

# 纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 掺杂对 Y-Ba-Cu-O 超导块材生长和性能的影响\*

李国政<sup>1)†</sup> 王妙<sup>2)</sup>

1) (天津师范大学物理与材料科学学院, 天津 300387)

2) (西安航空学院理学院, 西安 710077)

(2026 年 3 月 12 日收到; 2026 年 4 月 12 日收到修改稿)

$\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{CuMO}_y$  (REM-2411, RE 为稀土元素,  $M = \text{Nb}, \text{W}, \text{Sb}, \text{Bi}$  等) 具有化学稳定性好且能在 RE-Ba-Cu-O (REBCO) 超导体内自发成纳米尺寸的优点, 近些年得到了广泛的研究. 利用金属氧化物掺杂在 REBCO 中原位生成 REM-2411 是一种更简单、高效的方法. 本文采用 011 型熔渗生长工艺研究纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂对 Y-Ba-Cu-O (YBCO) 超导块材生长和性能的影响. 结果表明, 质量分数 0.5% 的纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂不会影响 YBCO 块材的正常生长, 且样品的悬浮力和  $J_c$  性能均有所提升. 但质量分数 0.5% 纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂的样品的生长区明显缩小, 且整个生长区出现周期性宏观偏析带现象, 同时样品的悬浮力和  $J_c$  性能显著降低. 高掺杂量 (质量分数 5%) 样品的 X 射线衍射分析结果证实了纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂的样品中出现了 YBi-2411/Y Sb-2411 相. 扫描电子显微镜结果表明, 质量分数 5% 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂的样品中观察到大量的 YBi-2411 纳米粒子, 其分布密度极高, 表明在 YBCO 体系中原位生成 YBi-2411 纳米粒子非常容易. 综合掺杂物对样品生长和性能的影响, 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  可视为针对 YBCO 超导块材的一种安全且优异的掺杂物, 也有潜力成为提升所有 REBCO 系列超导体性能的通用掺杂物. 本文结果对进一步提高 YBCO 超导块材的性能有重要意义.

**关键词:** Y-Ba-Cu-O, 熔渗生长, 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂, 纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂, 超导性能

**DOI:** 10.7498/aps.75.20260358

**CSTR:** 32037.14.aps.75.20260358

## 1 引言

RE-Ba-Cu-O (REBCO, RE 为稀土元素, 如 Nd, Sm, Gd 和 Y 等) 高温超导体具有较高的超导转变温度 ( $T_c$ ) 和临界电流密度 ( $J_c$ ). 利用籽晶技术引导生长的单晶畴 REBCO 超导块材能表现出良好的捕获磁场和自稳定磁悬浮能力, 因此在高场磁体和超导磁悬浮方面有广阔的应用前景<sup>[1-5]</sup>. 利用化学掺杂手段提高材料在液氮温度下的  $J_c$  性能和改进工艺以生长出更大尺寸的 REBCO 单晶粒是提高超导块材整体性能的两种主要手段.

利用化学掺杂在  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (RE-123) 超导体内引入各种缺陷充当有效的磁通钉扎中心可以提高材料的磁通钉扎能力和  $J_c$  性能.  $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$  (RE-211) 便是应用最广泛的一类掺杂物, 不管是用熔化生长 (melt growth, MG) 工艺还是用熔渗生长 (infiltration growth, IG) 工艺, 最终样品中都会残留大量的 RE-211 第二相粒子 (尺寸通常介于亚微米到几微米) 作为磁通钉扎中心, 所以最后的块材实际上是 RE-123/RE-211 的复合材料. 此外, 作为一类新型的掺杂相,  $\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{CuMO}_y$  (REM-2411,  $M = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ru}, \text{Ag}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{U}, \text{Ce}$  和 Re 等) 具有化学稳定性好且能在

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51872199) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ligz1984@126.com

RE-123 超导基体内自发生成纳米尺寸的优点, 近些年受到了广泛的关注<sup>[6-12]</sup>. REM-2411 粒子的具体尺寸与  $M$  元素的选取有关, 通常介于 20—300 nm. 在低掺杂浓度下, REM-2411 不会影响 REBCO 单晶粒的正常生长. 但当掺杂浓度较高时, 由于 REM-2411 纳米粒子在籽晶附近发生局部聚集, 样品表面籽晶附近会出现周期性宏观偏析带 (periodic macrosegregated bands, PMB) 现象<sup>[13-15]</sup>. 此外, 过量掺杂 REM-2411 还会减小 REBCO 单晶粒的尺寸, 并使得样品表面边缘位置出现随机成核现象<sup>[16]</sup>.

