

文章编号:1000-6931(2001)02-0116-05

准单畴 YBCO 超导体工艺性能研究和微观分析

沙建军, 郁金南, 郁刚, 韩华, 罗金汉

(中国原子能科学研究院 反应堆工程研究设计所, 北京 102413)

摘要:采用熔融织构生长法(MTG)结合顶部籽晶工艺(TSP)制备了不同 Y-211 粒子含量的准单畴熔融织构的 YBCO 块材, 样品致密度高, 机械强度高。VSM 测量结果表明:样品在 30 K、0.6 T 下, 临界电流密度 J_C 达到 1.23×10^6 A/cm²; 在 70 K、2 T 下, J_C 为 1.35×10^4 A/cm², 且 J_C 对磁场不敏感。SEM 分析结果表明: Y-211 相的掺杂能够改善织构样品的生长状况, 同时, 掺杂的 Y-211 粒子又能作为强的钉扎中心; 所制备的样品中 Y-211 粒子分布越均匀, 尺寸越小, 其钉扎效果越好。

关键词:准单畴; 熔融织构 YBCO 超导体; 临界电流密度; 钉扎中心

中图分类号: O571.42; TM264 **文献标识码:** A

应用超导材料作为聚变堆的超强磁场来约束高温等离子体和加速器中约束粒子的路径, 要求超导材料有较高的临界电流密度 J_C 。目前, 采用籽晶技术可获得较大的单畴区, 但高温超导体的 J_C 受晶界弱连接、强超导电性的 Cu-O 面的排列程度及弱的磁通钉扎能力制约。现有的熔融工艺已较好地消除了前两种因素的影响, 而面临如何引入高密度强钉扎中心以克服弱的磁通钉扎能力导致的磁通蠕动、磁通流变等问题。

当前, 增强高温超导体磁通钉扎能力的途径主要为引入缺陷或第二相颗粒等。引入与相干长度尺寸相近的粒子或与超导材料母体结构相近的第二相被认为是较有效的方法^[1,2]。辐照产生的缺陷也能成为有效的磁通钉扎中心^[3]。事实上, 高温超导体材料中非超导相颗粒只有处于一最佳掺杂比例时才能有效地提高其钉扎能力。钉扎浓度太低, 对 J_C 影响较小; 浓度太高, 则严重影响材料的超导性能。综上所述, 尽管在改善磁通钉扎方面已取得一些进展, 但获得大块的高 J_C 单畴 YBCO 超导块材仍有一定困难。本工作采用熔融织构生长法(MTG)结合顶部籽晶工艺(TSP)制备不同含量的 Y-211 相准单畴熔融织构的 YBCO 块材, 以研究不同含量的 Y-211 粒子(其含量可精确控制)在熔融织构样品中的钉扎性能, 并用 SEM 对样品的微观形貌进行分析。

收稿日期:2000-07-31; 修回日期:2000-09-15

作者简介:沙建军(1972—), 男, 宁夏银川人, 助理研究员, 博士, 核材料专业

1 试验

1.1 样品的制备

用分析纯 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO 粉末按 $n(Y) : n(Ba) : n(Cu) = 1 : 2 : 3$ 和 $2 : 1 : 1$ 分别精确称量,经充分混合研磨后,在约 900 °C 高温下经固相反应生成较纯的 123 相粉末和 211 相粉末。将 Y-123 相、Y-211 相粉末按 1 : 0.4、1 : 0.5、1 : 0.6、1 : 0.7 及 Y-123 与 Y_2O_3 粉末按 1 : 0.4 的摩尔比混合研磨后冷压成型为直径 20 mm、厚 6 ~ 10 mm 的圆柱状样品,它们依次称为 1 #、2 #、3 #、4 #、5 # 样品。

