

YBCO 熔融织构准单晶中的进氧和脱氧扩散研究^{*}

张玉龙^{1)†} 姚忻^{1)‡} 张宏³⁾ 金燕苹²⁾

¹⁾上海交通大学物理系, 上海 200030)

²⁾上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

³⁾中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

(2004 年 11 月 26 日收到, 2004 年 12 月 13 日收到修改稿)

采用热重法研究了 YBCO 熔融织构准单晶中氧的化学扩散过程. 与以往的实验不同, 采用固定氧偏压变化温度的方法获得氧浓度梯度. 拟合实验所得重量等温弛豫曲线可知, 在 375—600℃ 温区内, 熔融织构准单晶的氧化学扩散系数比单晶体高出约 50%, 但都约为 $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 激活能为 $\sim 1 \text{ eV}$. 对 YBCO 熔融织构准单晶中的进氧和脱氧研究表明两者具有相同的速率, 证实实验过程中环境氧分压的改变会导致进氧和脱氧过程不一致.

关键词: 高温超导, 氧扩散, 熔融织构, 热重法

PACC: 7470V, 6630

1. 引 言

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 高温超导体的超导性能与氧含量密切相关^[1]. 无论是 YBCO 薄膜或块材, 只有当 $\delta < 0.1$ 时, 其高温超导转变温度 T_c 才可能高于 90K. 因而在制备过程中, 通常包括低温 (400—500℃) 增氧过程, 增氧的时间取决于样品的显微结构如缺陷等. 熔融织构和单晶 YBCO 是备受学者关注的两类超导材料. 熔融织构块材是 YBCO 和 Y_2BaCuO_4 (Y211) 的混合物, 正是由于弥散分布在 YBCO 基体中的 Y211 颗粒成为阻遏磁通线漂移的有效钉扎中心, 使熔融织构 YBCO 的临界电流密度达到 10^5 Acm^{-2} 以上, 也使之成为最具应用潜力的高温超导块体材料.

目前对 YBCO 中氧扩散已有较多研究, 主要的研究方法有同位素、电阻、热重和内耗等^[1-15]. YBCO 中氧扩散系数分为化学扩散系数 \tilde{D} 和同位素扩散系数 D , 并存在以下关系^[16, 17]: $\tilde{D} = DF = D(1 + \partial \ln \gamma / \partial \ln c)$, 其中 F 为热力学因子, γ 和 c 分别为活度系数和浓度. 大多数研究对氧扩散的激活能已取得较为一致的结果, $\sim 1 \text{ eV}$ ^[7, 16]. 然而, 不同学者所

测得的氧扩散系数差异很大, 例如, 在正交相域内, 327℃ 所报道的化学扩散系数相差竟达到 7 个数量级^[7, 16]. 产生差异的部分原因是由于测量时采用的方法和试样 (单晶、多晶、粉体) 的显微结构不同^[18]. 另一方面, 以往对进氧和脱氧过程研究得到了相互矛盾的结论. 有脱氧速率大于进氧的报道^[1, 2], 也在两者的扩散速率相同的观点^[4, 5].

近年来高温超导材料的制备技术得到较大的发展, 已能够获得具有稳定超导性能的各类 YBCO 材料^[19, 20], 如单晶体、熔融织构块材和薄膜等. 由于显微结构对氧扩散性能的强烈影响, 对不同制备方法获得的高温超导材料的氧扩散研究则显得颇为必要. 对了解氧的晶格扩散 (lattice diffusion) 以及缺陷对氧扩散的作用也大有裨益. 另一方面, 对于颇具应用前景的熔融织构块材, 显微结构与其他材料完全不同, 而对其氧扩散行为的研究较少见到报道.

热重法通过监测等温过程中试样重量而得到氧含量与等温时间的关系, 进而得到氧的化学扩散系数. 与常用的电阻法相比, 热重法更为直接可靠, 无需假定重量或电阻与氧含量之间的关系. 以往的实验通常通过转变气氛 (惰性气体 (Ar, N₂, He) 和纯氧) 来获得氧浓度梯度, 从而产生壳层效应 (shell effect) 或表面反应 (surface reaction). 这可能是导致

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 50272038), 博士点科研基金 (批准号 20030248010) 和科技部项目 (批准号 2002AA306261, G1999064606) 资助的课题.

