-123 晶体的有序生长,而是以杂质或缺陷的形式被俘获在块材中.此外,熔体中残留的 Gd-123 相在温度降低过冷度增大时有可能成为成核中心,破坏单畴块材的稳定生长^[16].因此,即使对于预先将 Gd-211 相和液相分开压制的熔渗生长工艺,选择一个高于包晶反应温度的最高温度 T_{max} ,保温一定时间也是十分必要的,其可以保证 Gd-123 相的充分分解,即



此外,较高的 T_{max} 可以使坯体充分熔化,有利于 Gd-211 粒子在液相中的均匀弥散,且能使部分 Gd³⁺ 溶入液相中,为随后的慢冷生长过程做准备.本文采用的 T_{max} 为 1065 ℃,经过保温 1 h 后(C 点),Gd-123 相几乎完全分解.

对于液相源块(见图 3(b)),在热处理前含有较多的 BaCuO₂ 和 Gd₂O₃ 相,但在 800 ℃ 保温 10 h 后(A 点),Gd₂O₃ 相消失,出现了相当数量的 Gd-123 相和少量的 Gd-211 相,这是由于在保温过程中,发生了以下反应:



当样品升温至 1065 ℃ 时(B 点),BaCuO₂ 相几乎消失,这一方面是因为 BaCuO₂ 相熔化后渗入到上面的坯块中,另一方面是因为 BaCuO₂ 相继续与 Gd-211 反应生成 Gd-123 相,所以此时的液相源块主要由 Gd-123 相组成.从此处可以看出,我们用 Gd₂O₃ 配制的液相源粉和传统熔渗工艺用 Gd-123 配制的液相源粉在高温下有着相同的成分,可以起到相同的作用.但采用我们的方法,整个工艺仅需两种先驱粉,即无需预制 Gd-123 粉,这缩短了实验周期,提高了制备效率.在 1065 ℃ 保温 1 h 后(C 点),Gd-123 相高温分解,生成更多的液相流入上面的坯块中.

3.2. 样品的宏观形貌

图 4 显示了一个典型样品 S2 的宏观结晶形貌.由图 4 可见,样品表面四径清楚,以籽晶为中心呈十字交叉花样,四个放射状的扇形区域清晰可见,且

无自发成核现象,说明样品具有良好的织构度和单畴性.



图 4 熔渗生长单畴 GdBCO 超导块材的宏观形貌

3.3. 样品的微观结构图

图 5 为样品 S1,S2 和 S3 的微观结构 (SEM) 图,所有图像均取自样品上表面距籽晶大约 7 mm 的位置.由图 5 可见,对于三个样品,Gd-211 粒子的最大尺寸均不超过 10 μm,但是样品 S2 和 S3 中最大粒子的尺寸更小,大概在 5 μm 左右.应用图像处理软件 (ImageJ)^[17] 定量分析 Gd-211 粒子的平均尺寸 (d),所得结果如下:

$$\begin{aligned}d_{S1} &= 2.157 \text{ }\mu\text{m}, \\d_{S2} &= 1.788 \text{ }\mu\text{m}, \\d_{S3} &= 1.901 \text{ }\mu\text{m}.\end{aligned}\tag{5}$$

可以看出,相比样品 S1,样品 S2 和 S3 中 Gd-211 粒子的平均尺寸要小一些,即呈现不同程度的粒子细化现象.由于三个样品均由同一批次的 Gd-211 先驱粉,经过相同的热处理工艺制备而得,所以这种粒子尺寸的差异应该是由所用液相源的不同造成的.

根据 R -123 晶体的包晶固化生长模型^[18–20],在 R -123 晶体的生长前沿,液相中的 R -211 粒子会缓慢的部分溶解 (partial dissolution),并从 R -211/L (液相) 界面游离出 R^{3+} 离子, R^{3+} 离子在液相中通过扩散到达 R -123/L 界面,与富 Ba,Cu 液相反应生成固态 R -123 相,所以, R -123 相的连续生长需要通过 R -211 粒子不断溶解,提供 R^{3+} 扩散至生长前沿得以维持,而 R -211 粒子的这种自分解 (self-

