

$Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-w}$ 微结构及临界电流密度^{*}

罗愈业¹⁾ 游长江²⁾ 熊小敏¹⁾ 石舜森¹⁾ 何振辉¹⁾

(1) 中山大学物理学系, 广州 510275; 2) 中山大学化学与化学工程学院)

摘要 研究 Nd 替代 Y 后对 $YBa_2Cu_3O_{7-w}$ ($Y123$) 超导织构体的临界电流密度及微结构的影响, 采用溶胶-凝胶工艺制备名义组份为 $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-w}$ 的先驱物, 用熔融织构生长 (MTG) 工艺生长织构样品. 结果表明, 组份的熔点 $[\theta_m(x)]$ 随着 x 的增加而提高, 并随着 $\Delta\theta = \theta_{max} - \theta_m(x)$ (θ_{max} 是 MTG 工艺过程的最高保持温度) 的提高, 织构体中 CuO 的含量增加, 晶界之间及织构畴之间的弱连接的性质更加明显. 由于晶粒内部及织构畴的磁通钉扎力得到一定程度的提高, 临界电流密度 J_c 随 x 的变化有 1 个最大值.

关键词 元素替代, 织构体 $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-w}$, 微结构

分类号 TM 262

已有研究表明, 要使高温超导体在强电方面得到实际应用, 必须克服超导晶粒间的弱连接, 并提高晶粒内部的磁通钉扎力, 以提高其在高磁场下的临界电流密度 $J_c(H)$ 等性能. 采用熔融织构工艺 (MTG) 及其派生出来的工艺^[1,2] 生长的高温超导织构材料已很好地克服了晶粒间的弱连接. 在 $Y123$ 系超导织构体中, Y_2BaCuO_5 ($Y211$) 相的存在是获得有效磁通钉扎的主要原因之一^[3], 此外 $Y211$ 晶粒的细化可以获得更加有效的磁通钉扎, 使 J_c 得到显著提高^[4]. 由于 $Y123$ 的 ab 面的超导相干长度约为 1.5 nm , 因此要对磁通线获得有效的钉扎, 细化其磁通钉扎中心并使其接近 $Y123$ 的相干长度是必要的.

用控制氧气气氛熔融生长工艺 (OCMG) 制备的 $NdBa_2Cu_3O_y$ ($Nd123$) 单晶样品, 由于 Nd^{3+} 部分替代 Ba^{2+} 离子而形成具有纳米量级的磁通钉扎中心, 导致有效的磁通钉扎而具有较高的 J_c ^[5]. 本文在 MTG 过程中, 通过 Nd^{3+} 对 Y^{3+} 或 Ba^{2+} 的部分替代, 把类似的磁通钉扎中心引入到 $Y123$ 织构体材中. 为了提高替代的均匀性及替代几率, 采用溶胶-凝胶法, 制备 Nd - $Y123$ 先驱物, 再用 MTG 工艺生长织构样品, 然后研究 Nd^{3+} 的部分替代及工艺的改变对其微结构以及 J_c 的影响.

1 样品制备与测量

$Y123$ 系的织构化样品制备: ① 以纯度为 99.0% 的 $BaCO_3$ 和 CuO 99.5% 的 Nd_2O_3 与 99.99% 的 Y_2O_3 粉末为原料, 按式 $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-w}$ (x 分别取 0, 0.01, 0.05, 0.1 和