[†] E-mail: ylzhang@sjtu.edu.cn

进氧和脱氧速率不一致的原因。

本文采用固定氧偏压,变化温度获得氧浓度梯度的方法,以热重法测定熔融织构准单晶的氧扩散系数,并研究其进氧和脱氧动力学,讨论显微结构对氧扩散的影响。

2. 实验过程

熔融织构 YBCO (MTG-YBCO) 制备工艺如下:将名义成分为 YBCO + 40mol% Y211 的 Y_2O_3 , $BaCO_3$ 和 CuO 粉未经三次烧结并压制成圆柱体,MTG-SmBCO 准单晶为籽晶,于 1030℃ 保温 4h,迅速冷却至

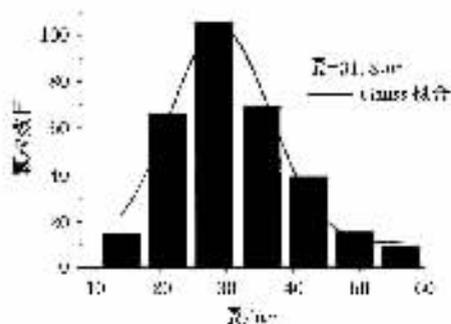


图1 MTG-YBCO 粉末的尺寸分布和 SEM 照片

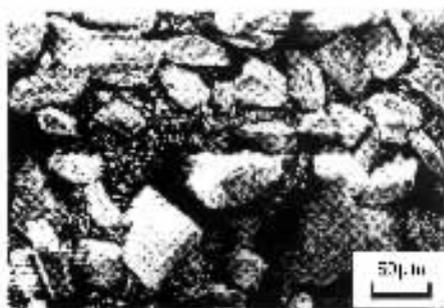
YBCO 中的平衡氧含量为氧偏压和温度的函数。文献中通常改变氧偏压得到氧浓度梯度,进而监测试样的重量或电阻的变化。本实验在 Perkin Elmer TGA7 上进行,每次实验试样约为 10mg。采用高纯氧和高纯氮的混合气体,固定氧偏压为 33kPa。先升温至初始温度保温 2h(进氧和脱氧实验的初始温度分别为 650℃ 和 375℃),使试样中氧分布均匀后,以 $100^\circ C \cdot min^{-1}$ 的速率升/降温至等温温度,记录系统重新达到平衡过程时重量随时间变化的弛豫曲线。氧扩散的等温温度为 375—600℃,均处于正交相域。

3. 理 论

氧原子沿 ab 面的扩散系数比沿 c 轴的扩散系数约高出 6 个数量级^[21],因而可近似认为氧原子的扩散仅沿 ab 面,为二维扩散。设扩散单元(单个颗粒)的半径为 r ,高(沿 c 轴方向)为 H 的圆柱体。沿 r 方向的扩散遵循菲克第二定理,根据边界条件,解如下^[22]:

1015℃,再以 $1^\circ C/h$ 冷却至 940℃,然后炉冷至室温得到 MTG-YBCO 块材。所得 MTG-YBCO 可视为为 ab 面(圆柱体底面)的准单晶片,沿 c 轴(母线)方向堆垛而成,晶片间几乎没有晶界。将试样切割并在流氧中充氧完全(450℃,120h)后,测量交流磁化率曲线得到其超导转变温度 T_c 为 92.5K。

将 MTG-YBCO 块体捣碎,研细,过筛后,得到平均尺寸(d)为 63.6 μm 的粉末。平均尺寸由扫描电镜照片通过截线法测得,粉体颗粒的尺寸分布如图 1。随后将粉体在 500℃ 流氧中保温 50h,使 YBCO 颗粒中氧分布均匀。热重分析中粉体中的单个颗粒可视为扩散过程中的一个扩散单元。



$$\frac{C - C_2}{C_1 - C_2} = \frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\lambda_n^2 \tilde{D}t) J_0(r\lambda_n)}{\lambda_n J_1(R\lambda_n)}, \quad (1)$$