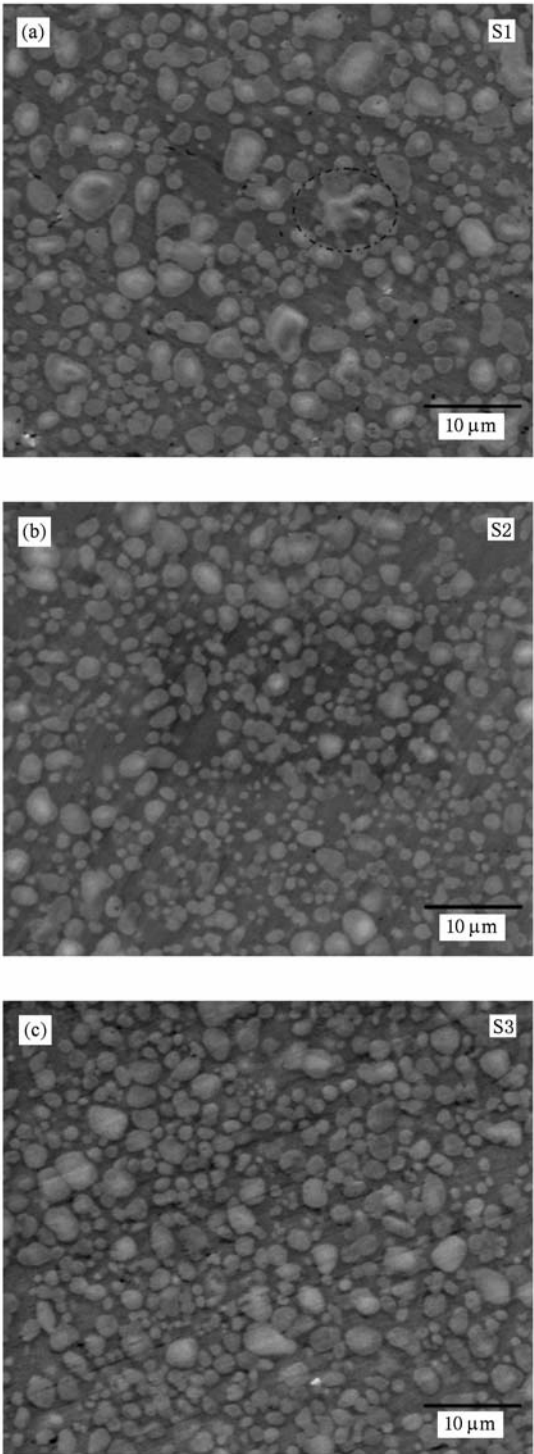


图 5 微观结构图 (a) 样品 S1,(b) 样品 S2,(c) 样品 S3

decomposition) 行为是减小 R -211 粒子尺寸的一个重要因素^[21,22].对于本文中的样品 S1,由图 2 和图 3 可知,其 Gd-123 晶体生长所需的液相有一部分来自于液相源粉中预先含有的 $BaCuO_2$ 和 CuO 相,还有相当一部分来自于 Gd-123 相在高温分解时产生的富 Ba,Cu 液相,而这种由包晶分解产生的液相已

含有相当数量的 Gd^{3+} , 因此熔融态中的 Gd-211 粒子只需进行较小程度的自分解就能使液相中的 Gd^{3+} 达到饱和. 而样品 S2 和 S3 则不同, 其液相源块提供的液相中含有的 Y^{3+} 和 Yb^{3+} , 对 Gd^{3+} 浓度无贡献, 所以它们的 Gd-211 粒子需要进行较大程度的自分解才能达到 Gd-123 生长所需的 Gd^{3+} 浓度, 因此, 其 Gd-211 粒子会呈现较为明显的细化现象. 此外, 根据 Oswald 理论, 停留在液相中的 R-211 粒子会经历 Oswald 粗化过程. 在此过程中, 较小的 R-211 粒子溶解消失在液相中, 而溶解的 R^{3+} 离子会迁移到较大粒子处, 使得大粒子变得更加粗化, 并易与其他颗粒融合^[23-25]. 这种大粒子的粗化过程需要液相中溶解的离子达到一定浓度才能进行. 由以上分析可知, 样品 S1 的液相很容易就可以达到这个条件, 因此其 Gd-211 粒子的粗化过程比样品 S2 和 S3 开始的要早, 粗化速率也大, 这也是造成样品 S1 中 Gd-211 粒子的平均尺寸和最大粒子尺寸均比较大的原因, 而且在样品 S1 中还发现了较为严重的粒子融合现象 (如图 5(a) 中虚线所示).

