

Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂对新固相源顶部籽晶熔渗生长法制备单畴GdBCO超导块材超导性能的影响

郭莉萍 杨万民 郭玉霞 陈丽平 李强

Effect of Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on the properties of single domain GdBCO bulk superconductors fabricated by a new modified top-seeding infiltration and growth process

Guo Li-Ping Yang Wan-Min Guo Yu-Xia Chen Li-Ping Li Qiang

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 077401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.077401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

晶粒细化对MgB<sub>2</sub>超导临界电流密度的作用

Grain refinement influence on the critical current density of the MgB<sub>2</sub> superconductor sample

物理学报.2014, 63(6): 067401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067401>

不同荷电态替位缺陷S<sub>p</sub>对磷酸二氢钾激光损伤的影响

S substituting for P point defect-induced laser damage in KDP crystals

物理学报.2011, 60(9): 097401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.097401>

单畴GdBCO超导块材制备方法的改进及超导特性研究

Fabrication method improvement and superconducting property investigation of single domain GdBCO bulk superconductors

物理学报.2011, 60(4): 047401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.047401>

用一种新的装配方式制备单畴GdBCO超导块材

Fabrication of single-domain GdBCO bulk superconductors using a novel configuration

物理学报.2011, 60(3): 037401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.037401>

# Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂对新固相源顶部籽晶熔渗生长法制备单畴GdBCO超导块材超导性能的影响\*

郭莉萍 杨万民<sup>†</sup> 郭玉霞 陈丽平 李强

(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2014年11月30日收到; 2014年12月24日收到修改稿)

本文通过在新固相源中添加Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的方法, 采用顶部籽晶熔渗生长工艺(TSIG)制备出组分为(1-x)(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1.2BaCuO<sub>2</sub>)+x Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、直径为20 mm的单畴GdBCO超导块材(其中x=0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.14, 0.18, 0.30, 0.50 wt%), 并研究了Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量x对样品的表面生长形貌、微观结构、临界温度T<sub>c</sub>、磁悬浮力以及俘获磁通密度的影响。研究结果表明, 当Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量x在0—0.50 wt%的范围内时, 均可制备出单畴性良好的样品, 且Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂对样品中Gd211粒子的分布和粒径没有明显的影响。在Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量x从0增加到0.50 wt%的过程中, 样品的临界温度T<sub>c</sub>呈现下降的趋势, 从x=0时的92.5 K下降到x=0.50 wt%时的86.5 K, 这是由于Ni<sup>3+</sup>替代GdBCO晶体中Cu<sup>2+</sup>所致; 样品磁悬浮力和俘获磁通密度均呈现先增大后减小的变化规律, x=0.14 wt%时, 磁悬浮力达到最大值34.2 N, x=0.10 wt%时, 俘获磁通密度达到最大值0.354 T。样品磁悬浮力和俘获磁通密度的变化规律与Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量x有密切关系, 只有当掺杂量x合适时, Ni<sup>3+</sup>对Cu<sup>2+</sup>的替代既不会造成T<sub>c</sub>的明显下降, 但又能产生适量的Ni<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>晶格畸变, 从而达到提高样品磁通钉扎能力和超导性能的效果。

**关键词:** 单畴GdBCO超导块材, 顶部籽晶熔渗生长, 新固相源, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂

**PACS:** 74.62.Dh, 74.72.-h, 74.25.Ha, 74.62.-c

**DOI:** 10.7498/aps.64.077401

## 1 引言

高温超导体自发现以来, 一直是人们研究的重点和热点, 受到全世界的普遍关注。钇系超导体以其较高的临界温度、较大的无阻载流能力和较强的俘获磁通能力, 在超导磁悬浮列车、强磁场永久磁体、超导电机、超导储能飞轮<sup>[1,2]</sup>等方面具有很大的潜力。为了使超导块材尽早投入实际应用, 需要简化制备技术, 同时提高超导性能。

在超导块材制备技术方面, 顶部籽晶熔渗生长工艺(TSIG)能够有效地解决样品容易发生变形、严重收缩、液相流失等问题, 但经过改进的

TSIG法<sup>[3]</sup>仍需制备两种先驱粉体-Gd<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>(Gd211), BaCuO<sub>2</sub>, 而每种粉体的制备耗时约一周, 是一种相对复杂的样品生长工艺。为了使实验步骤更加简单, 本实验室在此基础上进行了进一步改进, 发明了一种新固相源顶部籽晶熔渗生长工艺(新TSIG法)<sup>[4]</sup>。该新工艺仅需制备BaCuO<sub>2</sub>一种先驱粉体, 用Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和BaCuO<sub>2</sub>的混合粉体代替Gd211固相源, 用Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCuO<sub>2</sub>和CuO的混合粉体组成液相源, 这样可以简化实验步骤、缩短制备周期、提高工作效率, 降低制备单畴GdBCO超导块材的成本。