其中 C 为溶度,是扩散距离和时间 t 的函数, J_0 和 J_1 为零级和一级贝塞尔函数。 C_1 和 C_2 为试样的起始氧浓度和环境氧浓度。 λ_n 满足 $J_0(R\lambda_n) = 0$ 。如其他类似研究一样,在此设氧扩散系数与试样中氧含量无关^[9,23]。

将(1)式对扩散时间从 0 至 t 积分,则得到

$$\frac{Q(t)}{Q(\infty)} \equiv \alpha \equiv 1 - \sum_n \frac{4}{\lambda_n^2 R^2} \exp(-\lambda_n^2 \tilde{D}t) \quad (2)$$

其中 $Q(t)$ 为时间 t 内试样重量的变化, $Q(\infty)$ 为扩散无限长时间后试样的重量变化。如果 $C_2 < C_1$,则 $Q < 0$ 表示脱氧过程。

用方程(2)拟合实验曲线,可得到氧扩散系数。实验误差主要来源于三个方面:1)实验数据分散,最小二乘法拟合曲线过程中可使此项误差小于 $\pm 5\%$; 2)Y211 相的成分偏离名义成分,此项误差约为 $\pm 10\%$,将在以下部分讨论;3)粉末实际上由不同尺寸的颗粒组成,假定一种平均尺寸将导致误差。在我们先前对 YBCO 单晶粉体的研究中已估算这种

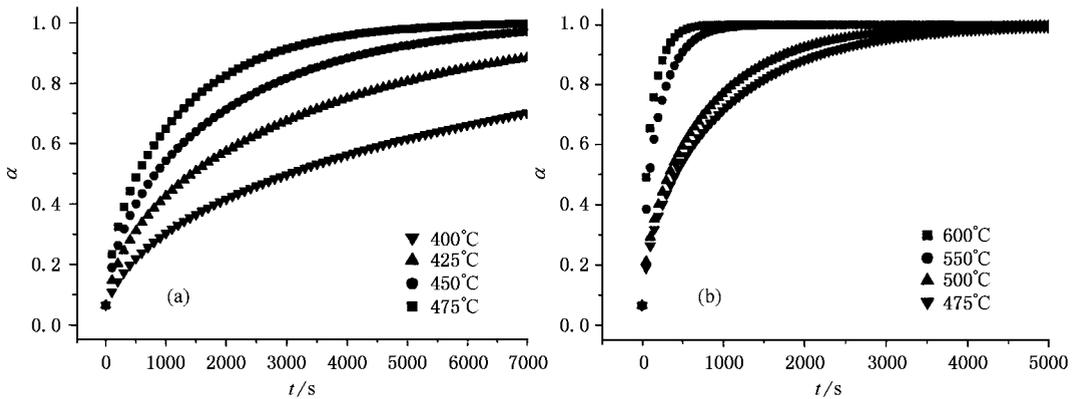


图2 MTG-YBCO 进氧(a)和脱氧(b)实验曲线

误差^[20]. 根据尺寸分布曲线可粗略将粉末视为由尺寸为 20, 30 和 40 μm 三种颗粒组成, 且重量百分比分别为 10%, 50%, 和 40%. 用公式

$$\alpha = \sum \alpha_i = \sum a_i \left(1 - \sum_n \frac{4}{\lambda_n^2 R_i^2} \exp(-\lambda_n^2 \tilde{D} t) \right)$$

拟合实验曲线, 所得结果比方程(2)拟合所得结果约高出 16%, 但对激活能基本无影响.