对不同的  $M$  元素, PMB 现象出现的临界掺杂浓度有很大不同. 比如在 IG 法制备的 Y-Ba-Cu-O (YBCO) 样品中添加质量分数 3% 的 YNb-2411 时, 其表面已出现 PMB 现象<sup>[16]</sup>, 而在添加质量分数 5% 的 YBi-2411<sup>[17]</sup> 或质量分数 15% 的 YW-2411<sup>[18]</sup> 时样品表面仍不会出现 PMB 现象. 这说明它们对 YBCO 块材正常生长的影响更小. Wang 等<sup>[19]</sup> 报道了在 YBCO 块材中掺杂普通  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉体 (即非纳米级) 的研究. 结果表明,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  在样品中原位生成了 YBi-2411 纳米粒子并有效地提高了样品的磁悬浮力性能, 且最佳掺杂量为质量分数 0.7%, 样品 (直径 20 mm) 的最大磁悬浮力 ( $F_{\text{max}}$ ) 为 25 N. 这种新方法无需预合成 YBi-2411 前驱粉即可在最终块材中引入 YBi-2411 纳米粒子, 从而使整个实验过程得到简化且效率更高. 类似地, Li 等<sup>[20]</sup> 在添加  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的 YBCO 样品中也观察到了 YNb-2411 纳米粒子. 然而, 即使在最低掺杂量下 (质量分数 0.1%), YBCO 样品表面籽晶附近已经出现了 PMB 现象. 这表明对 REBCO 材料来说 Nb 可能不是较好的掺杂元素.

值得注意的是, 并非所有  $M$  元素都能在 REBCO 块材内自发生成对应的 REM-2411 相, 比如  $\text{CeO}_2$ <sup>[21]</sup>,  $\text{Ag}_2\text{O}$ <sup>[22]</sup> 和  $\text{ZrO}_2$ <sup>[23]</sup>. 在元素周期表中, 元素 Sb 与 Bi 属于同一主族且位于相邻周期, 所以它们对 REBCO 超导体可能会产生相似的影响. 本文将使用基于  $\text{BaCuO}_2(011)$  一种前驱粉的新型 011-IG 工艺<sup>[24-27]</sup>, 将纳米级  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  粉末掺杂到 YBCO 块材中, 并研究它们对样品生长和超导性能的影响. 由于纳米粉末掺杂通常比传统微米级粉末掺杂产生更明显的效果, 因此, 本文采用的纳米粉末的掺杂量为质量分数 0.5%.

## 2 实验

本研究使用的初始粉末为  $\text{Y}_2\text{O}_3(99.999\%)$ ,  $\text{BaCO}_3(99\%)$ ,  $\text{CuO}(99.7\%)$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3(99.9\%)$ , 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3(99.5\%)$  和纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3(99.9\%)$ . 图 1(a) 和图 1(b) 给出了纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的扫描电子显微镜 (SEM) 图像, 可以看出,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的粒径更小一些, 平均尺寸小于 50 nm.  $\text{BaCuO}_2$  前驱粉的合成方法可见前期工作<sup>[28]</sup>. 本文使用的固相源和液相源的组分分别为  $\text{Y}_2\text{O}_3+1.15\text{BaCuO}_2+0.1\text{CuO}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3+10\text{BaCuO}_2+6\text{CuO}$ <sup>[29]</sup>. 将质量分数 0.5% 的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  或  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  纳米粉末加入固相源中并充分混合. 随后使用开瓣模具将固相粉、液相粉和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粉压制成块<sup>[30,31]</sup>, 然后按图 1(c) 中的方式进行装配 (其中薄膜籽晶为 NdBCO/YBCO/MgO 薄膜). 最后按如图 1(d) 中的热处理方式完成样品的熔渗生长.

熔渗生长结束后, 首先用数码相机拍摄 YBCO 样品的形貌, 然后将样品在流动氧气中 450—400 °C 的温区内慢降温 200 h 完成渗氧处理, 使样品具备超导电性. 在液氮温度下测试样品的磁悬浮力性能. 然后从样品顶面距离样品边缘 (对未长满的样品, 为距离生长前沿) 1 mm 的位置处切割下尺寸约为 1.5 mm×1.5 mm×0.5 mm 的小试样完成振动样品磁强计 (VSM) 测试以表征  $T_c$  和  $J_c$ . 磁悬浮力和 VSM 测试的具体方法和流程可见前期工作<sup>[29]</sup>.

## 3 结果与讨论

图 2 展示了质量分数 0.5% 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂的 YBCO 样品的表面形貌. 可见, 在该掺杂量下纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的添加不会影响 Y-123 晶体的正常生长, 因此最终成功生长出完整的高品质单晶畴样品, 其直径约为 17.5 mm, 与相同工艺制备的未掺杂样品的直径相同<sup>[29]</sup>. 相比之下, 掺杂纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的样品在顶面显示出明显变小的生长区, 且整个生长区表面不再平滑, 而是呈现出明显的条纹结构, 这正是 PMB 现象的形貌特征. 此外, 在样品顶面边缘位置还出现了一些小的随机成核区域. 这些特点与在过量 REM-2411 掺杂样品中观察到的特点是一致的<sup>[16]</sup>, 这表明掺入的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  很可能也在 YBCO 体系里转变为对应的 YSb-2411 相, 类似于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂的情况<sup>[19]</sup>.

