

文章编号: 1000-324X(2008)02-0309-06

Ar 气氛退火对 LRE-Ba-Cu-O 单畴熔融织构样品超导性能的影响

代建清^{1,2}, 赵忠贤²

(1. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093; 2. 中国科学院 物理研究所超导国家重点实验室, 北京 100080)

摘 要: 采用顶部热籽晶技术和“二步冷却”生长工艺, 在空气中制备了 Gd-Ba-Cu-O、(SmGd)-Ba-Cu-O 和 (SmEuGd)-Ba-Cu-O 三种体系的单畴熔融织构样品, 并研究了 Ar 气氛退火 (ArPA) 对所制备的单畴样品超导性能的影响. 结果表明, 三种体系的单畴样品 77K 下的俘获场分布均呈中心对称的圆锥形, 其中 SEG 样品的冻结场达到 0.34T($\phi 18\text{mm}$), 与 OCMG 工艺制备的相同尺寸的样品处在同一水平. Ar 气氛退火对三种体系单畴样品超导性能的影响不同: 对 Gd-Ba-Cu-O 体系, ArPA 不能进一步提高单畴样品的临界电流密度; 而对 (SmGd)-Ba-Cu-O 和 (SmEuGd)-Ba-Cu-O 体系, 合适温度下的 ArPA 可以大幅度提高样品的超导性能.

关 键 词: LRE-Ba-Cu-O; 熔融织构; Ar 气氛退火

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Effect of Post-annealing in Ar on Performance of LRE-Ba-Cu-O Single-grain Superconductors

DAI Jian-Qing^{1,2}, ZHAO Zhong-Xian²

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. National Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Single-grain bulks of Gd-Ba-Cu-O, (SmGd)-Ba-Cu-O and (SmEuGd)-Ba-Cu-O superconductors with high performance were successfully fabricated *via* two-step cooling method and top-seeded-melt-growth in the ambient atmosphere. The trapped field distributions at 77K were perfect symmetric, and the maximum value of trapped field for (SmEuGd)-Ba-Cu-O sample ($\phi 18\text{mm}$) reaches 0.34T, which is comparable with that obtained through OCMG method. The effects of post-annealing in Ar (ArPA) are different for the three LRE-Ba-Cu-O systems. For Gd-Ba-Cu-O system, ArPA cannot improve the superconducting properties. For (SmGd)-Ba-Cu-O and (SmEuGd)-Ba-Cu-O systems, however, their superconducting performances can be enhanced by appropriate ArPA treatment.

Key words: LRE-Ba-Cu-O; melt-processing; post-annealing in Ar

1 引言

LRE-Ba-Cu-O 体系 (LRE=Nd, Sm, Eu, Gd) 由于 LRE-Ba 的替代而形成 $\text{LRE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 固体, 适当的 LRE-Ba 替代可引起 δT_c 钉扎, 使临界电流密度在中高场范围大幅度提高^[1]. 常用的控氧熔融生长 (OCMG) 工艺^[2]可有效控制 LRE-Ba 的替

代范围, 制备的单畴样品具有很好的超导性能^[3-7]. 但该技术需要低氧分压 ($\text{Ar}+0.1\%\sim 1.0\%\text{O}_2$), 因此生长设备比较复杂, 成本也很高. 从降低成本和简化操作的角度来看, 在空气中生长出高性能的 LRE-Ba-Cu-O 单畴熔融织构块材非常重要. 现已提出不同的方法, 如前驱物采用富 Ba 化学组成、生长过

收稿日期: 2007-03-07, 收到修改稿日期: 2007-05-16

基金项目: 云南省中青年学术技术带头人后备人才培养项目 (2006PY01-09)

