

# 不同粒径纳米 $Y_2Ba_4CuBiO_y$ 相掺杂对 TSIG 法单畴 YBCO 超导块材性能的影响\*

王妙 杨万民<sup>†</sup> 张晓菊 唐艳妮 王高峰

(陕西师范大学, 物理学与信息技术学院, 西安 710100)

(2011 年 12 月 29 日收到; 2012 年 4 月 9 日收到修改稿)

本文采用顶部籽晶熔渗方法 (TSIG), 研究了不同粒径纳米  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  粒子对单畴 YBCO 超导块材的生长形貌、微观结构及其磁悬浮力的影响. 实验所用纳米  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  粉体的平均粒度分别为 283.0 nm, 170.4 nm 以及 82.5 nm, 每种粉体在 YBCO 超导块材中的含量均为 2 wt%. 研究表明: 在掺杂量为 2 wt% 的情况下,  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  粉体的粒度并不影响样品的宏观形貌, 均可制备出单畴 YBCO 块材; 并且成功地将纳米  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  粒子引入单畴 YBCO 块材中, 且使其均匀分布, 但样品中的  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  粒子均小于其初始粉体的粒度, 分别减小到 270 nm, 150 nm 和 50 nm; 随着  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  粉体初始粒度的减小, 样品的磁悬浮力逐渐增大, 分别为 10 N, 17 N, 22 N. 该结果为进一步研究纳米磁通钉扎中心的引入方法及提高 YBCO 超导块材的性能有重大意义.

**关键词:** YBCO, 熔渗工艺,  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  掺杂, 磁悬浮力

**PACS:** 61.72.Ww, 74.70.-b, 74.72.-h, 74.81.Bd

## 1 引言

自从高温超导体发现以来, YBCO 超导体一直是人们研究的重点和热点. 研究 YBCO 超导块材的目的之一就是利用其在超导态下的迈斯纳效应以及磁通钉扎特性导致的磁悬浮力, 应用于超导磁悬浮轴承、贮能、超导电机及磁悬浮列车等各个领域<sup>[1]</sup>. 所以, 改善超导体性能的方法之一就是提高样品的磁悬浮力<sup>[2]</sup>.

近年来, 顶部籽晶熔渗工艺 (TSIG) 制备的 YBCO 超导块材, 因其超导性能优于传统的熔融织构工艺 (TSMTG) 而被广泛地关注<sup>[3]</sup>, 但是, 由于超导块材当中还存在着固有的晶体缺陷, 例如, 晶界间的弱连接、弱的磁通钉扎能力等, 这些都制约着超导块材性能的进一步提高<sup>[4]</sup>; 另外, 由于顶部籽晶熔渗工艺制备出的超导块

材中  $Y_2BaCuO_5$ (Y211) 粒子的颗粒粒径已经达到 1  $\mu\text{m}$  左右, 基本上达到了 Y211 粉体颗粒的最小尺度, 因此, 要想进一步提高超导块材的临界电流密度  $J_c$ , 就必须在 YBCO 超导体中引入有效的磁通钉扎中心<sup>[5]</sup>. 从理论上讲, 只有当超导块材中引入的第二相粒子的尺寸与 YBCO 的相干长度接近时, 才能起到有效的磁通钉扎作用, 而 YBCO 超导体的相干长度为  $\xi_{ab}(0) = 1.3 \text{ nm}$ ,  $\xi_c(0) = 0.2 \text{ nm}$ <sup>[6]</sup>, 均在纳米量级, 所以只有在超导体中引入纳米量级的非超导粒子<sup>[7]</sup> 作为磁通钉扎中心, 才能够有效地控制超导块材中片层状组织的定向生长, 并且能够最大限度的消除超导块材中的弱连接现象. 实践证明, 在有效地改善材料内部组分以及结构方面所采取的方法中, 掺杂是引入有效磁通钉扎中心<sup>[8]</sup> 的最实用的方法之一, 其中, 把具有双钙钛矿结构的  $Y_2Ba_4CuMO_y$  ( $M = \text{Nb, Zr, W, Ag, Mo, Bi}$  等) 纳米粒子作为第二相粒子引入 YBCO 超导体中, 可以

\* 教育部科学技术研究重大项目 (批准号: 311033)、国家自然科学基金 (批准号: 50872079, 51167016)、国家高技术研究发展计划 (863)(批准号: 2007AA03Z241) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: GK200901017) 资助的课题.