超导块材由于自身的磁通钉扎能力较弱<sup>[5]</sup>, 使其在性能方面的提高受到了限制。因此, 要进一

\* 国家自然科学基金(批准号: 51342001, 50872079, 51167016)、教育部科学技术研究重大项目(批准号: 311033)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20120202110003)、陕西省重点科技创新团队项目(批准号: 2014KTC-18)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: GK201101001, GK201305014)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: yangwm@snnu.edu.cn

步提高超导块材的临界电流密度、磁悬浮力、俘获磁通密度等性能,就必须在超导块材中引入有效的磁通钉扎中心<sup>[6]</sup>. 在引入磁通钉扎中心方面,常用的方法主要包括通过掺杂直接引入 $\text{RE}_2\text{BaCuO}_y$ ( $\text{RE211}$ ,  $\text{RE}$ 为稀土元素,如 $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Y}$ 等)<sup>[7]</sup>或 $\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{CuMO}_y$ ( $\text{REM2411}$ ,  $\text{M}=\text{Nb}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Ag}$ 等)<sup>[8]</sup>相等非超导相粒子、通过金属氧化物<sup>[9]</sup>掺杂引入非超导相、通过元素替代<sup>[10]</sup>引入晶格缺陷等.

在元素替代中,  $\text{Cu}$ 位的替代相对复杂,容易导致 $T_c$ 降低<sup>[11]</sup>,但是 $T_c$ 降低的程度与替代元素的掺杂量密切相关. Shlyk等人<sup>[12]</sup>通过熔化生长法,分别制备出了尺寸为 $26\text{ mm} \times 26\text{ mm}$ 的掺杂 $\text{Li}$ 和 $\text{Ni}$ 的 $\text{YBCO}$ 超导块材,并测量了其俘获磁通密度,结果发现,适量的 $\text{Li}$ 和 $\text{Ni}$ 掺杂均能有效提高 $\text{YBCO}$ 超导块材的俘获磁通密度.这表明,选择合适的元素及掺杂量,通过 $\text{Cu}$ 位元素替代的方法,可在 $\text{REBCO}$ 超导体中引起局域晶格畸变缺陷,这些缺陷可以作为磁通钉扎中心,提高样品磁通钉扎能力,从而达到提高样品超导性能的效果.本文采用新固相源( $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{BaCuO}_2 = 1 : 1.2$ )顶部籽晶熔渗生长工艺(新TSIG法),成功制备出了掺杂不同比例 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 的单畴 $\text{GdBCO}$ 超导块材,并且研究了 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量 $x$ 对样品生长形貌、微观结构、临界温度 $T_c$ 、磁悬浮力以及俘获磁通密度的影响.

## 2 实验内容

用传统的固相烧结工艺,通过多次高温烧结与球磨的方法制备单相 $\text{BaCuO}_2$ 粉体.具体步骤如下:先将分析纯的 $\text{BaCO}_3$ ( $\geq 99.0\%$ )及 $\text{CuO}$ ( $\geq 99.0\%$ )初始粉末按原子摩尔比 $\text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 1$ 进行称量,将称量好的粉体放入玛瑙罐中并加入适量分析纯的无水乙醇,经球磨机球磨5—6 h(转速为120 r/min)后将其烘干,手工研磨获得混合均匀的预烧粉体,将预烧粉体放入高温箱式炉内在 $910^\circ\text{C}$ 下烧结24 h后再次球磨、烧结.如此,经三次烧结四次球磨,就可获得单相 $\text{BaCuO}_2$ 黑色粉体.

将组分为 $(1-x)(\text{Gd}_2\text{O}_3 + 1.2\text{BaCuO}_2) + x\text{Ni}_2\text{O}_3$ (其中 $x = 0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.14, 0.18, 0.30, 0.50$  wt%) 的粉体用球磨机混合均匀后作为固相,压制

成直径为20 mm的圆柱形坯料液相部分由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$ 和 $\text{CuO}$ 粉体按摩尔比 $1 : 10 : 6$ 均匀混合而成,压制为直径为30 mm的圆柱形坯料<sup>[3]</sup>,这样能保证在热处理过程中固相块始终在液相块的上面,避免出现倾斜或坍塌的现象.为了防止液相流失而造成样品变形,还需用 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 粉体压制为直径为30 mm的圆柱形坯料作为支撑块.将以上先驱块按轴对称方式叠放(如图1所示):先在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基片上放置适量的 $\text{MgO}$ 单晶将其与样品隔开( $\text{MgO}$ 单晶既可防止 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基片对样品的污染,又能起到减少液相流失的作用),然后在 $\text{MgO}$ 单晶的上表面从下至上依次放置支撑块、液相先驱块、固相先驱块,最后将自制的 $\text{NdBCO}$ 籽晶放置在固相先驱块的上表面正中心处,并使 $\text{NdBCO}$ 晶体的ab面与固相先驱块表面平行.