作者简介: 代建清 (1972-), 男, 博士, 教授. E-mail: djq@tsinghua.org.cn

程中大的结晶速率、单畴样品 Ar 气氛退火 (ArPA) 的后处理工艺等, 控制 LRE-Ba 在空气中的替代范围^[8-12]. 作者采用顶部热籽晶技术和“二步冷却”的生长工艺, 并在前驱物中加入 $\text{BaCuO}_{2-\delta}$, 在空气中制备了高性能的 Gd-Ba-Cu-O、(SmGd)-Ba-Cu-O 和 (SmEuGd)-Ba-Cu-O 三种体系的单畴熔融织构高温超导块材, 其超导性能 (超导转变温度、临界电流密度和磁通钉扎能力) 均达到了 OCMG 工艺的相应水平^[13,14]. 本工作进一步研究了 Ar 气氛退火 (ArPA) 对所制备的 Gd-Ba-Cu-O、(SmGd)-Ba-Cu-O 和 (SmEuGd)-Ba-Cu-O 单畴熔融织构样品超导性能的影响.

2 实验

采用固相反应法制备 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 、 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 和 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (简记为 Sm123、Eu123 和 Gd123) 前驱物粉末, 将纯度为 99.99% 的 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 BaCO_3 和纯度为 99.9% 的 CuO 按各自的化学配比充分混合, 在空气中重复煅烧, 煅烧温度 900~940°C. 烧成后的粉末粉碎后过筛, 保证最终的 123 相粉末粒度 <50 μm . $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ 、 $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2\text{BaCuO}_5$ 和 $(\text{Sm}_{0.33}\text{Eu}_{0.33}\text{Gd}_{0.33})_2\text{BaCuO}_5$ (分别简记为 Gd211、SG211 和 SEG211) 以及 $\text{BaCuOO}_{2-\delta}$ 粉末也是利用固相反应, 将 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 BaO_2 以及 CuO 按比例混合, 在空气中重复煅烧而得. 制备出的 211 粉末湿法球磨 2h, 以减小颗粒尺寸. XRD 谱图和 SEM 图像表明三种前驱物粉末基本上是单相, 211 粉末的颗粒尺寸在微米量级, 且粒度分布比较均匀^[13].

制备出所需的前驱物粉末后, 按照 LRE123: LRE211: $\text{BaCuO}_{2-\delta}=1.0:0.4:0.2$ 的摩尔比分别配制 $\text{Gd123}+0.4\text{Gd211}+0.2\text{BaCuO}_{2-\delta}$ 、 $(0.5\text{Sm123}+0.5\text{Gd123})+0.4\text{SG211}+0.2\text{BaCuO}_{2-\delta}$ 及 $(0.33\text{Sm123}+0.33\text{Eu123}+0.33\text{Gd123})+0.4\text{SEG211}+0.2\text{BaCuO}_{2-\delta}$ 的混合物. 体系中还加入 0.5wt%Pt 粉和 0.5wt% CeO_2 粉, 用以细化熔融织构样品中 211 相的颗粒尺寸. 将配制好的前驱物粉料充分混合均匀, 然后单轴模压制成 $\phi 20\text{mm}\times 12\text{mm}$ 的坯体. 采用顶部热籽晶技术和“二步冷却”的生长工艺, 在空气中生长出 Gd-Ba-Cu-O、(SmGd)-Ba-Cu-O 和 (Sm-Eu-Gd)-Ba-Cu-O 体系的单畴熔融织构样品 (分别记为 G、SG 和 SEG)^[13]. ArPA 后处理的工艺制度为流动 Ar 气氛, 温度从 900 到 940°C 不同的温度保温 16h. ArPA 后的样

品进行充氧, 充氧制度为: 在流动氧的气氛下, 以 1°C/h 的降温速率从 450 降到 350°C.