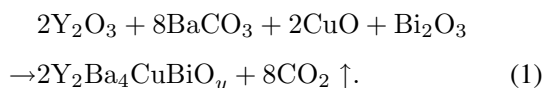
<sup>†</sup> E-mail: yangwm@snnu.edu.cn

非常有效地提高 YBCO 超导体的磁悬浮力和临界电流密度  $J_c$  [9,10].

本实验室采用顶部籽晶熔渗工艺 (TSIG), 成功地在 YBCO 超导块材中引入了第二相纳米粒子  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  (YBi2411), 并且有效地形成磁通钉扎中心, 在此基础上, 研究了不同粒径的纳米 YBi2411 粒子在超导块材中的掺杂; 然后用本实验室自行研制的磁悬浮力三维测试装置 [11-13] 对所制备的样品进行了磁悬浮力的测试, 并且利用环境扫描电镜 (SEM) 对样品的微观结构进行了分析, 在此基础上, 系统地研究了纳米 YBi2411 粉体粒径对超导块材磁悬浮力性能的影响.

## 2 实验

利用固相烧结工艺, 分别制备  $Y_2BaCuO_5$  (Y211),  $YBa_2Cu_3O_\delta$  (Y123),  $BaCuO_2$  (Y011) 及 YBi2411 粉体, 分别将分析纯的  $Y_2O_3$  ( $\geq 99.9\%$ ),  $BaCO_3$  ( $\geq 99.9\%$ ),  $CuO$  ( $\geq 99.9\%$ ) 以及  $Bi_2O_3$  ( $\geq 99.9\%$ ) 等粉末烘干, 分别按照原子摩尔比  $Y : Ba : Cu : Bi = 2 : 1 : 1 : 0, 1 : 2 : 3 : 0, 0 : 1 : 1 : 0$  及  $2 : 4 : 1 : 1$  的化学剂量配比称量, 并将称量好的粉体放置于已清洗好的玛瑙罐中, 然后置于球磨机中以 175 r/min 的转速球磨 3—4 h, 获得混合均匀的预烧粉体后, 将其放入箱式高温炉中分别在  $920^\circ C, 920^\circ C, 910^\circ C$  及  $955^\circ C$  进行保温 24h, 如此, 经过三次烧结四次球磨, 便可得到纯的 Y211 绿色粉体, Y123 黑色粉体, Y011 黑色粉体及 YBi2411 深褐色粉体 [14]. 其中 YBi2411 粉体的反应方程式如下所示:



用 Jade 软件分析其相结构得知, 该样品是双钙钛矿结构的晶体, 空间群为  $Fm3m$ , 得到样品的晶格参数数值为  $8.436 \text{ \AA}$ , 与理论值吻合很好.

将烧制好的 YBi2411 粉体用不同粒径的筛子过滤处理, 得到三种粒径不同的 YBi2411 初始粉体, 利用激光粒度分析仪对其粒径进行测量, 其平均粒径分别为 283.0 nm, 170.4 nm 以及 82.5 nm (分别简记为 S-1, S-2, S-3), 其粒径分布如图 1 所示.

然后把这三种不同粒径的粉体分别和 Y211 粉体按照重量百分比  $YBi2411 : Y211 = 1 : 49$  用球磨机混合均匀后, 分别压制成直径为 20 mm 的三

个圆柱体坯料构成固相 (对应样品分别简记为 S-a, S-b, S-c), 液相部分是由 Y123 和 Y035 (即 Y011 和  $CuO$  按摩尔比例 3 : 2 混合而成) 粉体按照摩尔比例 1:1 混合而成的, 并且在 4 MPa 压强下压制成直径为 20 mm 的圆柱体坯料. 最后, 采用  $Y_2O_3$  粉末压制成厚度约为 2 mm, 直径为 20 mm 的圆柱体坯料, 将以上坯料按轴对称方式叠放 (如图 2(a) 所示) 放置于其底部, 其目的是为了防止液相流失而造成样品的坍塌.