表1 平衡状态氧含量, 重量变化理论值和不同温度下的氧化学扩散系数

$T/^\circ\text{C}$	δ	重量变化/%		$\tilde{D} (10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s})$	
		进氧	脱氧	进氧	脱氧
650	0.374	-	0.870	-	-
600	0.281	-	0.646	-	122.62 \pm 6.88
550	0.190	-	0.428	-	70.86 \pm 2.79
500	0.111	-	0.238	-	19.27 \pm 0.45
475	0.079	0.715	0.161	12.01 \pm 0.13	15.44 \pm 0.84
450	0.053	0.778	-	7.69 \pm 0.05	-
425	0.034	0.824	-	4.41 \pm 0.03	-
400	0.021	0.855	-	2.08 \pm 0.11	-
375	0.012	0.877	-	-	-

4. 实验结果

实验所得曲线如图 2. 在相对较低的温度保温时, 在保温时间(2h)内重量弛豫难以达到新的平衡, (2)式中的 (α_∞) 不能通过实验决定. 因而在此采用由 Conder 等^[16]建立的空位模型(vacancy model)计算平衡氧含量后再求得理论 (α_∞) 值. 计算所得的平衡状态下的氧含量及扩散过程中的重量变化值如表 1 所示. 文献[20]的实验也表明达到平衡后所测重量变化与理论计算值符合, 进一步证实了该理论

的可靠性.

另外, MTG-YBCO 由 YBCO 和 Y211 相组成, 而 Y211 相不参与扩散过程, 因而 (α_∞) 不能由表 1 所列的重量变化乘试样的总重量得到, 须先得到 Y211 的重量百分比. 然而, 在 MTG-YBCO 试样的制备过程中, 其相组成会偏离名义成分. 图 3 为研细的 MTG-YBCO 粉末过筛前后的 XRD 衍射谱. YBCO 和 Y211 两相的最强峰分别为 103 和 311, 由图可知这两个衍射峰的强度比 $I_{311}(\text{Y211})/I_{103}(\text{Y123})$ 在粉末过筛后变小, 说明 Y211 的相含量减小. 可能是由于 Y211 和基体结合脆弱, 研磨后与基体分离, 细长的棒状 Y211 相过筛时易于损失. 结合 SC-YBCO 的实验结果^[20] 并观察 MTG-YBCO 在 475 $^\circ\text{C}$ 时进氧实验曲线, 可知该曲线已基本达到平衡状态. 设重量变化为理论值 0.715%, 可计算得出 YBCO 相的重量百分比为 82.04%. 按此值可拟合图 2 的 MTG-YBCO 进氧和脱氧曲线, 可得化学扩散系数, 如表 1 所列. 另一种方法则是同时用两个变量 \tilde{D} 和 α_∞ 直接拟合实验曲线. 所得的化学扩散系数与表 1 所示相当, 而由 450, 425 和 400 $^\circ\text{C}$ 实验曲线得到 YBCO 相的重量百分数分别为 81.37%, 80.63% 和 79.39%, 说明前述假设较为可靠.

拟合实验曲线所得 MTG-YBCO 的化学扩散系数如表 1 所示. 与文献[20]采用相同实验方法所得 YBCO 单晶体相比, 相同温度时, MTG-YBCO 的化学扩散系数约高出 50%, 约为 $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. 图 4 所示 Arrhenius 直线则表明 MTG-YBCO 的激活能分别为 $1.01 \pm 0.06 \text{ eV}$, 与 YBCO 单晶体 ($1.04 \pm 0.10 \text{ eV}$) 基本相同^[20].

如图 4 所示, 将 MTG-YBCO 的进氧扩散系数外推至较高温度, 与实验所测的脱氧扩散系数相当.