为测量样品的超导性能, 从单畴熔融织构样品中切下尺寸约为 $2\text{mm}\times 3\text{mm}\times 0.7\text{mm}$ 的小片, 用 SQUID 磁强计 (Quantum Design) 在外场平行于样品 c 轴的条件下测量其超导性能. 为保证样品之间的可比性, 所有的小片均取自熔融织构块材的相同部位. 样品的 T_c 在 1mT 的外场下用零场冷 ZFC 的方法测量. 77K 的磁滞回线 $M-H$ 的测量范围是 -2T~5T. 磁测临界电流密度 J_c 利用修正过的 Bean 模型来计算^[15]. 样品在 77K 下的冻结场由日本国际超导研究中心研制的设备测量, 霍尔探头与样品表面的距离为 1mm.

3 实验结果

3.1 LRE-Ba-Cu-O 单畴熔融织构样品

LRE-Ba-Cu-O 单畴样品的生长是在空气气氛下, 利用六面加热箱式炉进行的. 采用顶部热籽晶技术和“二步冷却”的生长工艺, 三种体系的样品都能长成 $\phi 18\text{mm}$ 的单畴熔融织构块材. 关于样品生长的基本装置和生长制度的具体细节参见文献^[13]. 图 1 所示为 G、SG 和 SEG 三种样品的上表面照片. 可见, 除了籽晶区域的诱导成核外, 样品的其他部位没有晶体自发成核生长的区域. 样品上表面由两条相互垂直的线分成四个生长扇区, 形成所谓的“X”生长花样. 因为 RE123 晶体的生长是平行六面体式的, 其惯习面是 (100)、(010) 和 (001). 当用 Nd123 籽晶的 (001) 面来诱导结晶时, 熔融织构样品的上表面的四个生长区形成“X”形貌. 生长线之间呈 90° 的夹角表明熔融织构 LRE123 晶体的 c 轴与样品表面垂直. 图 2 所示的熔融织构样品上表面的 XRD 图也证明三种样品是完全织构的. 三种体系熔融织构样品 77K 下的冻结场分布都呈中心对称的圆锥形, 表明样品中没有宏观裂纹, 是单畴的. 其中 SEG 样品的冻结场达到 0.34T (如图 3 所示), 与 OCMG 工艺制备出的相同尺寸的高质量样品处在相同水平.

3.2 ArPA 对超导性能的影响

图 4 所示为 ArPA 温度对 Gd-Ba-Cu-O 样品超导转变温度和 77K 的 J_c-B 曲线的影响. 由图 4(a) 可见, 样品在 910°C 的温度 ArPA 后, 起始超导转变温度达到 94K, 而低于或高于此温度的 ArPA 处理都使样品的转变温度降低. 由图 4(b) 可见, 临界电流密度却一直随着 ArPA 温度升高而降低. 对 900°C Ar