* 国家教委回国人员基金和中山大学测试基金资助项目

收稿日期: 1997-07-09 罗愈业, 男, 29 岁, 工程师

1) 的原子比分别配备 5 个名义组份, 记为 A, B, C, D 和 E; ② 用溶胶-凝胶法分别制得 5 个组份的细粉, 即控制对应硝酸盐溶液的 pH 值后加入草酸溶液, 获得均匀的凝胶, 对这些凝胶除去 HNO_3 , 然后干燥, 置于 $900^\circ C$ 保温 3 h 得到各组份的粉料; ③ 将各粉料分别充分研磨, 然后压成约 $30\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的长条, 用形状都相同的 Y123+Y211 的混后物作垫底支承, 置于有一定温度梯度 (平均约为 $20^\circ C/cm$) 的管式炉中, 采用 MTG 工艺生长织构样品^[6], 其工艺曲线如图 1 所示. 为了研究 Nd^{3+} 对熔融温度 (θ_{max}) 的影响及寻找其最佳的成相工艺, 采用了 4 个不同 θ_{max} 或保温时间 (t_r) 的工艺. 炉温通过厦门宇光电子技术研究所生产的 AI-708P 程序温控仪进行控制.

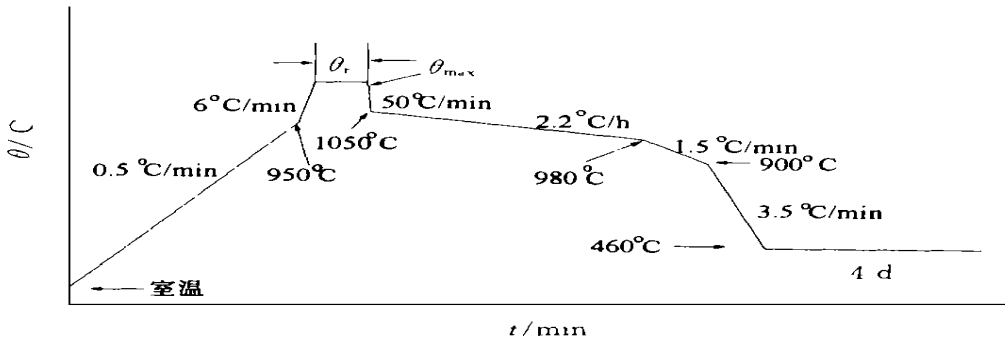


图 1 样品烧结工艺示意图

Fig. 1 Pattern of procedure for MTG

对通过以上工艺制备的原始样品进行测量 (除没有形成织构的 $x=1$ 的样品外): X 射线衍射在日本理学 D/max-3A X 射线衍射仪与北京大学的 BD890 型 X 射线衍射仪上完成; 用日本产日立 S-520 型扫描电子显微镜 (SEM) 做微结构形貌观察; 在经校正的自制的电磁感应测试系统上测量了样品在 77 K 下的磁化曲线 $M(H)$; 用四引线法测量了样品的电阻 (R) 温度 (T) 关系.

2 结果和讨论

经过 MTG 生长出的织构样品, 其表面颜色大体上都比较相似, 都呈黑色, 样品都有不同程度的收缩, θ_{max} 越高, 或 Nd^{3+} 含量越少, 样品的外形收缩的程度越大. 由于不同取向的织构畴的光反射程度不同, 从掺进 Nd^{3+} 的样品可以直接观察到其表面存在着丰富且较大的织构畴. 对于替代量少的样品, 随着 θ_{max} 的提高和 t_r 的适当延长, 从垫底对液相吸收的结果看, 液相流失程度加重.

通过 SEM 观察了样品的断面微结构和形貌, 样品中都有一些不规则的空洞, 随着 x 的增加, 空洞增多, 在织构畴内样品的织构化程度明显地得到改善, 其织构的取向显得更有规律, 晶粒生长得更粗且它们之间的排列也更加紧密. 图 2 选出具有代表性的 2 组样的 SEM 形貌图. 随着 θ_{max} 的提高, 样品晶粒的取向开始变得无序, 晶粒之间的晶界接触面积变小, 当 $\theta_{max} = 1120^\circ C$ 时尤为明显 (图 2f), 仅在接近样品的表面处可以见到稍有取向的织构畴, 且织构畴较小.