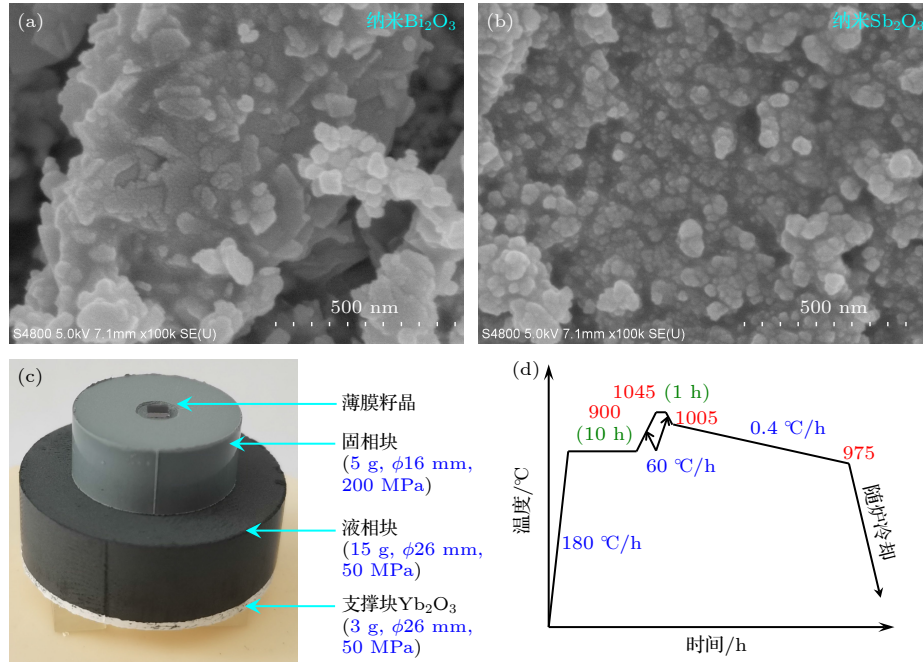


图 1 (a), (b) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体的 SEM 图像; (c) 前驱块和薄膜籽晶的装配方法; (d) 用于熔渗生长 YBCO 样品的热处理方式  
Fig. 1. (a), (b) SEM images of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders; (c) configuration of the precursor pellets and the film seed; (d) heat treatment profile used for the IG process of the YBCO samples.

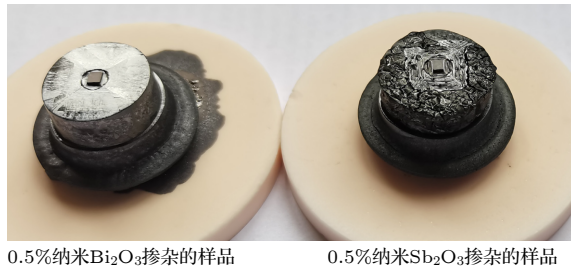


图 2 质量分数 0.5% 纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和纳米 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 YBCO 样品的表面形貌

Fig. 2. Surface morphology of the weight percent of 0.5% nano-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nano-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped YBCO samples.

在质量分数 0.5% 纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 YBCO 样品的边缘位置切割下尺寸约为 1.5 mm×1.5 mm×1 mm 的小试样, 沿 *ab* 面进行解理, 然后进行 SEM 测试, 结果如图 3 所示. 样品内既有微米级的 Y-211 粒子, 也有纳米级的 YBi-2411 粒子, 其尺寸主要在 100 nm 以下. 在普通 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 YBCO 样品中<sup>[19]</sup>, 当掺杂量为质量分数 0.1%—0.7% 时, YBi-2411 粒子的尺寸为 80—160 nm, 当掺杂量增加到质量分数 2% 时, YBi-2411 粒子的尺寸粗化为 150—160 nm. 可以看出, 用纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂引入的 YBi-2411 纳米粒子更为细化. 此外, 必须说明的是, 在低掺杂量下, 样品内并非所有位置都能观察到纳米粒子, 存在某些区域纳米粒子数量很少甚至没有的情况.

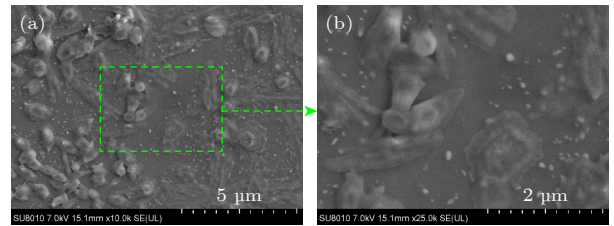


图 3 质量分数 0.5% 纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 YBCO 样品的 SEM 结果

Fig. 3. SEM result of the weight percent of 0.5% nano-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped YBCO sample.