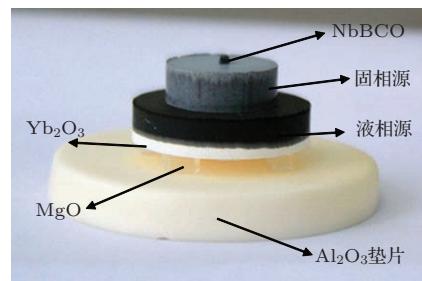


图1 (网刊彩色) 晶体生长前样品的初始坯块装配图

将装备好的坯料置于高温炉内,先以 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率将样品加热到 $910^\circ\text{C}$ 并保温10 h,其目的是最大限度地排出样品中的残留气体;再以 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率加热到 $1065^\circ\text{C}$ 保温2 h,使液相源块充分分解;然后以 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温到 $1045^\circ\text{C}$ ,之后以 $0.3^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率慢降温至 $1025^\circ\text{C}$ ;最后以 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率冷却至室温(热处理程序如图2所示),使其很好的完成在籽晶引导下的单畴 $\text{GdBCO}$ 超导块材生长过程.

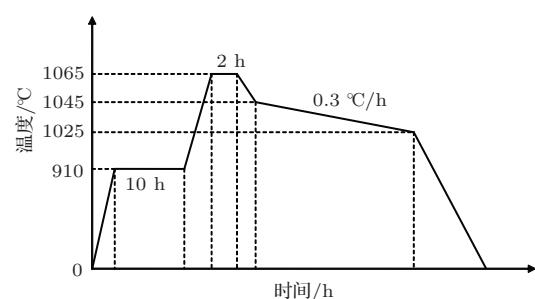


图2 单畴 $\text{GdBCO}$ 超导块材的热处理程序示意图

将制备的样品放入渗氧炉中, 在流通氧气气氛中, 450—350 °C的温区内慢冷 200 h, 完成从非超导的四方相向具有超导性的正交相转变, 最终形成单畴GdBCO超导体<sup>[13]</sup>. 最后, 用本实验室自行研制的三维磁场测试装置<sup>[14–16]</sup>在液氮环境下(77 K)测量了样品的磁悬浮力、俘获磁通密度, 用扫描电镜观察并分析了样品的微观结构, 用振动样品磁强计(VSM)测量了样品的临界温度 $T_c$ .

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量 $x$ 对样品表面生长形貌的影响

图3是具有不同 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量GdBCO超导样品的宏观形貌图. 由图可观察到, 所有样品均以籽

晶为中心生成了四个对称的扇区, 在样品表面形成了明显的十字线, 具有典型的单畴样品特征<sup>[17]</sup>; 这表明, 当 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 的掺杂量  $x$  在 0—0.50 wt% 的范围内时,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 的掺杂对样品表面的生长形貌并无明显影响.

#### 3.2 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量 $x$ 对样品微观形貌的影响

图4为具有不同 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量GdBCO样品的扫描电镜(SEM)图. 由图可看到, 在 0—0.50 wt% 的掺杂范围内, 所有样品中的Gd211粒子基本都呈均匀分布状态, 且粒子粒径基本一致, 没有明显的变化, 这与文献[18]中NiFe合金的添加有相似现象, 表明 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 的掺杂对Gd211 粒子没有明显的影响.