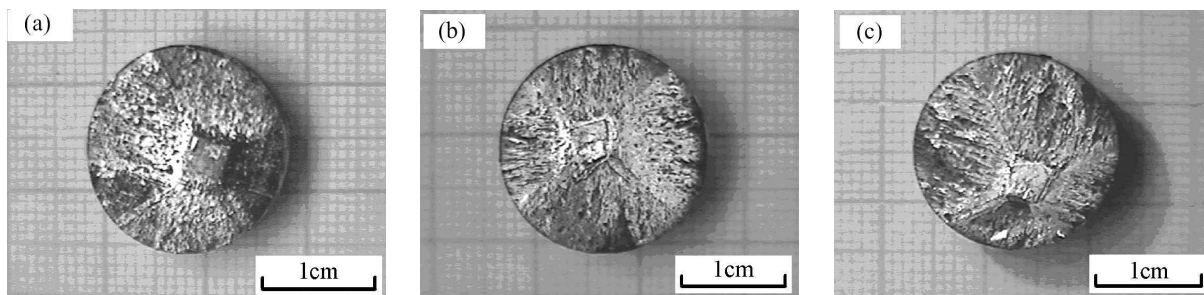


图 1 熔融结构 LRE-Ba-Cu-O 超导体的宏观形貌

Fig. 1 Optical photographs for single-domain LRE-Ba-Cu-O

Samples: (a) G; (b) SG; (c) SEG

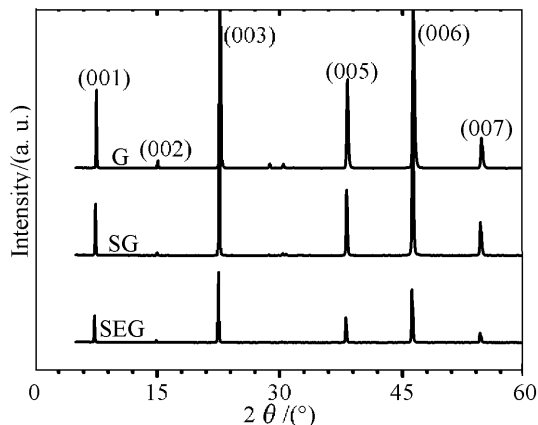


图 2 熔融结构 LRE-Ba-Cu-O 样品上表面的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of top surfaces for single-domain LRE-Ba-Cu-O samples

气氛退火后的样品 G900, 与没有经过 ArPA 处理的相应样品 (文献 [14] 中图 5 所示 G2 样品, 相同的化学组成和生长工艺, 未 ArPA 处理) 相比, 不可逆场 H_{irr} 有所提高, 但其临界电流密度 J_c 却在整个磁场范围内降低. 从实验结果来看, 对 Gd-Ba-Cu-O 体系, ArPA 处理对样品的临界电流密度的提高没有帮助.

图 5 所示为 ArPA 处理温度对 (SmGd)-Ba-Cu-O 样品超导性能的影响. 由图 5(a) 可见, 对超导转变温度而言, 900 和 910°C 的 ArPA 对样品的超导转变温度有所提高 (与文献 [13] 中图 7(a) 所示的 SG2 样品相比, 相同化学组成和生长工艺, 未 ArPA 处理), 但随着 ArPA 温度的进一步升高, 样品的超导转变温度却有所降低. 由图 5(b) 可见, (SmGd)Ba-Cu-O 体系的临界电流密度 J_c 在经过合适的 ArPA 处理后有显著的提高 (与文献 [13] 中图 7(b) 中所示的相应样品 SG2 相比). 可以看出, 900°C ArPA 处理后样品的临界电流密度最高, 在此温度之上的 910 和 920°C 处理后的样品, 其临界电流密度逐渐降低. 其中引人注目的是, 在更高的 930 和 940°C ArPA 处理后的样品, 其临界电流密度反而有所回升. 而且, 比较图 5(a) 和 5(b) 可以

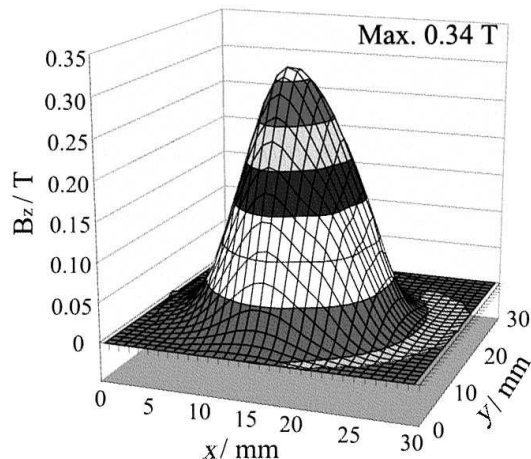


图 3 SEG 样品 77K 下的冻结场

Fig. 3 Traped field mapping for single-domain SEG at 77K

看出, ArPA 对超导转变温度和临界电流密度的影响没有十分明显的关系.