熔融织构生长前,将籽晶放在 YBCO 样品顶部的中心,使 MgO 的 ab 面尽量与样品的表面保持一致。样品熔融前,将样品快速升温至 925 °C 左右,保温约 5 h,使样品中的气体排出,并使样品收缩密实,其体密度达 6.2 g/cm^3 以上,有利于熔融后包晶反应时液相原子的扩散;继续快速升温至 1 030 °C,样品在约 1 015 °C 开始熔融,保持温度约 0.5 h;降温至 995 °C,以 $(1 \sim 3) \text{ }^\circ\text{C/h}$ 的速率缓慢通过包晶反应区降到晶体生长的最低温度约 930 °C;将样品在 0.1 MPa、500 ~ 600 °C 下的流动氧气氛围中进行长时间的渗氧处理,以确保足够的氧含量。

1.2 样品的磁测试、微观结构观察和分析

在 10 Oe 磁场下进行交流磁化率测量,1 # ~ 5 # 样品的最高临界转变温度 T_C 分别为 91.2、91.5、89.9、89.6 和 90.8 K,其中,2 # 样品的 T_C 最高,为 91.5 K;转变宽度 ΔT_C 分别为 2.5、1.0、2.3、2.6 和 1.0 K。在振动样品磁强计 (VSM) 上进行磁滞回线测量,测量温度为 10 和 30 K,磁感应强度 B 的变化范围为 $-5 \sim +5 \text{ T}$,外加磁场平行于样品的 c 轴,样品尺寸为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。测量结果示于图 1。

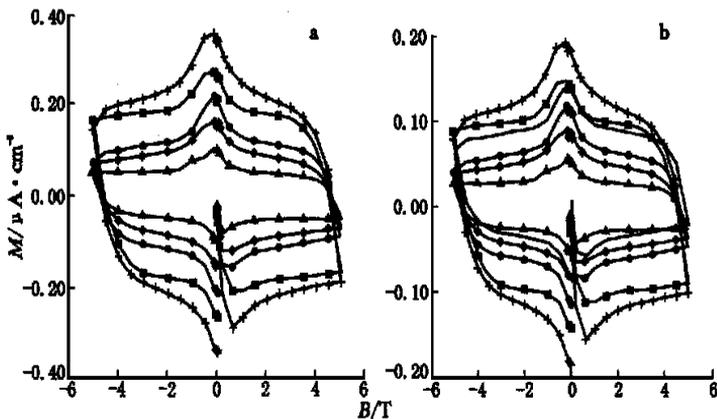


图 1 样品在 10 K(a) 和 30 K(b) 温度下的磁滞回线

Fig. 1 Hysteresis loops of samples at 10 K(a) and 30 K(b)

—1 # ; + —2 # ; —3 # ; —4 # ; —5 #

2 实验结果与分析

2.1 临界电流密度 J_C 的计算

根据磁滞回线的测量结果,利用比恩临界态模型 (Bean Model),按下式计算 J_C :

$$J_C = \frac{20 M}{d(1 - 3d/c)}$$

式中: d 为样品厚度; c 为样品长度; M 为同一外磁场值处磁滞回线增场与减场单位体积试样的磁化强度之差。

实验测试的样品 $J_C \sim B$ 曲线示于图 2。从 $J_C \sim B$ 曲线可看到:

1) J_C 在 10、30 K 温度和 0.6 T 磁场下分别为 2.14×10^6 A/cm²、 1.23×10^6 A/cm² (图 2a、b)。由此可见, YBCO 块材在 30 K 时仍具有很高的 J_C 值; J_C 对磁感应强度 B 的变化不敏感。