图3 不同 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量GdBCO超导样品的宏观形貌图 (a)  $x = 0$  wt%; (b)  $x = 0.02$  wt%; (c)  $x = 0.06$  wt%; (d)  $x = 0.10$  wt%; (e)  $x = 0.14$  wt%; (f)  $x = 0.18$  wt%; (g)  $x = 0.30$  wt%; (h)  $x = 0.50$  wt%

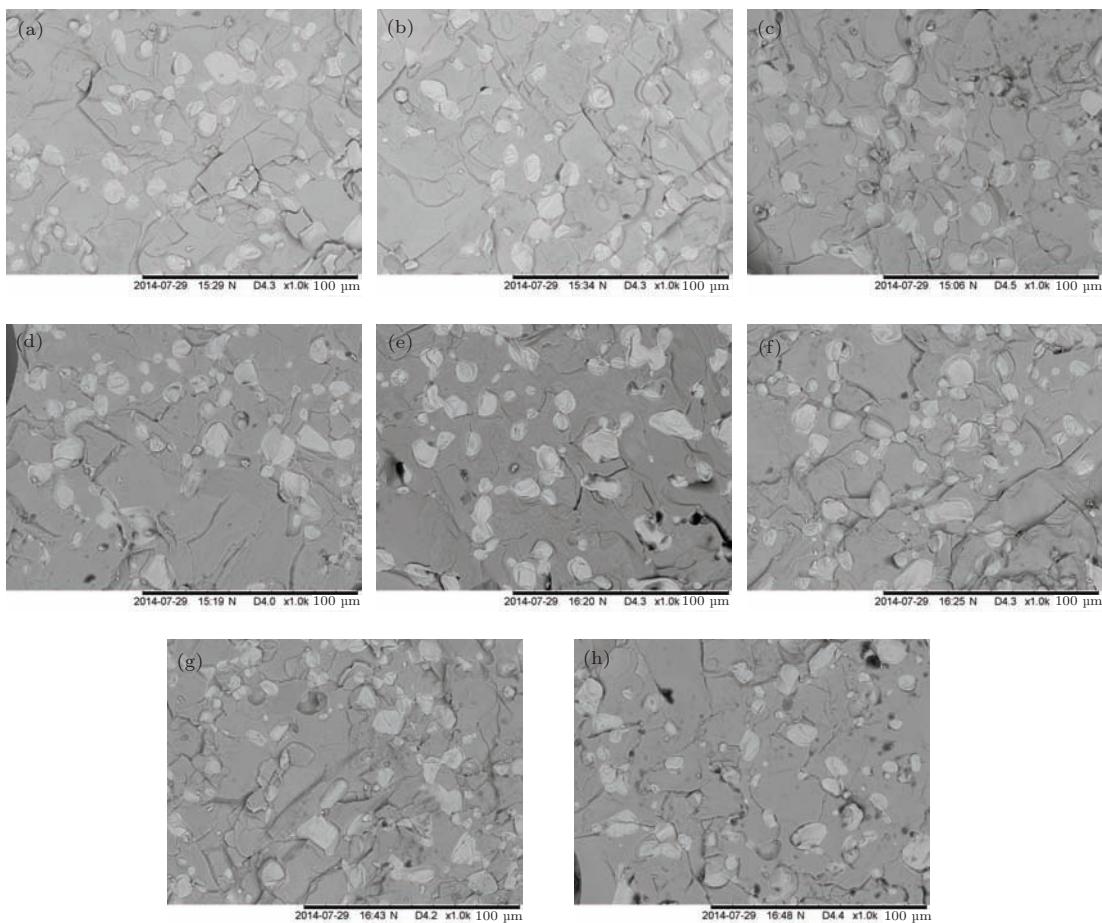


图4 不同 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量GdBCO样品的扫描电镜(SEM)图 (a)  $x = 0 \text{ wt\%}$ ; (b)  $x = 0.02 \text{ wt\%}$ ; (c)  $x = 0.06 \text{ wt\%}$ ; (d)  $x = 0.10 \text{ wt\%}$ ; (e)  $x = 0.14 \text{ wt\%}$ ; (f)  $x = 0.18 \text{ wt\%}$ ; (g)  $x = 0.30 \text{ wt\%}$ ; (h)  $x = 0.50 \text{ wt\%}$

### 3.3 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量 $x$ 对样品临界温度 $T_c$ 的影响

图5为具有不同 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量GdBCO样品的约化磁矩随温度的变化曲线。由图可知,当 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 的掺杂量 $x$ 在0—0.50 wt%的范围内时,随着掺杂量 $x$ 的增加,临界温度 $T_c$ 逐渐下降,从未掺杂的92.5 K下降到掺杂量为0.50 wt%时的86.5 K,与文