在低掺杂量下, 利用测试仪器检测样品内残留的掺杂物或者在热处理过程中原位生成的新物相是非常困难的, 经常无法获得有意义的结果. 为此, 我们采用相同的工艺重新制备了两个高掺杂量 (质量分数 5%) 的样品, 样品的形貌如图 4 所示. 在该掺杂量下, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加使得 Y-123 晶体的生长速率减小, 最终导致整个样品并没有长满, 仍遗留下部分未生长区域, 并且在籽晶附近出现了明显的 PMB 现象. 但是, 相比于质量分数 0.5% 纳米 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的样品 (即图 2 右侧样品), 此处质量分数 5% 纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂对样品正常生长造成的影响明显更小: 仍有正常生长区且几乎长满样品, 边缘也没有随机成核. 因此, 对于 YBCO 超导体来说纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂是一种更为安全的手段. 因此此样品

形貌接近于正常样品, 我们同样对它进行了渗氧处理和磁悬浮力性能的测试, 随后将 PMB 区域切割下来碾成细粉进行 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测试以分析物相, 然后在样品边缘切取小试样进行解理完成 SEM 测试以分析微观结构, 在生长前沿附近切取小试样进行 VSM 测试以表征超导电性 (如图 4 中所标示). 对于质量分数 5% 纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂的样品, 其顶面并未呈现规则的 Y-123 生长区, 说明籽晶引导的定向外延生长已无法实现, 并且样品边缘出现明显的裂纹, 说明样品内的宏观偏析更加严重. 此外, 在样品侧面仍能观察到某些由随机成核引导生长的局部 PMB 区域. 对于此样品, 我们同样在籽晶附近切取一区域进行碾碎完成 XRD 测试.

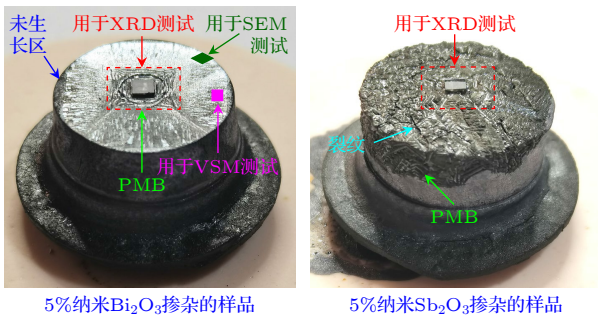


图 4 质量分数 5% 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂的 YBCO 样品的表面形貌

Fig. 4. Surface morphology of the weight percent of 5% nano- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and nano- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  doped YBCO samples.

图 5 展示了纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂的 YBCO 超导块材在液氮温度下的悬浮力性能. 为了便于对比, 同时给出了由相同工艺制备的未掺杂样品的性能<sup>[29]</sup>. 由图 5 可见, 掺杂质量分数 0.5% 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的样品在距永磁体最近处 (约 0.5 mm) 的最大悬浮力  $F_{\text{max}}$  达到 64.66 N, 该值比未掺杂样品的性能 (57.84 N) 高出约 12%, 证明了添加纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  对提升块材整体性能的有效性. 相比之下, 掺杂质量分数 0.5% 纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的样品  $F_{\text{max}}$  显著降低, 仅有 11.08 N. 这一结果与该样品的形貌变化有关系: 首先, 生长区的缩小对应着单晶粒尺寸的减小, 所以能运输的超导环流的半径减小; 其次, PMB 中存在着纳米粒子的局部聚集, 会对超导电流的传输产生障碍. 对于添加质量分数 5% 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的样品,  $F_{\text{max}}$  为 49.85 N, 比未掺杂样品的性能还要低, 说明纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的过量掺杂会降低块材的整体性能.

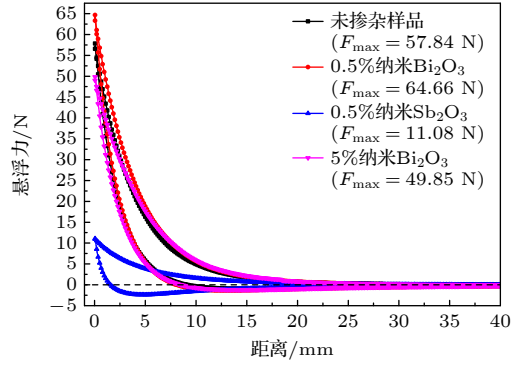


图 5 YBCO 超导块材在液氮温度下的悬浮力性能

Fig. 5. Levitation force properties of YBCO bulk superconductors at the liquid-nitrogen temperature.

图 6 展示了质量分数 5% 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂的 YBCO 样品的 XRD 图谱. 为了便于对比, 我们同样给出了纯 YBi-2411 粉末的 XRD 图谱. 由图 6 可见, YBi-2411 单相的主峰出现在约  $29.5^\circ$  处. 实际上, 所有 REM-2411 相都表现出相似的衍射图谱, 其主峰位置通常介于  $29^\circ$ — $30^\circ$ <sup>[10]</sup>. 对于两个掺杂样品的 XRD 图谱, 在相应位置都观察到了 REM-2411 相的特征主峰, 这证实了最终块材中存在 YBi-2411 或 YSb-2411 相. 该结果表明 YSb-2411 也可通过  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  与 YBCO 体系在热处理过程中发生化学反应而原位生成, 且与前面观察到的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂对样品形貌的影响结果是一致的.