ArPA 后处理温度对 (SmEuGd)-Ba-Cu-O 体系超导转变温度的影响如图 6(a) 所示. 可见, ArPA 后处理温度对 T_c 的影响规律基本上与 Gd-Ba-Cu-O 和 (SmGd)-Ba-Cu-O 体系相同. 在一合适的处理温度时, 样品的超导转变温度最高, 而过低或者过高的 ArPA 温度都对超导转变温度的改善不利. 图 6(b) 所示的是不同 ArPA 温度下样品在 77K 的 J_c -B 曲线. 很明显, 样品经过 900 和 930°C 的 ArPA 处理后, 其临界电流密度随外磁场的变化相差不大, 比未经过 ArPA 处理的相应样品 (文献 [13] 图 7(b) 中的 SEG2 样品) 的 J_c 要高. 但其他温度的氩气氛退火处理 (高于 940°C 或者在 900 和 930°C 之间), 其临界电流密度比没有 ArPA 处理的样品要稍微低一些. 对 SEG 体系, 临界电流密度先是随 ArPA 温度的升高有两个极大值 (在 900 和 930°C 处), 其他的温度对临界电流密度的提高不明显. 也就是说, SEG 体系最佳的 ArPA 处理温度是 900 和 930°C. 这一规律与前面所讨论的 ArPA 温度对 (SmGd)-Ba-Cu-O 样品的临界电流密度的影响相似.

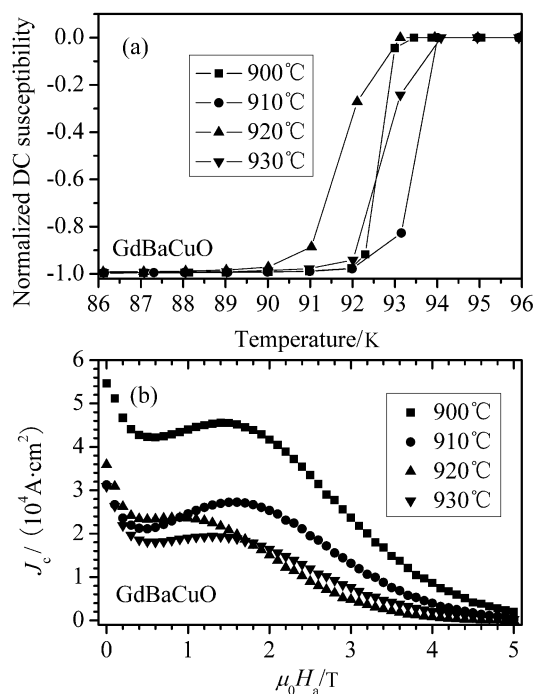


图4 ArPA 温度对 Gd-Ba-Cu-O 样品超导性能的影响

Fig. 4 Superconducting properties for Gd-Ba-Cu-O samples at different ArPA temperatures

(a) Superconducting transitions; (b) J_c - B curves at 77K

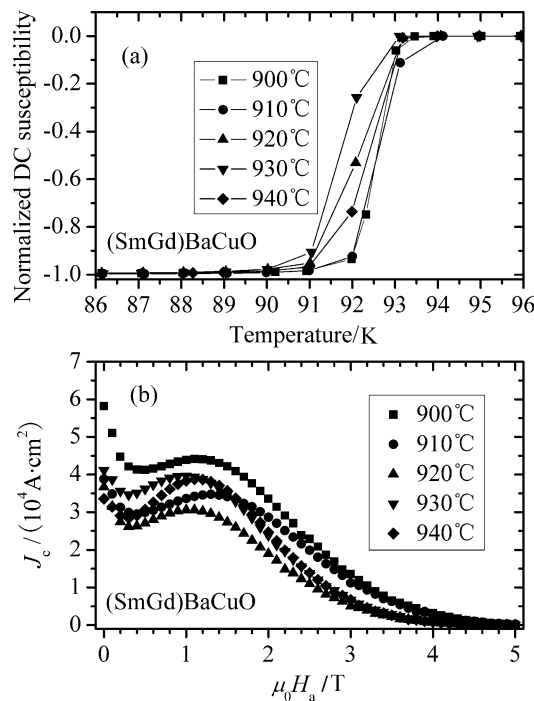


图5 ArPA 温度对 (SmGd)-Ba-Cu-O 样品超导性能的影响

Fig. 5 Superconducting properties for (SmGd)-Ba-Cu-O samples at different ArPA temperatures