最后将 NdBCO 籽晶放置在样品上表面的正中心位置, 使 NdBCO 晶体的 a-b 面与固相坯料的表面互相平行, 然后在  $Al_2O_3$  垫片上放置 3—4 个 MgO 单晶将其和样品分隔开, MgO 既可防止  $Al_2O_3$  基底对样品的污染, 又能起到减少液相流失的作用.

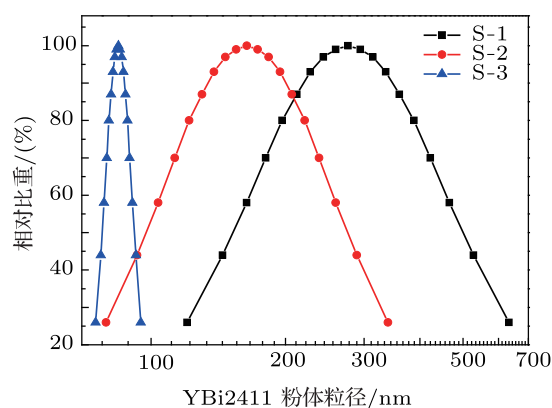


图 1 三种不同粒径的 YBi2411 粉体的粒度分布图

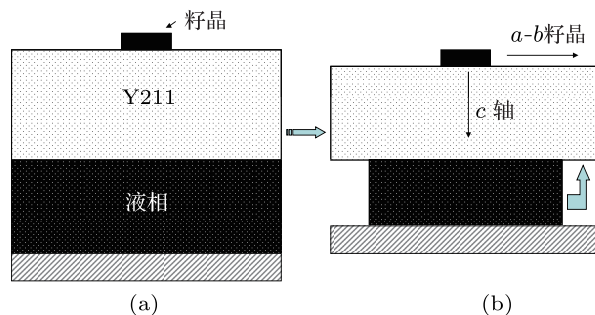


图 2 样品的宏观形貌图 (a) 烧结之前初始形貌; (b) 烧结之后的形貌图

将制备好的 3 组坯料一起置于高温炉内, 将温度升至  $1045^\circ C$  并且保温 2 h, 使液相源充分分解为 Y211 固相和 Y011 液相, 并很好地完成 Y011 相向固相坯料中的渗入, 然后以  $60^\circ C/h$  快速降温至  $1020^\circ C$ , 之后以  $0.3^\circ C/h$  的速率慢降温至  $970^\circ C$ , 最后使样品以  $120^\circ C/h$  的速率冷却至室温, 使其很好地完成籽晶引导渗透生长过程, 其样

品形貌图如图 2(b) 所示.

之后, 将已经烧结好的样品放入渗氧炉中, 以 200 ml/min 的流量通入氧气, 加热到 500 °C, 保温 30 h 后, 以 0.2 °C/h 的速率慢降温至 470 °C, 再以 2 °C/h 的速率降温至 400 °C, 然后随炉冷却至室温, 使其能够很好地完成四方相向正交相的转变, 最终形成单畴的 YBCO 超导块材. 最后用本实验室自行研制的磁悬浮力三维测试装置, 在液氮环境 (77K) 下测量了样品的磁悬浮力, 并且用环境扫描电子显微镜 (SEM) 观察和分析了所制备样品的微观结构.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同粒径的纳米粒子 YBi2411 掺杂对样品表面生长形貌的影响

图 3 是掺杂不同粒径的纳米 YBi2411 粒子样品的宏观形貌图. 由图可知, 所有的样品表面都生长成了完整的单畴形貌, 以籽晶为中心, 都形成了十分明显的十字花纹, 生长为四个对称的单畴扇区, 即满足单畴样品的基本特征<sup>[15]</sup>. 所以, 在此掺杂比例下, 粒径不同的纳米 YBi2411 粒子掺杂对样品表面的生长形貌影响作用并不明显.