此外, 已有的研究表明^[26-28], 其他稀土元素的掺杂可以减小块材中 R-211 粒子的尺寸, 如在 YBCO 块材中掺 Gd 可以使 R-211 粒子的平均尺寸从纯 YBCO 的 $3.2\ \mu m$ 降至 $0.96\ \mu m$, 掺 Ho 可以使 R-211 粒子的平均尺寸降至 $0.9\ \mu m$, 掺 Er 可以使 R-211 粒子平均尺寸降至 $1.0\ \mu m$, 但是其机理尚不明确. 在本文的样品 S2 和 S3 中, 通过液相的渗入将 Y 和 Yb 元素引入 GdBCO 块材中, 引起了 Gd-211 粒子尺寸的减小, 可能也有这方面的原因.

3.4. 残留液相源块的成分

将热处理结束后所得样品的残留液相源块切割下来, 研磨成粉, 进行 XRD 分析, 所得结果如图 6 所示. 由图 6 可见, 对于样品 S1 的残留液相源块, 其主相为 Gd-123 相, 这是因为在上面 GdBCO 晶体慢冷生长的过程中 ($1035-1015\ ^\circ C$), 液相源块中也会出现 Gd-123 相的生成和固化, 这会永久性地消耗一

部分液相, 使得可用液相减少, 造成原材料的浪费. 但对于分别由 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 配制液相源的 S2 和 S3 来说, 慢冷温区的最低点 ($1015\ ^\circ C$) 仍高于其液相源块中 Y-123 和 Yb-123 的包晶反应温度 (分别为 $1010\ ^\circ C$ 和 $980\ ^\circ C$), 所以在块材的整个生长过程中, 它们的液相源块会一直保持 R-211 相和液相的半熔融状态, 使其可以最大限度地向上面的坯块供应液相, 提高了液相源粉的利用率. 由图 6 可以看出, S2 和 S3 残留液相源块中 R-211 相的峰比 S1 的强很多. 此外, 在 S2 和 S3 残留液相源块中也观察到了一定量的 R-123 相, 这应该是由 R-211 相和残留液相在炉冷降温过程中反应生成的.

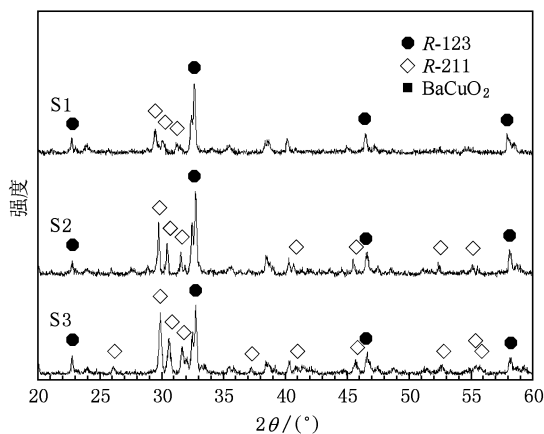


图 6 样品残留液相源块的成分分析

4. 结 论

分别用三种新成分液相源成功制备了单畴 GdBCO 超导块材, 并对所得块材的特性进行了研究. 结果表明, 使用新成分液相源可以缩短实验周期, 提高制备效率, 并能获得织构度良好的单畴块材. 此外, 由 Y_2O_3 或 Yb_2O_3 配制的液相源制备块材, 可以提高液相源粉的利用率, 并且有利于 Gd-211 粒子在液相中的细化.

- [1] Sha J J, Yao Z W, Yu J N, Yu G, Luo J H, Wen H H, Yang W L, Li S L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1356 (in Chinese) [沙建军、姚仲文、郁金南、郁刚、罗金汉、闻海虎、杨万里、李世亮 2000 物理学报 **49** 1356]
- [2] Cardwell D A 1998 *Mater. Sci. Eng. B* **53** 1

- [3] Ding F Z, Lü X D, Gu H W, Li T, Cao J L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1631
- [4] Cai Y Q, Yao X, Li G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 844 (in Chinese) [蔡衍卿、姚忻、李刚 2006 物理学报 **55** 844]
- [5] Zhang Y L, Yao X, Zhang H, Jin Y P 2005 *Acta Phys. Sin.* **54**

3380 (in Chinese) [张玉龙、姚 忻、张 宏、金燕苹 2005 物理学报 **54** 3380]