(a) Superconducting transitions; (b) J_c - B curves at 77K

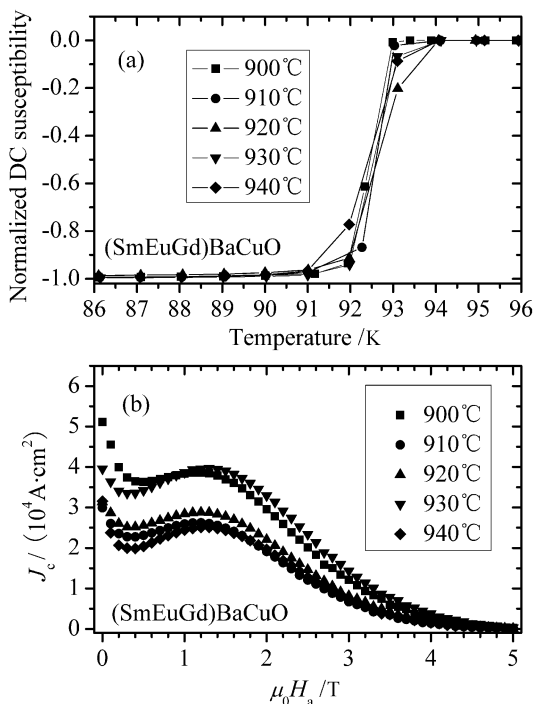


图6 ArPA 温度对 (SmEuGd)-Ba-Cu-O 样品超导性能的影响

Fig. 6 Superconducting properties for (SmEuGd)-Ba-Cu-O samples at different ArPA temperatures

(a) Superconducting transitions; (b) J_c - B curves at 77K

4 分析与讨论

由上面的实验结果可以看出, 具有高超导转变温度的 LRE-Ba-Cu-O 熔融织构样品并不一定就有大的临界电流密度. 其原因在于, 超导材料的体临界电流密度 J_c 取决于钉扎中心的密度和其磁通钉扎能力, 而不是与超导转变温度直接相关. 影响钉扎中心的磁通钉扎能力的因素有很多, 除了超导转变温度外, 还与钉扎中心的种类、尺寸等样品的微观结构密切相关. 当然, 超导转变温度的升高, 常常会使钉扎中心在同样工作温度下的磁通钉扎能力提高. 但必须注意到临界电流密度改变并不一定和超导转变温度的提高成正比. 本工作的实验结果说明了这一点.

另外, 对于三种体系的临界电流密度与 ArPA 温度的关系, 可作如下解释. LRE-Ba-Cu-O (LRE = Nd, Sm, Eu, Gd) 体系在空气中 $\text{LRE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 固溶体 x 值的大小与具体的 LRE 元素有关^[1,16]. 由图 7 可以看出, Sm123 和 Eu123 的固溶体在空气中有大约相同的 LRE-Ba 替代值, 而对于 Gd-Ba-Cu-O 而言, Gd-Ba 的替代范围则小得多. LRE-Ba 的替代范围在低氧分压的情况下变得很小, 这也是

OCMG 工艺生长的单畴 LRE-Ba-Cu-O 超导性能很好的原因. 因此, 当熔融结构 LRE-Ba-Cu-O 单畴样品在空气中制备出以后, 为进一步减小 LRE-Ba 的替代, 可以利用低氧分压下 LRE-Ba 的替代比空气中小的这一规律, 在 Ar 气氛下高温退火以减小 LRE-Ba 的替代范围. 要想使 LRE-Ba 的替代在一定的 ArPA 时间内有效地减小, 就必须有合适的温度. 因为温度不仅影响 LRE-Ba 的替代范围, 也影响到原子的扩散速度, 亦即温度对 LRE-Ba 替代的热力学因素和动力学因素都有影响. 此外, 还应注意, Ar 气氛下高温退火除影响 LRE-Ba 的替代外, 还会对熔融结构样品的微观结构有影响, 而磁通钉扎对样品的微观结构极其敏感. 高温下的退火很可能会引起一些对磁通钉扎有利的微观缺陷消失. 因此在制定 ArPA 退火制度和实验结果时, 要充分考虑到 ArPA 处理对磁通钉扎的双重效应.