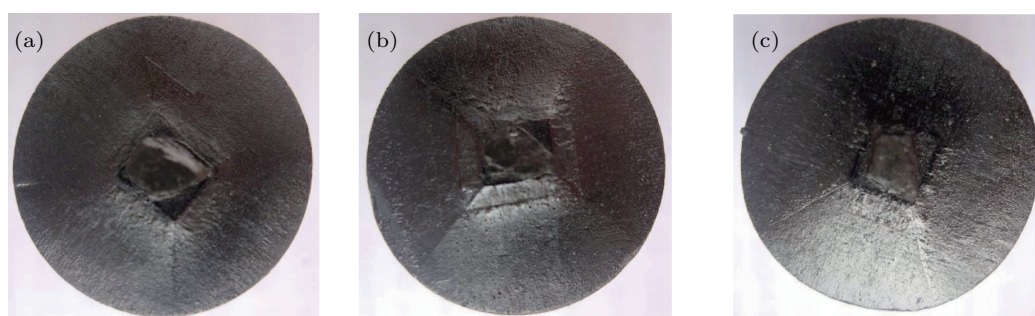


图 3 不同粒径的 YBi2411 纳米粒子掺杂的 YBCO 样品表面形貌图 (a) S-a;(b) S-b;(c) S-c

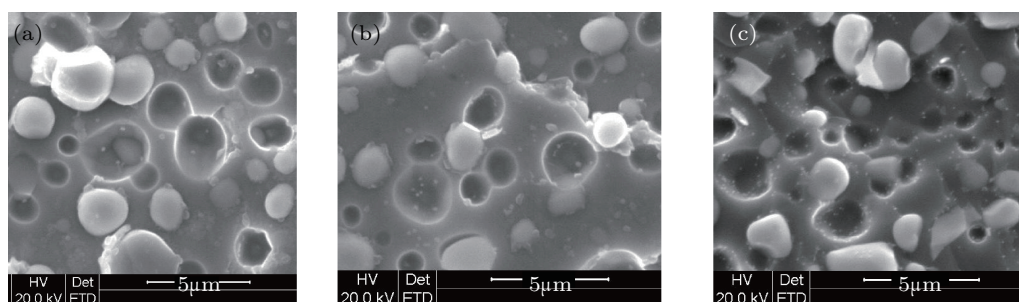


图 4 不同粒径的纳米粒子 YBi2411 掺杂样品的 SEM 图 (a) S-a;(b) S-b;(c) S-c

#### 3.2 不同粒径的纳米粒子 YBi2411 掺杂的微观结构

图 4 为不同粒径的纳米粒子 YBi2411 掺杂样品的扫描电镜 (SEM) 图. 从图中可以十分清楚地看到, 在 YBCO 基体中分布有两种粒子, 其中较大的灰白色粒子为 Y211 相, 它均匀地分布在样品当中, 并且粒子的粒径约为 1.0 μm 到 3.0 μm; 另外一种较小的点状的粒子是 YBi2411 相. 从图中可知, 随着纳米 YBi2411 初始粉体平均粒径的减小, 样品中纳米 YBi2411 相的分布变得越来越均匀, 其密度在逐渐增加, 并且 YBi2411 相的粒径也呈现出减小的

趋势. 图 4(a) 是 S-a 样品, 其中纳米 YBi2411 相的粒径平均在 270 nm 左右; 在 S-b 样品中, 第二相粒子的粒径约为 150 nm, 其密度相比较图 4(a) 有所增大; 在图 4(c) 中, 第二相纳米 YBi2411 粒子的粒径为 50 nm 左右, 并且 YBi2411 粒子分布变得更加均匀. 结合图 1 中 YBi2411 粉体的粒度分布曲线图, 可以看出, YBi2411 粉体掺杂在 YBCO 样品中, 随着样品中熔融态的反应, 该粉体在逐渐地细化. 在图 1 中, S-3 粉体的平均粒径约为 82.5 nm, 而从图 4(c) 中可以看到, 生长后的样品中纳米 YBi2411 粒子的平均粒径约为 50 nm, 即粒径将近减小了一半, 因此, 相对于 Y211 粒子而言, 该粒子在 YBCO