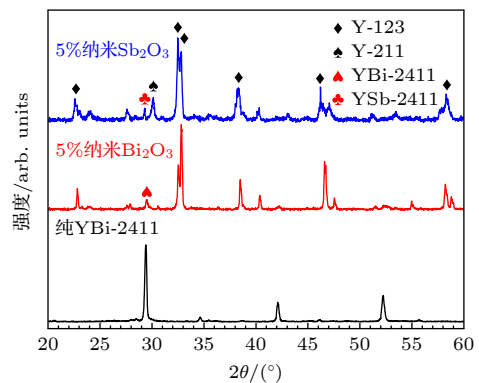
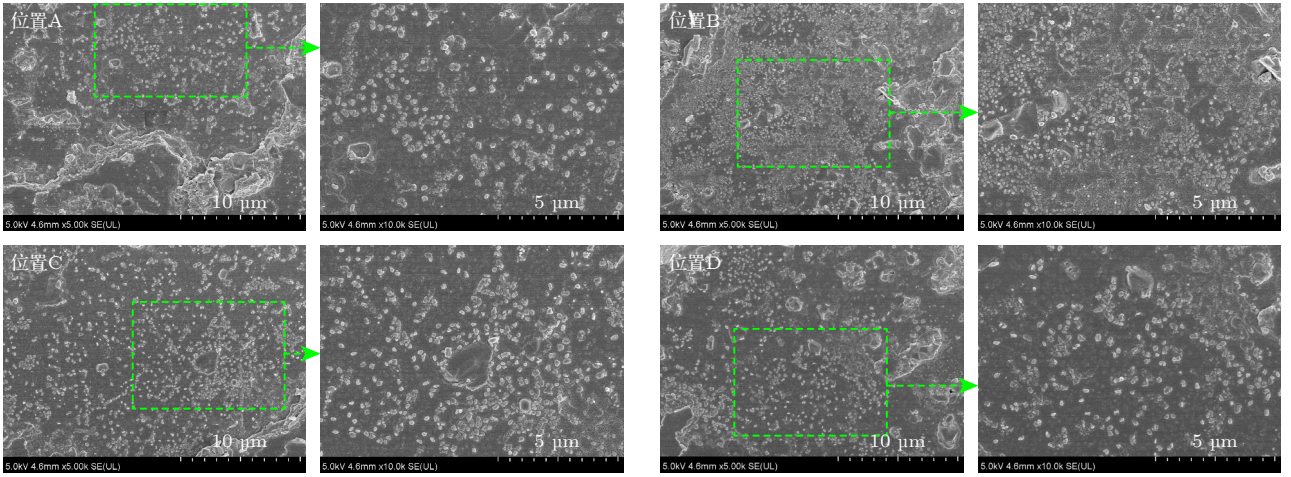


图 6 质量分数 5% 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂的 YBCO 样品的 XRD 图谱

Fig. 6. XRD patterns of the weight percent of 5% nano- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and nano- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  doped YBCO samples.

图 7 展示了质量分数 5% 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂的 YBCO 样品在四个不同位置 (A—D) 获得的 SEM 结果. 由图 7 可见, 在 Y-123 基体中分布着大量的纳米级 YBi-2411 粒子, 其尺寸约在 200 nm, 说明

图7 质量分数5%纳米Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂的YBCO样品的SEM结果Fig. 7. SEM results of the weight percent of 5% nano-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped YBCO sample.

高掺杂量下 YBi-2411 纳米粒子会变得粗化. 此外, YBi-2411 纳米粒子的分布密度极高, 甚至由于其密度过高, 在某些位置出现了纳米粒子的局部团簇, 如在位置 B 的放大图中所见. 与未掺杂或低掺杂量的 YBCO 样品相比, 另一个显著不同的特点是基体内残留的 Y-211 微米级粒子的数量极少. 这是可以理解的, 因为在过量掺杂下, YBi-2411 纳米粒子的原位生成会大量消耗固相块中的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 从而减少了 Y-211 粒子的原位生成. 在随后的慢冷生长过程中, Y-211 粒子又会溶解产生 Y<sup>3+</sup>离子用以生长 Y-123 晶体, 其数量进一步减少. 而 YBi-2411 因为其化学稳定性好不会在液相中溶解从而保留了下来, 所以在最终样品中 YBi-2411 纳米粒子占据了主导地位, 呈现出 Y-123/YBi-2411 的复合结构, 而非一般样品中常见的 Y-123/Y-211 复合结构. 该结果表明, 在 011-IG 工艺中, 利用纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂在 YBCO 块材内引入 YBi-2411 纳米粒子是非常容易的.