在熔融结构的 RE-Ba-Cu-O 超导体中, 存在两种主要的磁通钉扎机制: 一种是非超导的 RE211 颗粒引起的 δl 磁通钉扎, 另一种是由超导体基体中的化学组分波动引起的 δT_c 钉扎, 这两种钉扎机制分别对应于 J_c - B 曲线的中心峰 $J_c(0T)$ 和第二峰 (即“鱼尾效应”) 的出现. 其中来源于 δl 钉扎机制的临界电流密度随着磁场升高迅速降低, 而 δT_c 钉扎引起的临界电流密度在低场下的贡献可以忽略, 但随着磁场升高而变大. 即高温超导 123 相熔融结构样品的 J_c - B 曲线主要有两部分的贡献组成, 如图 8 所示 [17,18].

对 Gd-Ba-Cu-O 体系, 由于 Gd-Ba 在空气中的替代范围就比较小, 而且初始组成 $BaCuO_{2-\delta}$ 的加入更进一步抑制了 Gd 元素对 Ba 位置的替代 [13]. 因此, 使得 Ar 气氛下的高温退火对 Gd-Ba 替代的减小不明显, 使得对 δT_c 型钉扎中心的增强不明显. 同时高温下的退火可能会使样品中很多对磁通钉扎有贡献的微观缺陷消失, 不利于临界电流密度的提高. 这两种因素的综合作用使 ArPA 处理对进一步提高样品的临界电流密度没有帮助.

对 (SmGd)-Ba-Cu-O 体系, 由于 Sm 的加入, 使体系中总的 LRE-Ba 替代量增加, 因此合适的 ArPA 后处理可使样品的临界电流密度显著提高. 由于 Sm123 固溶体的熔点高于 Gd123 固溶体, Sm-Ba 替代发生有效减小的 ArPA 温度要高于 900°C. 图 5(b) 中更高的 930 和 940°C 温度 ArPA 处理后的样品, 其临界电流密度反而有所回升的结果表明有效减小 Sm-Ba 替代的温度就在这一范围, 使得 δT_c

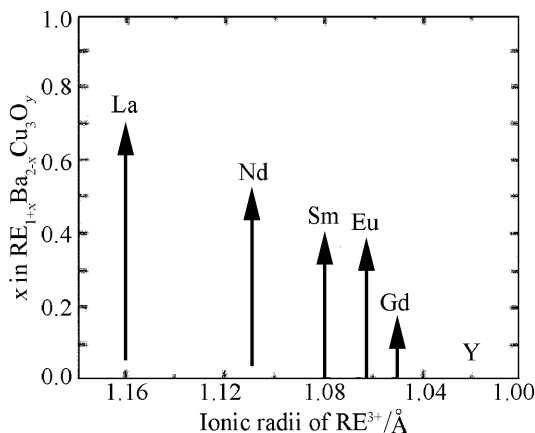


图 7 空气中 LRE123 体系 LRE-Ba 的替代范围 [1]

Fig. 7 The range of LRE-Ba substitution for the LRE123 systems in air [1]