基体中能很好地起到磁通钉扎的作用,使样品的超导性能得到进一步的提高,这与文献 [16] 的结果一致.在纳米 YBi2411 粒子的粒径逐渐减小的同时,样品中的 Y211 粒子的含量也在逐渐地减小, YBi2411 粒子的含量在逐渐地增加,并且趋于均匀化分布.所以,样品中的 YBi2411 粒子与 Y123 超导相形成的 YBi2411/Y123 界面面积也在增加,从而使样品中的磁通钉扎能力逐渐增强.

### 3.3 不同粒径的纳米 YBi2411 粒子掺杂的磁悬浮力

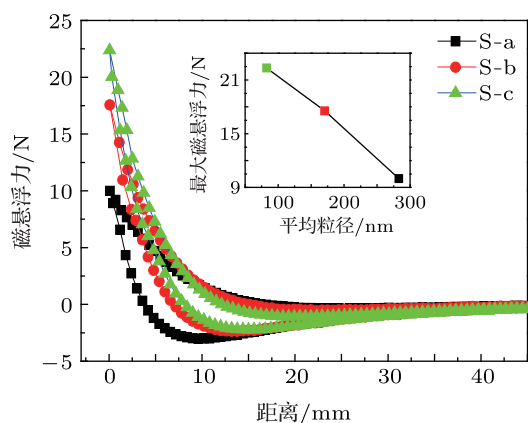


图5 不同粒径的纳米 YBi2411 粒子掺杂样品的磁悬浮力图

图5为不同粒径的纳米 YBi2411 粒子掺杂样品在 77 K 零冷场条件下与永磁体之间的磁悬浮力曲线图,其中内插图是不同掺杂样品与其所对应的

最大磁悬浮力之间的关系图.由图可知,随着掺杂粉体 YBi2411 粒子粒径的减小,样品的磁悬浮力呈现出增大的趋势.掺杂有 S-1 粉体的样品 S-a,其磁悬浮力约为 10 N;样品 S-b 中掺杂的 YBi2411 粉体较 S-1 粉体进一步细化,所制备样品的磁悬浮力得到增大,达到 17 N 左右,即样品的性能也得到进一步的提升;掺杂有 S-3 粉体的样品 S-c 其磁悬浮力达到最大值,约为 22 N.由此可见,不同粒径的纳米 YBi2411 粉体掺杂所制备样品的磁悬浮力也不同,随着掺杂粉体粒径的减小,样品的磁悬浮力逐渐增大;随着掺杂粉体粒径的增大,样品的磁悬浮力逐渐减小.

## 4 结论

本文成功地制备出了不同粒径的 YBi2411 粉体掺杂的单畴 YBCO 超导块材,实验结果表明:在掺杂比例为 2 wt% 时,样品的表面生长形貌与 YBi2411 粉体的粒径大小没有明显的关系,所有的样品均能表现出典型的单畴形貌;从样品的微观结构分析表明了,随着掺杂粉体粒径的减小,所制备样品中 YBi2411 纳米相的密度分布呈现出均匀分布的趋势,并且粒子的粒径也在逐渐地细化减小,形成更小的粒子,样品中的 YBi2411 纳米相比未掺杂之前的粉体的粒径小了一倍左右,这就能够使样品中的磁通钉中心进一步增强,大大提高了样品的超导性能.