图 2 部分样品的 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM micrographs for samples of $Y_{1-x}N\&Ba_2Cu_3O_{7-w}$

(a) $x = 0.1$, $1\ 080^\circ\text{C} \times 20\ \text{min}$; (b) $x = 0.05$, $1\ 080^\circ\text{C} \times 20\ \text{min}$; (c) $x = 0.01$, $1\ 080^\circ\text{C} \times 20\ \text{min}$;
(d) $x = 0.01$, $1\ 100^\circ\text{C} \times 20\ \text{min}$; (e) $x = 0.01$, $1\ 100^\circ\text{C} \times 50\ \text{min}$; (f) $x = 0.01$, $1\ 120^\circ\text{C} \times 20\ \text{min}$

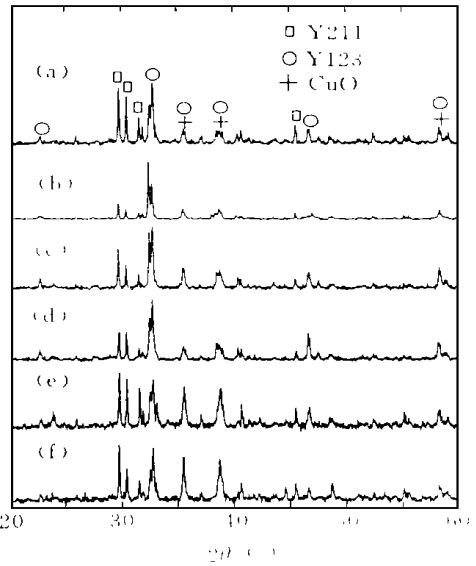


图 3 部分样品的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns for samples of $Y_{1-x}N\&Ba_2Cu_3O_{7-w}$

图 3 是部分样品的 X 射线衍射图. 含 Nd 样品中的主相依然是 Y123. 对于同一组份, 随着 θ_{\max} 的提高, CuO 的相含量增大, Y123 由正交相转为四方相; 对于同一工艺, 随着 x 的增加, Y123 超导相的体积分数增加, Y211 相及 CuO 的相含量减少, 当 $x = 0.1$ 时这些变化最明显. 对 $x = 0.1$, $\theta_{\max} = 1\ 120^\circ\text{C}$, $t = 20\ \text{min}$ 的样品, 从 CuO 含量及 Y123 的正交性看, 已等效于 $x = 0$, $\theta_{\max} = 1\ 060^\circ\text{C}$, $t = 30\ \text{min}$ 的样品. 说明 Nd^{3+} 替代 Y^{3+} 使熔融温度 (θ_m) 升高, 因为从 DSC 结果来看^[7], Nd123 的 θ_m 为 $1\ 100^\circ\text{C}$, 而 Y123 的 θ_m 约为 $1\ 020^\circ\text{C}$. 选择参量 $\Delta\theta = \theta_{\max} - \theta_m(x)$, CuO 和 Y211 相含量多少, Y123 相正交程度多大等都与 $\Delta\theta$ 密切且直接相关.

从表 1 可见各种工艺制备的样品的中点超导转变温度 T_{Cmid} 变化不大. 从 T_{Cmid} 值来看, 超导晶粒的 $R(T)$ 应属金属型, 但测量结果发现整体样品有半导体型 $R(T)$ 关系. 半导体型的 $R(T)$ 关系说明超导晶粒周围或晶界存在着半导体型的杂相, 超导晶粒与杂相在电流通道上形成串连电路, 因而, 杂相的电阻迭加在超导晶粒的电阻上. 如杂相少, 或晶粒间界薄, 就会导致弱连接; 如果杂相多, 间界厚, 虽然有超导转变, 但达不到零电阻, 这正是实验所观察到的. 通过测量样品在 $77\ \text{K}$ 零磁场时的磁化曲线及磁滞 $\Delta M(H=0)$, J_c 可由下式推算得^[8]

$$\Delta M(H=0) = \frac{D}{2} J_{\text{CT}} + \frac{d}{2} \lambda^{1/2} \left(\frac{J_{\text{CD}}^2 - J_{\text{CT}}^2}{J_{\text{CD}}} \right)$$

式中, D 为样品的厚度, d 为晶粒尺寸, J_{CD} 为晶粒内的临界电流密度, J_{CT} 为晶间临界电流密度, λ 为样品中超导相体积分数.