图8展示了YBCO样品的 $T_c$ 性能. 由图可见, 纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对样品的超导转变起始温度 ( $T_{c\text{onset}}$ ) 无明显影响. 然而, 随着掺杂量的增加, 超导转变宽度 ( $\Delta T_c$ ) 却逐渐展宽, 表明样品内出现了更多的低  $T_c$  超导相. 已有研究表明<sup>[32]</sup>, 纳米级掺杂物更容易在超导基体内引发组分起伏和局部的弱超导区, 这些区域在高磁场下可作为有效的  $\delta T_c$  型钉扎中心. 对于质量分数 0.5% 纳米 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的样品, 不仅其  $\Delta T_c$  变得更宽, 而且  $T_{c\text{onset}}$  也有所下降, 这说明纳米 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对超导电性的压制更为强烈.

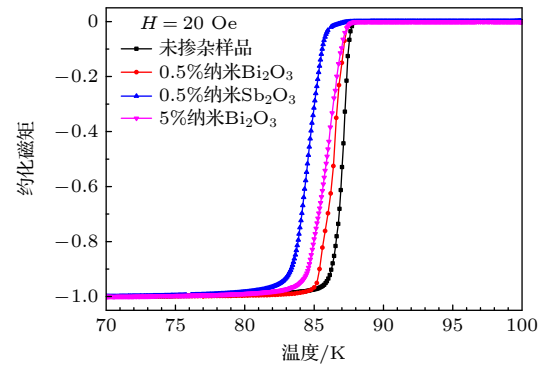
图8 YBCO 样品的  $T_c$  性能Fig. 8.  $T_c$  properties of the YBCO samples.

图9展示了YBCO样品的 $J_c$ 性能. 由图9可见, 质量分数 0.5% 纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的样品不仅呈现出更高的零场  $J_c$  值, 在高磁场下还展现出更显著的第二峰值效应. 该结果证明样品内存在着更强的  $\delta I$  型钉扎中心 (由微观结构中的 YBi-2411 第二相纳米粒子贡献), 同时还存在着更有效的  $\delta T_c$  型钉扎中心 (由超导基体中的低  $T_c$  超导相贡献). 与微米级第二相粒子相比, 细小的纳米粒子与超导相的界面可提供更强的界面钉扎效应, 从而提高  $J_c$  性能. 因此, 综合掺杂物对样品生长和性能的影响, 我们认为对于 YBCO 超导块材来说, 纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种安全且优异的掺杂物, 也有潜力成为提升所有 REBCO 系列超导体性能的通用掺杂物. 对于质量分数 5% 纳米 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的样品, 其  $J_c$  性能显著降低. 因为在该过量掺杂下, 微观结构中 YBi-2411 第二相纳米粒子的分布密度极高且有局部团簇的现象 (如图7所示), 意味着材料内超导相的含

量过低, 这对性能同样是不利的. 此外, 质量分数 0.5% 纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂的样品表现出最低的  $J_c$  性能, 这归因于该样品  $T_c$  性能的降低以及生长区出现的 PMB 现象. 该结果直接证实了 PMB 现象对性能的不利影响, 因此在此类掺杂实验中应调控实验条件以避免该现象的出现.

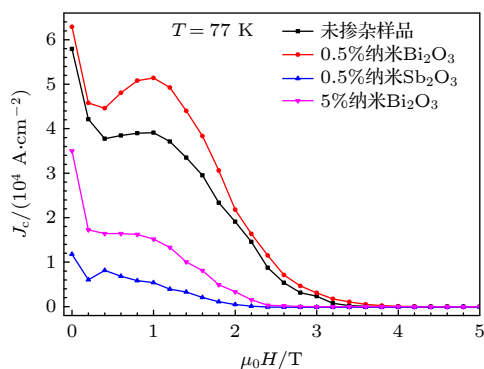


图 9 YBCO 样品的  $J_c$  性能  
Fig. 9.  $J_c$  properties of the YBCO samples.

## 4 结 论

本文进行了纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂的 YBCO 超导块材的制备及性能研究工作. 结果表明: 1) 质量分数 0.5% 的纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂不会影响 YBCO 块材的正常生长, 且样品的悬浮力和  $J_c$  性能均有所提升; 2) 相比之下, 质量分数 0.5% 纳米  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂的样品的生长区明显缩小, 且整个生长区出现 PMB 现象, 同时样品的悬浮力和  $J_c$  性能显著降低; 3) 高掺杂量 (质量分数 5%) 样品的 XRD 结果证实了纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂的样品中出现了 YBi-2411/YNb-2411 相; 4) SEM 结果表明, 质量分数 5% 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂的样品中观察到大量的 YBi-2411 纳米粒子, 其分布密度极高, 表明在 YBCO 体系中原位生成 YBi-2411 纳米粒子非常容易; 5) 综合掺杂物对样品生长和性能的影响, 纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  可视为针对 YBCO 超导块材的一种安全且优异的掺杂物, 也有潜力成为提升所有 REBCO 系列超导体性能的通用掺杂物. 本文结果对进一步提高 YBCO 超导块材的性能有重要意义.