献[19]中Ni掺杂YBCO的变化趋势一致。这是因为Ni的离子半径为0.081 nm,接近于Cu的离子半径(0.087 nm),因此 $\text{Ni}^{3+}$ 的掺杂可替代GdBCO晶体中的 $\text{Cu}^{2+}$ 位,但并非简单占据 $\text{Cu}(2)$ 位或 $\text{Cu}(1)$ 位,而是随替代含量的变化发生占位的转移[20],但无论 $\text{Ni}^{3+}$ 是替代 $\text{Cu}(1)$ 位还是 $\text{Cu}(2)$ 位,都会引起 $T_c$ 的下降,从而引起样品性能的下降。但 $\text{Ni}^{3+}$ 替代 $\text{Cu}^{2+}$ 同时会引起GdBCO晶体的晶格畸变,这样形成畸变缺陷可以作为磁通钉扎中心,提高样品的性能。

### 3.4 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量 $x$ 对样品磁悬浮力的影响

图6是具有不同 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量GdBCO样品在77 K、零场冷却条件下的磁悬浮力测试曲线,其中的内插图是样品最大磁悬浮力与 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量 $x$ 的关系图。由图6可知,随着掺杂量的不断增加,样品的磁悬浮力呈现先增大后减小的趋势,当 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 的掺杂量 $x$ 从0增加到0.14 wt%时,样品的

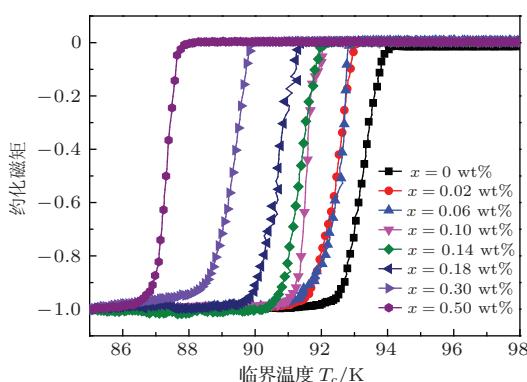


图5 (网刊彩色) 不同 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量GdBCO样品的约化磁矩随温度的变化曲线

磁悬浮力从 29.5 N 增加到 34.2 N; 之后, 在掺杂量  $x$  从 0.14 wt% 增加到 0.50 wt% 的过程中, 样品的磁悬浮力则从 34.2 N 下降到 23.4 N; 当  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  掺杂量  $x = 0.14$  wt% 时, 样品磁悬浮力达到最大值 34.2 N.

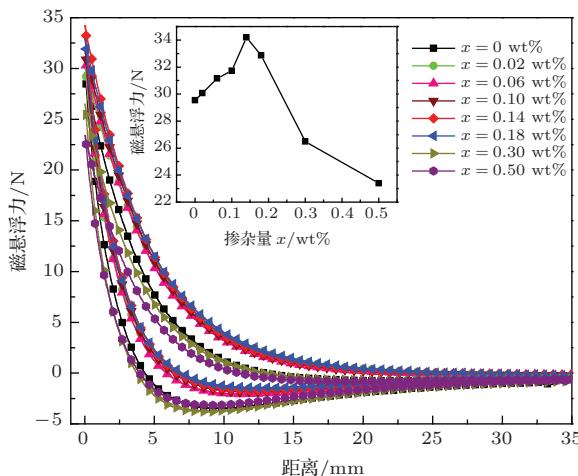


图 6 (网刊彩色) 不同  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  掺杂量 GdBCO 样品的磁悬浮力测试曲线图

### 3.5 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 掺杂量 $x$ 对样品俘获磁通密度分布的影响

通过对不同  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  掺杂量 GdBCO 样品在液氮温度下、永磁体充磁后, 测量了其俘获磁通密度分布。结果表明, 所有样品的俘获磁通密度分布都只有一个对称的单峰, 表明样品具有良好的磁单畴性; 图 7 是其中  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  掺杂量  $x = 0, 0.10, 0.50$  wt% 的 GdBCO 样品表面的俘获磁通密度分布图。用于充磁的圆柱型钕铁硼永磁体的直径为 40 mm、表面磁场为 0.5T。充磁过程如下: 把置于两块永久磁体之间的单畴 GdBCO 超导块材, 用液氮冷却 10 min 达到超导状态后, 去掉永久磁体, 用霍尔探头测量样品上表面的俘获磁通密度分布(霍尔探头的扫描范围为  $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ , 霍尔探头与样品上表面的高度约为 1 mm)。图 8 是不同  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  掺杂量 GdBCO 样品的最大俘获磁通密度变化曲线图。由图 8 可知, 当  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  的掺杂量  $x$  从 0 增加到 0.10 wt% 时, 样品的最大俘获磁通密度从 0.303 T 增加到 0.354 T; 之后, 随着掺杂量  $x$  从 0.10 wt% 增加到 0.50 wt% 的过程中, 样品的最大俘获磁通密度则从 0.354 T 下降到 0.286 T; 当  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  掺杂量  $x = 0.10$  wt% 时, 样品最大俘获磁通密度达到最大值 0.354 T。