[6] Xu C Y, Shi L, Zuo J, Pang W H, Zhang Y H 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 893 (in Chinese) [许存义、石 磊、左 健、庞文华、张裕恒 1996 物理学报 **45** 893]

[7] Hull J R, Hanany S, Matsumura T, Johnson B, Jones T 2005 *Supercond. Sci. Technol.* **18** S1

[8] Yang W M, Zhou L, Feng Y, Zhang P X, Chao X X, Bian X B, Zhu S H, Wu X L, Liu P 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** S537

[9] Chen Y L, Chan H M, Harmer M P, Todt V R, Sengupta S, Shi D 1994 *Physica C* **234** 232

[10] Reddy E S, Rajasekharan T 1998 *Supercond. Sci. Technol.* **11** 523

[11] Meslin S, Noudem J G 2004 *Supercond. Sci. Technol.* **17** 1324

[12] Babu N H, Iida K, Shi Y, Cardwell D A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 202506

[13] Meslin S, Harnois C, Chateigner D, Ouladdiaf B, Chaud X, Noudem J G 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 2943

[14] Li G Z, Yang W M, Cheng X F, Fan J, Guo X D 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 6423

[15] Yang W M, Zhou L, Feng Y, Zhang P X, Zhang C P 2006 *J. Alloys Compd.* **415** 276

[16] Pan P J, Xu K X, Wu X D 2009 *Chinese Journal of Low Temperature Physics* **31** 225 (in Chinese) [泮朋军、徐克西、吴兴达 2009 低温物理学报 **31** 225]

[17] <http://rsbweb.nih.gov/ij/>

[18] Izumi T, Shiohara Y 1992 *J. Mater. Res.* **7** 16

[19] Izumi T, Nakamura Y, Shiohara Y 1992 *J. Mater. Res.* **7** 1621

[20] Nakamura Y, Shiohara Y 1996 *J. Mater. Res.* **11** 2450

[21] Reddy E S, Rajasekharan T 1998 *Supercond. Sci. Technol.* **11** 523

[22] Cloots R, Koutzarova T, Mathieu J P, Ausloos M 2005 *Supercond. Sci. Technol.* **18** R9

[23] Izumi T, Nakamura Y, Shiohara Y 1993 *J. Mater. Res.* **8** 1240

[24] Chow J C L, Leung H T, Lo W, Cardwell D A 1998 *J. Mater. Sci.* **33** 1083

[25] Kim C J, Hong G W 1999 *Supercond. Sci. Technol.* **12** R27

[26] Feng Y, Zhou L 1998 *Rare Metal Mater. Eng.* **27** 130 (in Chinese) [冯 勇、周 廉 1998 稀有金属材料与工程 **27** 130]

[27] Feng Y, Zhou L, Wen J G, Koshizuka N, Sulpice A, Tholence J L, Vallier J C, Monceau P 1998 *Physica C* **297** 75

[28] Feng Y, Zhou L, Yang W M, Zhang C P, Wang J R, Yu Z M, Wu X Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 146 (in Chinese) [冯 勇、周 廉、杨万民、张翠萍、汪京荣、于泽铭、吴晓祖 2000 物理学报 **49** 146]

Fabrication of single-domain GdBCO bulk superconductors using new liquid sources by the top seeded infiltration and growth technique^{*}

Li Guo-Zheng Yang Wan-Min[†]

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

(Received 5 November 2009; revised manuscript received 27 November 2009)

Abstract

Three new kinds of liquid source were prepared by mixing R_2O_3 (here R is Gd, Y or Yb respectively), $BaCuO_2$ and CuO powders. Single-domain Gd-Ba-Cu-O bulk superconductors have been fabricated using these liquid sources by the top seeded infiltration and growth technique. The growth characteristic and microstructure of the samples have also been investigated in detail. The results indicate that, employment of the new liquid sources not only can help us reduce the experimental period and improve the fabrication efficiency, but also can be used to fabricate well-textured single domains. Additionally, using the liquid source mixed by Y_2O_3 or Yb_2O_3 can raise the utilization rate of the liquid source powders, as well as contribute to the refinement of Gd-211 particles in the molten liquid.

Keywords: infiltration and growth, liquid source, GdBCO

PACC: 7470V

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50872079), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA03Z241), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2010ZYGX021).

[†] Corresponding author. E-mail: wm-yang@sohu.com