- [1] Yang W M, Zhou L, Feng Y, Zhang P X, Wu M Z, Gawalek W, Gornert P 1998 *Physica C* **305** 274
- [2] Xu C, Hu A, Ichihara M, Sakai N, Izumi M, Hirabayashi I 2007 *Physica C* **463-465** 370
- [3] Iida K, Hari Babu N, Withnell T D, Shi Y, Haindl S, Weber H W, Cardwell D A 2006 *Physica C* **445-448** 281
- [4] Hari Babu N, Liu C, Iida K, Cardwell D A 2006 *Journal of Physics Conference Series* **43** 380
- [5] Youngha K, Kwangsoo N, Han Y H 2010 *Cryogenics* **2275**
- [6] Tang Y L 2009 *MS Thesis* (Xi'an: Shaanxi Normal University) (in Chinese) [唐耀龙 2009 硕士学位论文 (西安: 陕西师范大学)]
- [7] Koblishchka-Veneva A, Koblishchka M R, Hari Babu N 2006 *Physica C* **445-448** 381
- [8] Leblond H C, Monot L I, Desgardin G 2000 *Physica C* **340** 307
- [9] Shi Y, Hari Babu N, Iida K, Dennis A R, Cardwell D A 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 075025
- [10] Hari Babu N, Shi Y H, Pathak S K, Dennis A R, Cardwell D A 2011 *Physica C* **471** 178
- [11] Yang W M, Chao X X, Shu Z B 2005 *Journal of Low Temperature Physics* **27** 949 (in Chinese) [杨万民, 钞曦旭, 舒志兵 2005 低温物理学报 **27** 949]
- [12] Yang W M, Feng Y, Zhou L, Zhang P X 1999 *Physica C* **319** 168
- [13] Yang W M, Chao X X, Shu Z B, Zhu S B, Bian X B, Liu P 2006 *Physica C* **347-52** 448
- [14] Feng J Q, Zhou L, Lu Y F, Xu X Y, Chen S K, Zhang C P 2006 *Material & Heat Treatment* **35-14** 24 (in Chinese) [冯建情, 周廉, 卢亚锋, 徐小燕, 陈绍楷, 张翠萍 2006 材料热处理 **35-14** 24]
- [15] Hu A, Sakai N, Ogasawara K, Murakami M 2002 *Physica C* **366** 163
- [16] Xu C, Hu A, Sakai N, Izumi M, Hirabayashi I 2005 *Supercond. Sci. Technol.* **18** 1088

# The effects of different particle size $Y_2Ba_4CuBiO_y$ nanoparticles doped on the properties of single domain YBCO bulk superconductors by TSIG process\*

Wang Miao Yang Wan-Min<sup>†</sup> Zhang Xiao-Ju Tang Yan-Ni Wang Gao-Feng

1) (Shaanxi Normal University, College of Physics and Information Technology, Xi'an 710100, China )

(Received 29 December 2011; revised manuscript received 9 April 2012)

## Abstract

Single domain YBCO bulk superconductors are fabricated by the top-seeded infiltration and growth process(TSIG). The effects of different particle size  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  nanoparticles doped on the growth morphology, microstructure and levitation force of single domain YBCO bulk superconductors are investigated. The mean diameters of the initial  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  nanoparticles respectively are 283 nm, 170.4 nm and 82.5 nm, and the amount of  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  added to  $Y_2BaCuO_5$  is 2 wt%. The results show that the single domain YBCO bulk superconductors can be fabricated, and the surface of the sample has significant cross pattern and four single domain sectors become smooth and flat. The second phase  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  nanoparticles are well-distributed into the single domain YBCO bulk samples, and the particles sizes of  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  nanoparticles in the YBCO bulk sample are respectively 270 nm, 150 nm and 50 nm, smaller than that the initial powder. The magnetic levitation forces of the samples increase gradually with the decrease of initial powders of  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  nanoparticles, which are respectively 10 N, 17 N and 22 N. The results are very important for further studying the method of flux pinning of nanoparticles and improving the properties of YBCO bulk superconductors.

**Keywords:** YBCO, infiltration and growth process,  $Y_2Ba_4CuBiO_y$  doped, levitation force

**PACS:** 61.72.Ww, 74.70.-b, 74.72.-h, 74.81.Bd

\* Project supported by the Key grant Project of Chinese Ministry of Education (Grant No. 311033), the National Natural Science Foundation in China (Grant Nos. 50872079, 51167016), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA03Z241), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. GK200901017).

<sup>†</sup> E-mail: yangwm@snnu.edu.cn