由图 6、图 8 可知,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  掺杂量  $x$  在 0—0.50 wt% 的范围内变化时, GdBCO 样品的磁悬浮力和

俘获磁通密度均呈现先增大后减小的变化规律。这种变化规律, 可能与样品的单畴性、Gd211 粒子、 $T_c$  和晶格畸变等因素有关。由图 3 可见, 所有的 GdBCO 样品单畴性良好, 对样品的性能没有影响; 从图 4 中样品的微观结构可知, 所有样品中的 Gd211 粒子分布均匀, 且 Gd211 粒子的粒径没有明

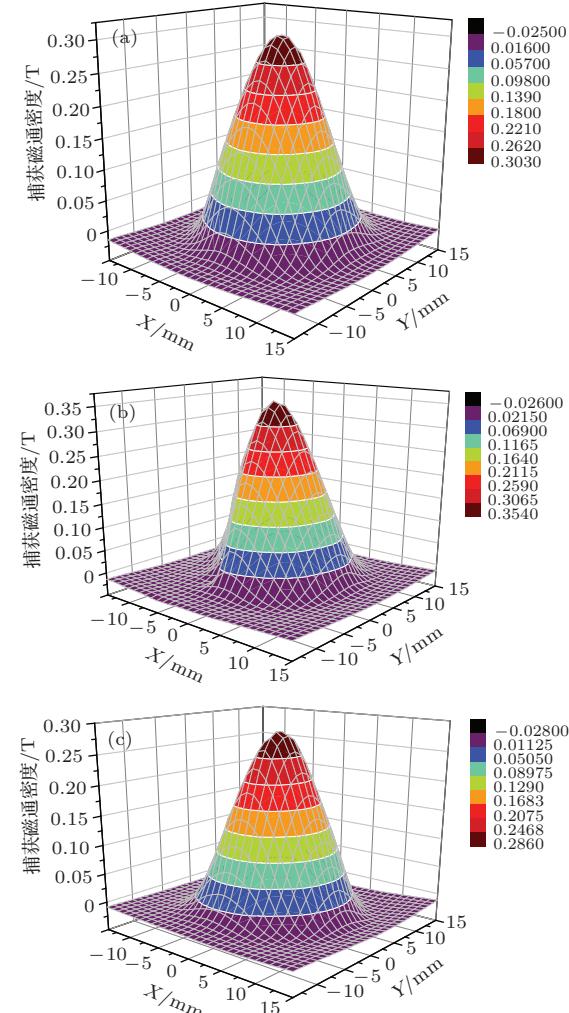


图 7 (网刊彩色) 不同  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  掺杂量 GdBCO 样品表面的俘获磁通密度分布图 (a)  $x = 0$  wt%; (b)  $x = 0.10$  wt%; (c)  $x = 0.50$  wt%

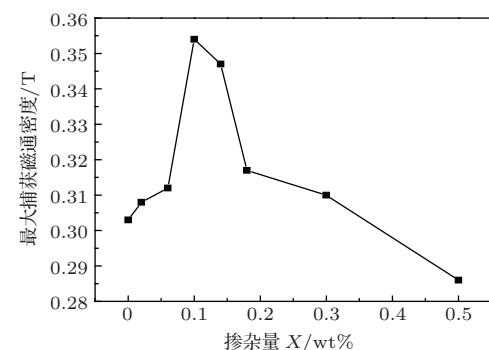


图 8 不同  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  掺杂量 GdBCO 样品的最大俘获磁通密度变化曲线图