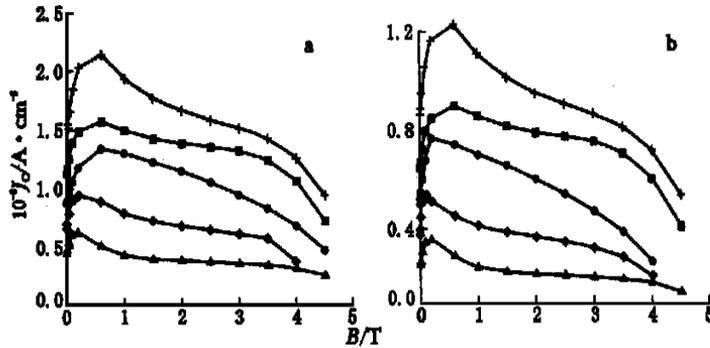


图 2 样品在 10 K(a) 和 30 K(b) 温度下的 $J_C \sim B$ 曲线

Fig. 2 $J_C(B)$ curves of samples at 10 K(a) and 30 K(b)

—1#; + —2#; —3#; —4#; —5#

2) 根据合作钉扎理论模型 $J_C(B, T) = J_C(B, 0) [1 - (\frac{T}{T_C})^2]^{5.5}$ 推出样品在 50、70 K 时的 J_C 发现, 在 70 K、2 T 条件下, 最高 J_C 可达 1.35×10^4 A/cm² (图 3a、b)。

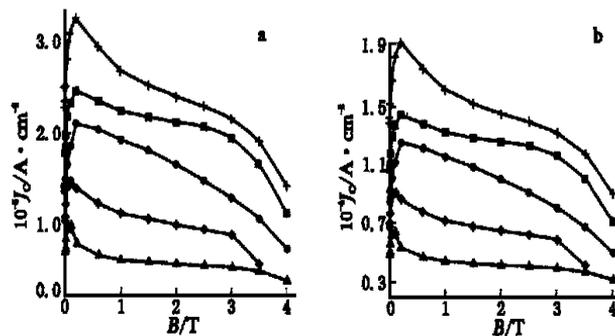


图 3 样品在 50 K(a) 和 70 K(b) 温度下的 $J_C \sim B$ 曲线

Fig. 3 $J_C(B)$ curves of samples at 50 K(a) and 70 K(b)

—1#; + —2#; —3#; —4#; —5#

2.2 SEM 分析

用 SEM 分析的样品的断口形貌、ab 面内 Y-211 粒子和生长前沿边缘示于图 4。

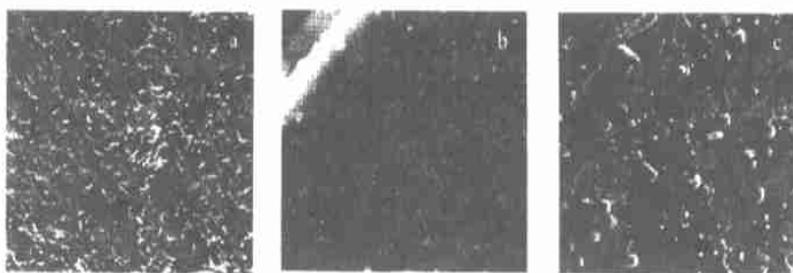


图4 样品的断口形貌(a)、ab面内 Y-211 粒子(b)和生长前沿边缘(c)

Fig.4 SEM photograph of fractography(a), Y-211 particles in ab plane(b) and edge in the growth-front(c) of samples
a ——1 000 倍;b ——10 000 倍;c ——1 000 倍

1) 样品断口形貌特征

掺杂 Y-211 粒子所制备的熔融结构 YBCO 超导体为准单畴,样品致密度高。Y-211 的掺杂使 Y-123 超导块材沿三维方向生长,改善了熔融生长期间晶粒的有效排列,提高了沿 c 轴方向的生长率,导致生成一个多层结构。123 晶片取向高度一致,在有些地方晶界消失,使整个准单畴连接成一整体,未观察到孔洞,很难观测到微米级的 Y-211 粒子。结构化 Y-123 超导样品的 J_C 值得以提高(图 4a)。