## 参考文献

- [1] Yang W M, Li G Z, Ma J, Chao X X, Li J W 2010 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **20** 2317
- [2] Dias D H N, Sotelo G G, Moysés L A, Telles L G T, Bernstein P, Kenfau D, Aburas M, Chaud X, Noudem J G 2015 *Supercond. Sci. Technol.* **28** 075005
- [3] Sotelo G G, Rodriguez E, Costa F S, Oliveira J G, Santiago J D, Stephan R M 2016 *Supercond. Sci. Technol.* **29** 095016
- [4] Ma J, Yang W M, Wang M, Chen S L, Feng Z L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 227401 (in Chinese) [马俊, 杨万民, 王妙, 陈森林, 冯忠岭 2013 物理学报 **62** 227401]
- [5] Ma J, Chen Z L, Xian T, Wei X G, Yang W M, Chen S L, Li J W 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 077401 (in Chinese) [马俊, 陈章龙, 县涛, 魏学刚, 杨万民, 陈森林, 李佳伟 2018 物理学报 **67** 077401]
- [6] Hari Babu N, Reddy E S, Cardwell D A, Campbell A M, Tarrant C D, Schneider K R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4806
- [7] Hari Babu N, Sudhakar Reddy E, Cardwell D A, Campbell A M 2003 *Supercond. Sci. Technol.* **16** L44
- [8] Nariki S, Mogi A, Tanaka H, Sakai N, Murakami M, Hirabayashi I, Takizawa T 2005 *Physica C* **426** 537
- [9] Hari Babu N, Iida K, Cardwell D A 2006 *Physica C* **445** 353
- [10] Hari Babu N, Iida K, Shi Y, Withnell T D, Cardwell D A 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** S461
- [11] Koblishka-Venevaw A, Mücklich F, Koblishka M R, Hari Babu N, Cardwell D A 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 2582
- [12] Wang M, Yang W M, Zhang X J, Tang Y N, Wang G F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 196102 (in Chinese) [王妙, 杨万民, 张晓菊, 唐艳妮, 王高峰 2012 物理学报 **61** 196102]
- [13] Pathak S K, Hari Babu N, Iida K, Denis T, Matthews L, Strasik M, Cardwell D A 2008 *Mater. Sci. Eng., B* **151** 40
- [14] Pathak S K, Hari Babu N, Shi Y H, Dennis A R, Strasik M, Cardwell D A 2010 *J. Mater. Res.* **25** 1243
- [15] Li J W, Yang W M, Wang M, Yang P T, Ma J 2014 *J. Supercond. Novel Magn.* **27** 2487
- [16] Wang M, Yang W M, Fan J, Li G Z, Zhang X J, Tang Y N, Wang G F 2012 *J. Supercond. Novel Magn.* **25** 867
- [17] Wang M, Yang W M, Wang M Z, Wang X J 2013 *J. Supercond. Novel Magn.* **26** 3221
- [18] Chao X X, Yang W M, Wan F, Guo F X, Li J W, Chen S L 2013 *Physica C* **493** 49
- [19] Wang M, Yang W M, Ma J, Tang Y N, Zhang X J, Wang G F 2012 *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* **42** 346 (in Chinese) [王妙, 杨万民, 马俊, 唐艳妮, 张晓菊, 王高峰 2012 中国科学: 物理学 力学 天文学 **42** 346]
- [20] Li J W, Yang W M, Wang M, Y X Guo, Feng Z L 2015 *J. Supercond. Novel Magn.* **28** 1725
- [21] Kim C J, Kim K B, Park H W, Sung T H, Kuk I H, Hong G W 1996 *Supercond. Sci. Technol.* **9** 76
- [22] Diko P, Krabbes G, Wende C 2001 *Supercond. Sci. Technol.* **14** 486
- [23] Hu A, Xu C, Izumi M, Hirabayashi I, Ichihara M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 192508
- [24] Wang M, Yang W M, Yang P T, Wang X M, Zhang M, Hu C X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 227401 (in Chinese) [王妙, 杨万民, 杨芃焘, 王小梅, 张明, 胡成西 2016 物理学报 **65** 227401]
- [25] Wang M, Wu H C, Yang W M, Yang P T, Wang X M, Hao D P, Dang W J, Zhang M, Hu C X 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 167401 (in Chinese) [王妙, 郭华春, 杨万民, 杨芃焘, 王小梅, 郝大鹏, 党文佳, 张明, 胡成西 2017 物理学报 **66** 167401]
- [26] Li G Z, Chen C 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 237402 (in Chinese) [李国政, 陈超 2020 物理学报 **69** 237402]
- [27] Li G Z, Wang M 2022 *Cryst. Growth Des.* **22** 5148
- [28] Li G Z, Wang M 2021 *J. Cryst. Growth* **570** 126198