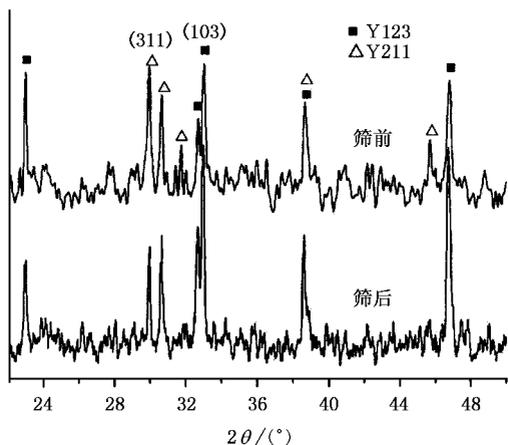


图3 MTG-YBCO 粉末过筛前后的 XRD 衍谱

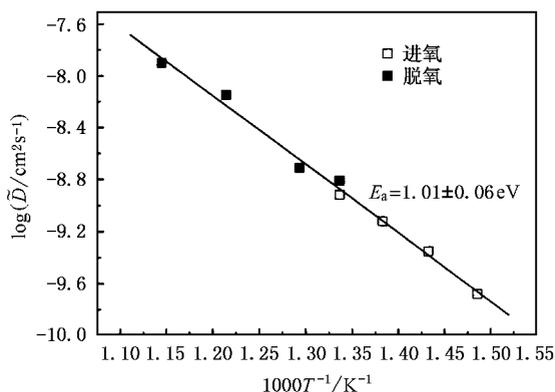


图4 MTG-YBCO 的 Arrhenius 直线

结合对单晶体的研究所得相同结论可知,进氧和脱氧扩散机理相同,文献中所得不同的进氧和脱氧系数是由实验条件引起的。

5. 讨 论

5.1. 进氧和脱氧

一些学者认为 YBCO 中的进氧和脱氧过程是由表面反应或壳层效应控制的^[1,2,8,48]。实验中,气氛在惰性气体(He, Ar 或 N₂)和纯氧之间变换,会形成 δ ~ 0 或 δ ~ 1 的表面层,这些富氧或贫氧的表面能影响所测量的扩散系数。因而在这些实验中,氧的扩散被表面反应或壳层效应所控制。本实验是在氧偏压固定的条件下进行,进氧和脱氧过程中表面层氧含量变化很小,将抑制表面反应或壳层效应的产生,也无需克服由表面层产生的额外的能垒,因此尽

管单晶体和 MTG-YBCO 的显微结构完全不同,它们的吸氧和脱氧过程的速度相同。实验结果也说明我们的实验不由表面反应或壳层效应所控制。文献中报道的不同进氧和脱氧速度是由实验条件产生的,并不能反应扩散的本质。实际上,文献中有关相同的进氧和脱氧系数的两个报道中,其中一个是在固定氧偏压下的电阻测试^[4],另一个是基本与氧偏压无关的固体电化学电池测量^[5]。

5.2. 与文献报道数据的比较

图 5 为文献中所引用较多的化学扩散和同位素扩散系数和温度的关系^[1,4,6,9,11-15,23-26]。所有的数据表明氧扩散的激活能为 ~ 1eV。我们的实验数据 ~ 10⁻¹⁰ cm²/s 位于所报道的数据中部,比其他的重数据高出约一个数量级,这可能是由于表面反应或壳层效应所引起的,因为在他们的实验中所测得的进氧和脱氧数据通常不相等。

与化学扩散系数相比较,文献中所报道的同位素扩散系数则较为一致。如图 5 所示,同位素扩散系数位于一个较窄的区域(约为一个数量级)。由于热力学因子的存在,相同温度下化学扩散系数大于同位素扩散系数。根据晶格气体模型(lattice gas model),热力学因子 ∂lnγ/∂lnc 可表示为 1/δ^[17],在低温和高氧含量时可高达 1000。在我们的实验温区,热力学因子约为 10—100。如图 5,单晶体和 MTG-YBCO 的化学扩散系数约比所报道的同位素扩散系数高出 2 个数量级,并且具有相似的扩散激活能。这说明我们的实验所得数据与同位素方法测得数据相符合,且反应了晶格扩散的本质。