显的变化, 这表明样品性能的提高不是由于Gd<sub>211</sub>粒子的作用。因此, 这种变化规律必然与样品中Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量对T<sub>c</sub>的影响有关。因为, 由于Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂, 易造成Ni<sup>3+</sup>替代GdBCO晶体中的Cu<sup>2+</sup>, 以及样品临界温度T<sub>c</sub>的下降, 因此, 随着Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量x的增加, 必然导致样品超导性能的下降; 但是, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂在GdBCO晶体中导致的Ni<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>替换, 同时在样品中产生了局域晶格畸变, 这些局域晶格畸变形成的缺陷又可以作为磁通钉扎中心来提高样品的性能。当GdBCO样品中无Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂(x=0)时, 样品的T<sub>c</sub>较高, 达到92.5 K, 但由于没有晶格畸变引起的缺陷提供磁通钉扎中心, 样品的磁通钉扎力较弱, 样品性能较低; 当Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量x≤0.14 wt%时, T<sub>c</sub>虽然有所下降, 仍然在90 K以上, 同时, 随着Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量x的增加, 由Ni<sup>3+</sup>替代Cu<sup>2+</sup>位引起晶格畸变形成的缺陷逐渐增加, 从而提高样品的磁通钉扎能力和超导性能, 如样品的磁悬浮力从不掺杂Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的29.5 N增大到掺杂量为x=0.14 wt%时的34.2 N, 样品的俘获磁通密度从不掺杂Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的0.303 T增大到掺杂量为0.10 wt%时的0.354 T; 当掺杂量x进一步增大时, 虽然Ni<sup>3+</sup>替代GdBCO晶体中Cu<sup>2+</sup>位引起晶格畸变形成的缺陷较多, 可进一步提高样品的磁通钉扎能力, 但样品的T<sub>c</sub>却明显下降, 甚至低于90 K, 从而引起样品性能的下降, 如x=0.50 wt%时, T<sub>c</sub>下降至86.5 K, 磁悬浮力和俘获磁通密度分别下降到23.4 N和0.286 T。因此, 只有Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量x合适, 既能保证样品具有较高的T<sub>c</sub>, 又能保证样品中有适量的晶格缺陷作为磁通钉扎中心, 从而达到提高GdBCO样品的超导性能的目的。

## 4 结 论

本文采用新固相源顶部籽晶熔渗生长方法(新TSIG法), 成功制备出了直径为20 mm的Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量x不同的GdBCO超导块材。实验结果表明: 1)Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量x在0—0.50 wt%的范围内时, GdBCO超导块材的生长形貌与掺杂量x没有明显的关系, 所有的样品上表面光滑平整且四径分明, 表现出典型的单畴形貌; 2)所有样品中Gd<sub>211</sub>粒子分布均匀, 且Gd<sub>211</sub>粒子的粒径没有明显的变化; 3)随着Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量x的增加, 临界温度T<sub>c</sub>呈现下降的趋势, 从x=0的92.5 K下降到

x=0.50 wt%的86.5 K; 样品的磁悬浮力和最大俘获磁通密度呈现先增大后减小的趋势, 当掺杂量x=0.14 wt%时, 磁悬浮力达到最大值34.2 N, 掺杂量x=0.10 wt%时, 俘获磁通密度达到最大值0.354 T。这些结果对进一步提高GdBCO超导块材的性能具有一定的指导意义。

## 参考文献

- [1] Hari Babu N, Iida K, Cardwell D A 2006 *Physica C* **445-448** 353
- [2] 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
- [3] Li G Z, Yang W M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047401 (in Chinese) [李国政, 杨万民 2011 物理学报 **60** 047401]
- [4] Yang W M, Zhi X, Chen S L, Wang M, Li J W, Ma J, Chao X X 2014 *Physica C* **496** 1
- [5] Kim Y, No K, Han Y H, Kim C J, Jun B H, Lee S Y, Youn J S, Sung T H 2011 *Cryogenics* **51** 247
- [6] Hari Babu N, Iida K, Cardwell D A 2007 *Supercond. Sci. Technol.* **20** S141
- [7] 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]
- [8] 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]
- [9] Wang M, Yang W M, M 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: 物理力学天文学 **42** 346]
- [10] Li P L, Wang Y Y, Tian Y T, Wang J, Niu X L, Wang J X, Wang D D, Wang X X 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3484
- [11] Zhou Y X, Lo W, Tang T B, Salama K 2002 *Supercond. Sci. Technol.* **15** 722
- [12] Shlyk L, Krabbes G, Fuchs G 2003 *Physica C* **390** 325
- [13] Nariki S, Seo S J, Sakai N, Murakami M 2000 *Supercond. Sci. Technol.* **13** 778
- [14] Yang W M, Chao X X, Shu Z B, Zhu S H, Wu X L, Bian X B, Liu P 2005 *Chinese Journal of Low Temperature Physics* **27** 944 (in Chinese) [杨万民, 钱曦旭, 舒志兵, 朱思华, 武晓亮, 边小兵, 刘鹏 2005 低温物理学报 **27** 944]
- [15] Yang W M, Feng Y, Zhou L, Zhang P X, Wu M Z, Chen S K, Wu X Z, Gawalek W 1999 *Physica C* **319** 164
- [16] Yang W M, Chao X X, Shu Z B, Zhu S H, Wu X L, Bian X B, Liu P 2006 *Physica C* **445-448** 347
- [17] Hu A, Sakai N, Ogashawara K, Murakami M 2002 *Physica C* **366** 157
- [18] Zhou D F, Xu K, Hara S, Li B Z, Izumi M 2013 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **23** 2042
- [19] Zhou Y X, Scruggs S, Salama K 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** S556
- [20] Li P L, Cao G X, Deng D M, Cao S X, Zhang J C 2003 *Chinese Journal of Low Temperature Physics* **25** 81 (in Chinese) [李平林, 曹桂新, 邓冬梅, 曹世勋, 张金仓 2003 低温物理学报 **25** 81]