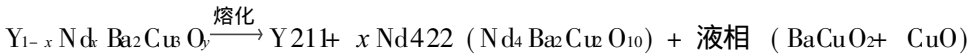
表 1 各组分的样品在不同工艺时的 T_{Cmid} 和 J_c ¹⁾Tab. 1 T_{Cmid} and J_c for samples of $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-w}$ in different procedure

x	T_{Cmid} / K				$J_c / (10^4 A \cdot cm^{-2})$			
	1 080K 20 ^{b)}	1 100K 20	1 100K 50	1 120K 20	1 080K 20	1 100K 20	1 100K 50	
0.1	89.0	88.3	84.0	84.0	1.0	2.2	3.0	
0.05	86.6	87.7	80.7	83.0	1.7	3.3	1.3	
0.01	87.1	87.1	85.4	89.1	4.8	1.0	0.8	
0	87.7(1 060°C × 20 min)							

1) $(\theta_{max} / K) \times (t / min)$

表 1 还给出各工艺条件下制备的各样品在零场 ($H=0$), 77 K 下 J_c 的近似值: 即忽略弱连接, 使 $J_{cr} \approx J_c$, 并 $\lambda \approx 100\%$ 而获得. 随着 Nd^{3+} 替代量的增加, 其 J_c 出现最大值时所需的最高保持温度 θ_{max} 也相应地提高; 在同一 θ_{max} 时, 适当地增加 t_r 可以提高样品的 J_c , 说明 J_c 与 $\Delta\theta$ 有直接和密切的关系. 由于实验条件的限制不能进一步提高烧结温度, 也制约了进一步提高 Nd 含量以作更充分的研究.

X 射线结果表明, 样品 $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_7$ 的 θ_m 随着 x 的增加而升高, 由于 Nd_{123} 的 θ_m 比 Y_{123} 的高, 说明 Nd^{3+} 已替代了 Y_{123} 的 Y^{3+} 位. 本文还未有直接证据表明 Nd^{3+} 是否替代了 Ba^{2+} 位. 由于



因此当 θ_{max} 提高或 t_r 延长时, 对某一组份 x , 液相成分增加. 由于样品是放在 $Y_{211} + Y_{123}$ 的混合垫料上生长的, 熔化的一部分液相流下并被垫底吸收, 从实验结果来看, 流失的主要成分是 $BaCuO_2$, 并造成样品的外貌变形及 SEM 图上观察到的空洞及 X 射线衍射图中 CuO 和 Y_{211} 相增加. 基于同样原因, 对于同一工艺, 样品中的 Y_{211} 和 CuO 的相含量随着 x 的增加而减少, 对于同一组份, 随着 θ_{max} 的提高或 t_r 的延长, Y_{211} 和 CuO 的相含量增加. 随着 Nd^{3+} 替代量的增加, 一方面有利于样品的织构度的提高及晶粒的长粗, 晶体内部的磁通钉扎力增加, 使超导织构畴内的 J_c 得到一定的提高. 样品的形貌与 J_c 的测量结果吻合; 另一方面, 由于样品的生长温度相应提高, 造成液相组份的部分流失, 从而使得样品中 CuO 及 Y_{211} 的相含量相对增加; 再者, 流失组份后的样品使其结构上存在着更多的缺陷, 超导体积分数减少, 并使得样品的晶界作用增大, 由杂相、空洞及取向所造成的织构畴之间的弱连接也越发严重. 晶粒及畴内 J_c 的提高和晶界的弱连接使整体 J_c 下降的相互竞争使 J_c 随 x 的变化出现 1 个峰值, 弱连接及杂相增加还表现在部分样品的 $R(T)$ 关系由金属型变为半导体型. 由于织构畴之间的弱连接仍然存在, 制约着样品 J_c 的进一步提高.