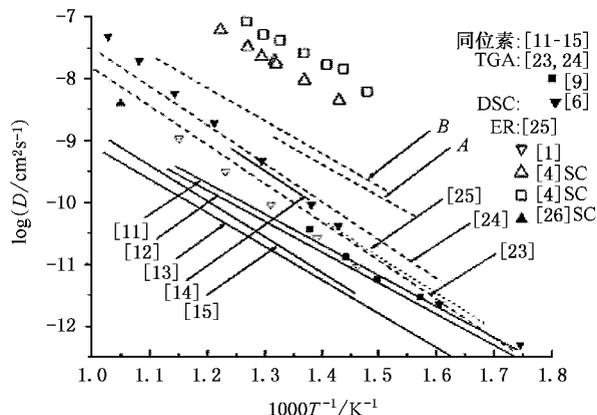


图5 文献中的氧化学扩散和同位素扩散系数和温度的关系(图中 ER 表示电阻法, A(单晶体,文献[20])和 B(本文,MTG-YBCO)为本组实验结果)

5.3. 显微结构的影响

在文献 [18] 对 MTG-YBCO 研究中^[18], 采用电阻法测得在 350—500°C 温区内进氧扩散系数约为 10^{-4} — 10^{-5} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. 与本文数据相比较, 相差高达 5 个数量级. 这说明实验结果强烈依赖于实验方法和试样的显微结构. 文献 [18] 表明, 将试样于 930°C 长时间退火处理后, 电阻的弛豫速率下降, 饱和电阻也下降. 其原因是退火后其显微结构和试样中的缺陷产生了变化, 如位错重排和部分层错消失等. 更为重要的是, 试样中存在马赛克形状的亚结构和微裂纹, 一方面成为氧原子扩散的快速通道, 另一方面也缩短了扩散长度 (diffusion length). 如果将马赛克或两道裂纹之间的区域视为扩散单元, 进氧扩散系数将增至约 10^{-8} — 10^{-9} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ^[18]. 另外, 不同的试验方法也是导致不同扩散系数的原因之一. 热重法所用试样为粉体, 将块材捣碎时, 试样将优先沿微裂纹破碎, 粉体尺寸减小后新的裂纹更难以产生, 因此粉体中的微裂纹数量减少. 热重量实验过程中, 当氧原子进入试样时, 其重量变化就已被记录. 氧原子在粉体颗粒中的再分布对结果影响较小, 而采用电阻法测试时, 氧原子的再分布会使块体材料中的某些通路断开或接通, 从而影响实验结果. 氧原子在试样内的再分布更多地取决于缺陷的分布. 因而由电阻法测得的氧扩散系数为表现的扩散系数, 而不是本征的晶格扩散系数.

我们最近的有关液相外延法 (LPE) 制备的

YBCO 厚膜的氧扩散研究表明^[27]: 在 425—500°C 内, 氧扩散系数为 10^{-10} — 10^{-9} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, 比用常规的气相沉积法制备的薄膜低数个数量级. LPE-YBCO 厚膜在近似热力学平衡条件下生长, 有更好的品质和较少的缺陷.

因此可以得出结论: 尽管 LPE 厚膜、单晶体和 MTG-YBCO 有不同的显微结构, 在 375—500°C 温区内的实验得到了一致的结果, 化学扩散系数约为 10^{-10} — 10^{-9} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, 扩散激活能为 $\sim 1\text{eV}$. 这些数据表征了氧原子在 YBCO 中的晶格中的扩散.

6. 结 论

本文通过热重法研究了 YBCO 熔融结构准单晶氧扩散行为. 实验过程中, 氧偏压固定为 33kPa, 通过温度的变化得到氧浓度梯度并记录等温时的重量弛豫曲线. 拟合实验曲线后得到 375—600°C 温区内的化学扩散系数为 $\sim 10^{-10}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, 激活能为 $\sim 1\text{eV}$. 熔融结构 YBCO 的氧扩散在 YBCO 基体中进行, 扩散速率取决于微裂纹等内部缺陷, 其扩散系数比单晶体约高出 50%. 结合我们以前的实验结果, 可知这些数据反应了氧原子在 YBCO 晶格中的扩散. 通过改进的实验方法发现, 在单晶体和熔融结构准单晶中进氧和脱氧都具有相同的速率, 这也说明文献中一些不同的进氧和脱氧速率的报道是由实验条件导致的.