# Effect of $\text{Ni}_2\text{O}_3$ doping on the properties of single domain GdBCO bulk superconductors fabricated by a new modified top-seeding infiltration and growth process\*

Guo Li-Ping Yang Wan-Min<sup>†</sup> Guo Yu-Xia Chen Li-Ping Li Qiang

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

(Received 30 November 2014; revised manuscript received 24 December 2014)

## Abstract

Single-domain GdBCO bulk superconductor (20 mm in diameter) has been fabricated by a top-seeding infiltration and growth (TSIG) method, it has a new solid phase of  $[(1-x)(\text{Gd}_2\text{O}_3+1.2\text{BaCuO}_2)+x\text{Ni}_2\text{O}_3]$  (where  $x = 0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.14, 0.18, 0.30, 0.50 \text{ wt\%}$ ). Effect of  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  additions on the growth morphology, microstructure, critical temperature  $T_c$ , magnetic levitation force, and trapped flux of single-domain GdBCO bulks have been investigated. Results show that the single-domain GdBCO bulk can be gained when  $x$  is in the range of 0–0.50 wt%; and the Gd211 particles are not affected by the  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  doping in the samples. The  $T_c$  of the samples decrease from 92.5 K ( $x = 0 \text{ wt\%}$ ) to 86.5 K ( $x = 0.50 \text{ wt\%}$ ) when  $x$  increases from 0 to 0.50 wt%, which is caused by the substitution of  $\text{Ni}^{3+}$  for  $\text{Cu}^{2+}$ . Both of the levitation force and trapped field of the samples increase first and then decrease with the increase of  $x$ ; the largest levitation force of 34.2 N is obtained for the samples with  $x = 0.14 \text{ wt\%}$ , and the largest trapped field of 0.354 T is obtained for the samples with  $x = 0.10 \text{ wt\%}$ . The change of the levitation force and trapped field of the samples is closely related to the doping content  $x$ . As is known, the doping of  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  can result in substitution of  $\text{Ni}^{3+}$  for  $\text{Cu}^{2+}$  at its site in GdBCO crystals, which can reduce the critical temperature  $T_c$  of the samples; although  $T_c$  and the physical properties of the samples are reduced with the increase in the doping amount of  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , but at the same time, the substitutions of  $\text{Ni}^{3+}$  for  $\text{Cu}^{2+}$  in GdBCO crystals can produce local lattice distortions, which can act as magnetic flux pinning centers to improve the properties of the samples. The highest  $T_c$  is obtained in the samples without any  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  additions ( $x = 0$ ), but the magnetic flux pinning force of the samples is weak, so both of the levitation force and trapped field of the samples are relatively lower. When the doping content  $x \leq 0.14 \text{ wt\%}$ , although the  $T_c$  is reduced slightly, it still has a value higher than 90 K; and the magnetic flux pinning force in the samples, due to the substitutions of  $\text{Ni}^{3+}$  for  $\text{Cu}^{2+}$ , would increase with the increase of doping content  $x$ , and result in an enhancement of levitation force and trapped field. When the doping content  $x$  is greater than 0.14 wt%, the magnetic flux pinning force of the samples is still increasing with the increase of  $x$ , but the  $T_c$  of the sample is significantly reduced and even less than 90 K, and finally result in a decrease of levitation force and trapped field. Only when the doping amount of  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  is appropriate, both of  $T_c$  and magnetic flux pinning force are of a relative optimal value, and lead to an enhancement of levitation force and trapped field.

**Keywords:** single-domain GdBCO bulk superconductors, top-seeding infiltration and growth, new solid phase,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  doping

**PACS:** 74.62.Dh, 74.72.-h, 74.25.Ha, 74.62.-c

**DOI:** 10.7498/aps.64.077401

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51342001, 50872079, 51167016), the Foundation for Key Program of Ministry of Education, China (Grant No. 311033), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20120202110003), the Key Program of Science and Technology innovation team of Shaanxi Province (Grant No. 2014KTC-18), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education, China (Grant Nos. GK201101001, GK201305014).

† Corresponding author. E-mail: yangwm@snnu.edu.cn