[29] Li G Z, Wang M 2022 *Ceram. Int.* **48** 25034[李国政, 王妙 2024 物理学报 **73** 197402][30] Li G Z, Wang M 2022 *Supercond. Sci. Technol.* **35** 015005[32] Chen S Y, Chen I G, Wu M K 2005 *Supercond. Sci. Technol.*[31] Li G Z, Wang M 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 197402 (in Chinese)**18** 916

# Nanosize $\text{Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{Sb}_2\text{O}_3$ doping effects on the growth and properties of Y-Ba-Cu-O bulk superconductors\*

LI Guozheng<sup>1)†</sup> WANG Miao<sup>2)</sup>

1) (College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

2) (School of Science, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China)

( Received 12 March 2026; revised manuscript received 12 April 2026 )

## Abstract

Chemical doping is an important method to introduce new flux pinning centers in high-temperature superconductors.  $\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{CuMO}_y$  (REM-2411, where RE is a rare-earth element, and  $M = \text{Nb, W, Sb and Bi}$  etc.) phase has been widely investigated in recent years because of its chemical stability and spontaneous formation of REM-2411 nanoparticles in the RE-Ba-Cu-O (REBCO) superconducting matrix. Using metallic oxide doping to in-situ form REM-2411 in REBCO is a more simple and efficient method. In this article, the effects of nanosize  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  doping on the growth and properties of Y-Ba-Cu-O (YBCO) bulk superconductors are investigated using the 011-type infiltration growth technique. The compositions of  $\text{Y}_2\text{O}_3 + 1.15\text{BaCuO}_2 + 0.1\text{CuO}$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3 + 10\text{BaCuO}_2 + 6\text{CuO}$  are used as solid source and liquid source respectively. The nanopowders are doped in the solid source pellet. It is found that the normal growth of YBCO bulk is not affected by the weight percent of 0.5% nano- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , and the sample exhibits enhanced levitation force property and higher  $J_c$  property. The size of the introduced YBi-2411 nanoparticles is mainly below 100 nm. While for the weight percent of 0.5% nano- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , the sample exhibits a much smaller growth region containing periodic macrosegregated bands, and both the levitation force and  $J_c$  are significantly reduced. X-ray diffraction (XRD) results for samples with a high doping level (weight percent of 5%) confirm the existence of the YBi-2411/YNb-2411 phase in the nanosize  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ -doped sample. Scanning electron microscopy (SEM) results indicate that large amounts of YBi-2411 nanoparticles (approximately 200 nm) with very high density are observed in the weight percent of the 5% nano- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  doped sample, indicating that in situ formation of YBi-2411 nanoparticles in the YBCO regime occurs readily. Taking into account both the doping effect on the growth and superconducting properties, nano- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  can be considered a safe and superior dopant for the YBCO bulk superconductors, and also has the potential to serve as a universal route for enhancing the properties of all the REBCO superconductors. The results of this study are important for further increasing the performance of the YBCO bulk superconductors.

**Keywords:** Y-Ba-Cu-O, infiltration growth, nano- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  doping, nano- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  doping, superconducting property

DOI: 10.7498/aps.75.20260358

CSTR: 32037.14.aps.75.20260358

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51872199).

† Corresponding author. E-mail: [ligz1984@126.com](mailto:ligz1984@126.com)

纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 掺杂对Y-Ba-Cu-O超导块材生长和性能的影响

李国政 王妙

Nanosize  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  doping effects on the growth and properties of Y-Ba-Cu-O bulk superconductors

LI Guozheng WANG Miao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 160706 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260358

CSTR: 32037.14.aps.75.20260358

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260358>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

纳米 $\text{CeO}_2$ 掺杂的YBCO超导块材的制备及其性能

Fabrication and properties of nano- $\text{CeO}_2$  doped Y-Ba-Cu-O bulk superconductors

物理学报. 2024, 73(19): 197402 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240832>

$\text{H}^+$ 离子辐照 $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\delta}$ 超导层中的缺陷演化

Defect evolution in  $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\delta}$  superconducting layer irradiated by  $\text{H}^+$  ions

物理学报. 2022, 71(23): 237401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221612>

$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\delta}$ 超导带材中掺杂相对 $\text{He}^+$ 离子辐照缺陷演化及超导电性的影响

Effect of doping on evolution of  $\text{He}^+$  ion irradiation defects and superconductivity in  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\delta}$  superconducting strips

物理学报. 2024, 73(8): 087401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240124>

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米线的生长及其超导量子干涉器件

Growth of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  nanowires and their superconducting quantum interference devices

物理学报. 2024, 73(4): 047803 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231600>

Cu掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的制备及紫外探测性能

Preparation and ultraviolet detection performance of Cu doped  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  thin films

物理学报. 2023, 72(19): 198503 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230971>

$\text{Sc}_2\text{O}_3$ 掺杂对稀土难熔钇盐阴极热发射性能的影响

Effect of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  doping on thermal emission properties of rare-earth refractory yttrium salt cathode

物理学报. 2025, 74(15): 157901 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250520>