- [1] Tu K N *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **39** 304
- [2] LaGraff J R and Payne D A 1993 *Phys. Rev. B* **47** 3380
- [3] Erb A, Greb B and Muller-Vogt G 1996 *Physica C* **259** 83
- [4] Kläser M *et al* 1998 *Physica C* **306** 188
- [5] O'Sullivan E J M and Cheng B P 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 1441
- [6] Glowacki B A *et al* 1998 *Supercond. Sci. Technol.* **1** 7
- [7] Routbort J L and Rothman S J 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 5615
- [8] Xie X M, Chen T G and Wu Z L 1989 *Phys. Rev. B* **40** 4549
- [9] Tang T B and Lo W 1991 *Physica C* **174** 463
- [10] Kishio K *et al* 1989 *J. Solid State Chem.* **82** 192
- [11] Rothman S J, Routbort J L and Baker J E 1989 *Phys. Rev. B* **40** 8852
- [12] Sabras J 1990 *J. Less-Common Met.* **164&165** 239
- [13] Tallon J L and Staines M P 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 3998
- [14] Tsukui T 1991 *Physica C* **185-189** 929
- [15] Turrillas X 1989 *J. Less-Common Met.* **151** 229
- [16] Conder K 2001 *Materials Science and Engineering R* **32** 41
- [17] Faupel F and Hehenkamp Th 1993 *Z. Metallkd.* **84** 529
- [18] Zhang H *et al* 2002 *Supercond. Sci. Technol.* **15** 1268
- [19] Sha J J *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1356 (in Chinese) [沙建军等 2000 物理学报 **49** 1356]
- [20] Zhang Y L *et al* 2004 *Physica C* **415** 203
- [21] Tsukui S *et al* 2001 *Physica C* **351** 357
- [22] Crank J, *The mathematics of diffusion* (2nd ed.) Clarendon Oxford 1975 73
- [23] Vazquez-Navarro M D, Kursumovic A and Evetts J E 1999 *Supercond. Sci. Technol.* **12** 1117
- [24] Mozhaev A P *et al* 1992 *Russ. J. Inorg. Chem.* **37** 11117
- [25] Sageev G 1988 *Appl. Phys. A* **45** 179
- [26] Fiory A T *et al* 1988 *Phys. Rev. B* **38** 7129
- [27] Zhang H, Yao X and Zeng X H 2004 *Phys. Stat. Sol. (a)* **201** 2305

The oxygen in- and out-diffusion behavior in melt-textured YBCO measured by thermogravimetry^{*}

Zhang Yu-Long^{1)†} Yao Xin^{1)‡} Zhang Hong³⁾ Jin Yan-Ping²⁾

¹⁾Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

²⁾State Key Laboratory for Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

³⁾Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 26 November 2004 ; revised manuscript received 13 December 2004)

Abstract

The chemical oxygen in- and out-diffusion in melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) is investigated by thermogravimetry. The weight relaxations resulting from the sudden change of temperature at a fixed oxygen partial pressure of 0.33×10^5 Pa are recorded. By fitting the isothermal curves, the chemical diffusion coefficients at 375—600 °C are determined. It is found that the resultant numerical values for melt-textured YBCO are larger than that of crushed single crystal YBCO obtained in our previous study by about 50%, whereas all of them are of the order of $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. The activation energies for both samples are estimated as $\sim 1 \text{ eV}$. It is believed that those values represent the nature of the lattice diffusion. The oxygen diffusion in melt-textured-grown-YBCO is attributed to the YBCO matrix and the micro-cracks are responsible for the huge diffusion coefficients. Moreover, the same kinetics of in- and out-diffusion is confirmed to be intrinsic, and it suggests that the different in- and out-diffusion coefficients measured in other works are controlled by the large concentration gradient and the shell effect.

Keywords : high temperature superconductor, melt-texture, oxygen diffusion, thermogravimetry

PACC : 7470V, 6630

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50272038), the Ministry of Education of China (Grant No. 20030248010) and the Ministry of Science and Technology of China (Grant Nos. 2002AA306261 and G1999064606).

[†]E-mail : ylzhang@sjtu.edu.cn