2) 对样品 ab 面的观察

细小的 Y-211 粒子(尺寸小于 200 nm)的掺杂有利于消除晶畴的微裂纹,改善熔融结构样品的生长状况。在熔融结构样品中,裂纹的出现垂直于 c 轴,这是由于在 3 个方向上晶格常数不同导致热膨胀系数的各向异性,以及相变期间因伴随晶间应力产生而引起的在 ab 面内微裂纹的产生所致。Y-211 粒子的添加导致建立起一个应力场,该应力场在相变期间能够耗散应力和减少应力凝聚,减少晶畴生长时产生的微裂纹。同时, Y-211 粒子作为强的钉扎中心,增加了钉扎粒子的密度。粒子尺寸越小,其对磁通涡旋线的钉扎作用越强,这与大多数的实验结果相符,说明 Y-211 粒子的钉扎主要是界面钉扎(图 4b)。

3) 对样品生长前沿边缘的观察

在 Y-211 粒子掺杂量较少的样品前沿边缘观测到 Y-211 粒子的聚集和长大,粒子呈球状和圆柱状,这说明样品有液相流失现象,液相流失带动 Y-211 粒子的相遇和长大(图 4c)。

3 结论

1) 采用熔融结构生长法结合顶部籽晶技术很好地解决了样品的单畴性问题。

2) 准单畴熔融结构 YBCO 超导体的磁滞回线的 VSM 测量结果表明:样品在 10 和 30 K、0.6 T 磁场下的最高临界电流密度 J_C 为 1.23×10^6 A/cm²,在 70 K、2 T 的条件下 J_C 可达 1.35×10^4 A/cm²,且在整个磁场范围内, J_C 对磁场不敏感。

3) SEM 分析结果表明: Y-211 粒子的掺杂有利于消除晶畴的微裂纹,改善熔融结构样品的生长状况;均匀分布的细小 Y-211 粒子(尺寸小于 200 nm)能够增加钉扎中心的浓度,提高钉扎中心对磁通线的钉扎效率。

4) 该种制备工艺获得的样品的较高 J_C 是由于弥散分布的细小 211 粒子与超导体材料之间具有较大界面的缘故,界面上的自由能梯度是最大的,磁通束主要被钉扎在界面上,且属强钉扎。

5) 磁测量和 SEM 的微观分析结果表明:对于这种工艺, Y-123 相和 Y-211 相的摩尔比为 1:0.5 是最佳掺杂比例,且样品的单相性也较好。

参考文献:

- [1] Sergey L, Akao T, Suematsu H, et al. Enhanced Pinning and Peak Effect in Overdoped (Hg, Pb) (Sr, Ba)₂Ca₂Cu₃O_{8-x}. Superconductors[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(24): 3 586 ~ 3 588.
- [2] Fujimoto H, Murakami M, Koshizuka N. Effect of Y₂B₁C₁O₅ on Fracture Toughness of YBCO Prepared by a MPMG Process[J]. Physica C, 1992, 203: 103 ~ 110.
- [3] Kramer MJ, Qian Q, Finnemore D, et al. Time Evolved Defects in Protonirradiated Single-crystal YBa₂Cu₃O_{7-x}. [J]. Physica C, 1992, 203: 83 ~ 90.

Study on the Technology and Microstructural Analysis for Quasi-single Crystal Domain Melt-textured YBCO Bulk Superconductor

SHA Jian-jun, YU Jin-nan, YU Gang, HAN Hua, LUO Jir-han

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-51, Beijing 102413, China)

Abstract: The paper describes the method of melt-textured growth (MTG) with a top-seeded technique to prepare the quasi-single crystal domain YBCO bulk materials with various Y-211 particle contents. The obtained specimens have high density and good mechanical toughness. The J_C of specimens reaches 1.23×10^6 A/cm² under 0.6 T at 30 K and 1.35×10^4 A/cm² under 2 T at 70 K. The SEM observation of specimens indicates that Y-211 particles can improve the quality of melt-textured YBCO superconductor. Combining the microstructures with J_C measurements shows that the smaller the particle size and the more homogeneous the particle distribution is, the better the pinning effectiveness is.

Key words: quasi-single domain; melt-textured YBCO superconductor; pinning center