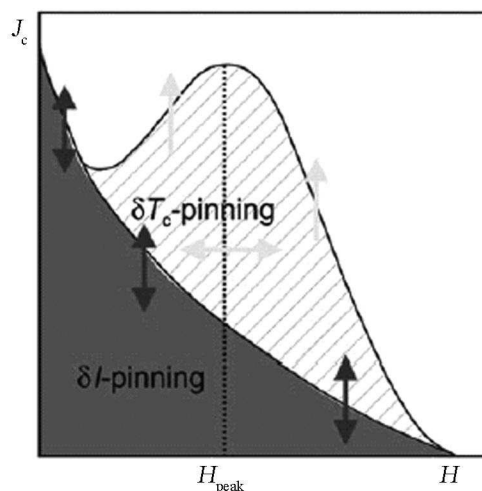


图 8 熔融结构 RE-Ba-Cu-O 体系的钉扎相图

Fig. 8 The phase-diagram of pinning mechanism for melt-processed RE-Ba-Cu-O systems

型钉扎增强. 对于 (SmEuGd)-Ba-Cu-O 体系的熔融结构样品, 900 和 930°C 的 ArPA 处理后, 其临界电流密度相差不大, 而且均比未经过 ArPA 处理的相应样品的 J_c 要高. 这一结果表明, 930°C 的温度可以使 Sm-Ba 和 Eu-Ba 的替代在 Ar 气氛下有效减小, 同时又不会造成起钉扎作用的其它显微结构发生严重破坏.

5 结论

1. 采用热籽晶技术和“二步冷却”生长工艺, 在空气中制备了 Gd-Ba-Cu-O、(SmGd)-Ba-Cu-O 和 (SmEuGd)-Ba-Cu-O 三种体系的单畴熔融结构样品. 三种体系的样品 77K 下的俘获场都呈中心对称的圆锥形, 其中 SEG 样品的冻结场达到 0.34T(ϕ 18mm), 与 OCMG 工艺制备出的相同尺寸的样品处在相同水平.

2. Ar 气氛退火对三种体系单畴样品超导性能的影响不同: 对 Gd-Ba-Cu-O 体系, ArPA 不能进一步提高样品的临界电流密度; 对 (SmGd)-Ba-Cu-O 和 (SmEuGd)-Ba-Cu-O 体系, 合适温度下的 ArPA 可以大幅度提高样品的超导性能.

参考文献

- [1] Murakami M, Sakai N, Higuchi T, *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 1996, **9** (12): 1015–1032.
- [2] Yoo S I, Sakai N, Takachi H, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65** (8): 633–635.
- [3] Koblishka M R, van Dalen A J J, Higuchi T, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1998, **58** (5): 2863–2867.
- [4] Ikutay H, Masez A, Yanagix Y, *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 1998, **11** (10): 1345–1350.
- [5] Matsui M, Sakai N, Murakami M. *Physica C*, 2002, **378-381**: 732–736.
- [6] Muralidhar M, Murakami M. *Physica C*, 2002, **378-381**: 627–630.
- [7] Nariki S, Sakai N, Murakami M. *Physica C*, 2002, **378-381**: 631–635.
- [8] Salama K, Parikh A S, Woolf L. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68** (10): 1993–1995.
- [9] Hu A, Sakai N, Murakami M. *Supercond. Sci. Technol.*, 2002, **15** (5): 675–680.
- [10] Hu A, Schätzle P, Bieger W, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75** (2): 259–261.
- [11] Hu A, Sakai N, Zhou H, *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2003, **16** (1): 33–38.
- [12] Hu A, Sakai N, Murakami M. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78** (17): 2539–2541.
- [13] Dai J Q, Zhao Z X, Hu A. *Physica C*, 2004, **406**: 63–71.
- [14] Dai J Q, Zhao Z X, Xiong J W. *Supercond. Sci. Technol.*, 2003, **16** (7): 815–819.
- [15] Chen D X, Goldfarb R B. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66** (10): 2489–2493.
- [16] Wu H, Dennis K W, Kramer M J, *et al.* *Appl. Supercond.*, 1998, **6** (5): 87–107.
- [17] Jirsa M, Pust L, Dlouhy D, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1997, **55** (15): 3276–3283.
- [18] Koblishka M R, Muralidhar M, Murakami M. *Mater. Eng. Sci.*, 1999, **B65** (1): 58–63.