本文样品内部微结构及取向的不均匀性是实验误差的主要来源.

3 结 论

采用溶胶-凝胶法制备名义组份为 $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-w}$ 的先驱物, 用 MTG 工艺生成的织构样品, 与纯 Y_{123} 相比, Nd 的引入在某种程度上有利于样品织构度的提高及晶粒生长, 可以获得更加有效的磁通钉扎, 使得 J_c 得到一定的提高. 实验表明 Nd^{3+} 在某种程度上已替代了 Y_{123} 的 Y^{3+} 位, 随着替代量 x 的增加, 生长织构样品所需的 θ_{max} 也需相应的提高. 随着 $\Delta\theta$ 的增加, 液相流失加重, CuO 含量增大, 超导体积分数减少, 晶粒内部钉扎力

的增加与晶粒间由于杂相及取向不一所造成的织构畴之间的弱连接,两者之间相竞争使 $J_c(0, 77\text{K})$ 随 x 的变化有一极大值,在没有找到合适的方法消除这些杂相或弱连接的影响之前,在 Y123 织构体中引入 Nd^{3+} 不是提高 J_c 的有效办法.

参 考 文 献

- 1 Salama K, Selvamanicham V, Gao L, et al. High current density in bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor. *Appl Phys Lett*, 1989, 54, 2352~ 2354
- 2 Zhang P X, Zhou L, Ji P, et al. The effect of annealing on stacking faults and J_c values of PM P processed YBCO. *Supercond Sci Tech*, 1995 (8): 15~ 19
- 3 Murakami M, Fujimoto H, Gotoh S, et al. Flux pinning due to nonsuperconducting particles in melt processing YBaCuO superconductors. *Physica C*, 1991, 85~ 189, 321~ 326
- 4 McGinn P, Zhu N, Chen W, et al. Microstructure and critical current density of zone melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ with Y_2BaCuO_5 addition. *Physica C*, 1991, 176, 203~ 208
- 5 Campbell A M, Evetts J E. Flux vortices and transport currents in type II superconductors. *Adv in Phys*, 1972, 21, 199~ 428
- 6 何振辉, 杜仲廉, 陆勇, 等. $(\text{CuTe})\text{O}_3$ 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 织构生长的影响. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1993, 32 (2): 86~ 89
- 7 Chaprapani V, Paul J M, Ginn, Howard A, et al. Nd substitution in Y/Ba sites in melt processed $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-w}$ through Nd_2O_3 additions. *Journal of Electronic Materials*, 1995, 24, 1949~ 1953
- 8 丁世英. 高温超导体的临界电流测量问题. *低温物理学报*, 1991, 13, 347~ 352

The Microstructure and the Critical Current Density in $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Luo Yuye* You Changjiang Xiong Xiaomin Shi Xunshen He Zhenhui

Abstract In order to investigate the effects of Nd substitution for Y on the critical current density for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-w}$ (Y123), precursors with nominal composition $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-w}$ were prepared by means of sol-gel technique. The precursors were then synthesized using Melt-Texture Growth (MTG) technique. It was found that the melting temperature (θ_m) increased with x , and the CuO content increased with $\Delta\theta = \theta_{\max} - \theta_m$, (θ_{\max} is the highest holding temperature in the process). The CuO played a role of weak-links that lowered the intergrain critical current density. The degree of texture and its domain size, on the other hand, increased with x at certain texture growing temperature. The competition between the increase of pinning force and the weak-links led to a maximum of the total critical current density at a given Nd content.

Keywords element substitution, texture $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-w}$, microstructure

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China