

部份熔融YBCO超导体的载流特性

林光明 方 衡 张进修 曾文光 冯戩云**

(中山大学物理学系)

(香港大学物理学系)

摘 要

通过高温短时间处理,获得不同程度的晶界熔融态的YBCO超导块状试样。研究表明,部份熔融使试样体积收缩6%时,临界电流密度可提高26%。测量了在不同磁场强度变化率 \dot{H} (从1.3Oe/s至500Oe/s)时试样的磁阻曲线 $R(H)$ 。发现 $R(H)$ 曲线随 H 的增大而增大,在某一 H 值处产生拐点;在拐点之前 $d^2R(H)/dH^2 > 0$, $R(H)$ 随 \dot{H} 增加而增大;在拐点之后, $d^2R(H)/dH^2 < 0$, \dot{H} 对 $R(H)$ 影响不大。 $R(H)$ 曲线的拐点对应的磁场相当于下临界场 H_{c1} 。

关键词 超导体, 弱连接, 磁通, 颗粒超导性

1 引 言

一般认为,高温超导氧化物陶瓷(如Y-Ba-Cu-O和Ba-Sr-Ca-Cu-O系等)属于脏极限超导体。由于这些材料特有的弱连接颗粒超导电性和玻璃超导态特性^[1~3],使它们的电磁性能与传统的硬超导体有很大的不同。弱连接颗粒超导电性是导致氧化物超导材料块材特别低的临界电流密度(J_c)的重要原因。为了提高块材的 J_c 值,需要改善其弱连接特性,例如提高单个弱连接的临界电流,增加连接密度,提高块材致密程度等。有报道^[2,4]认为,熔融法可有效地改善块材的 J_c 值。但简单的熔融处理亦可使材料偏离化学配比成分以及失氧等现象并导致超导性能下降甚至丧失。

改善 J_c 值的另一个途径是提高磁通运动的阻力即磁通的钉扎力。新近的研究表明,在这类材料中磁通运动亦有独特的现象。如在低于下临界场 H_{c1} 下,有磁通侵入产生的磁阻效应^[2,3],磁通运动具有热激活与不可逆特性等^[1,2,5~7]。因此研究磁通运动规律以及相关的电磁现象正受到广泛的注意。

本文通过高温短时处理获得了晶界局部熔融与正常烧结混合结构的超导体,测量了熔融程度对载流性能的影响以及磁场强度变化率 \dot{H} 对磁阻曲线 $R(H)$ 的影响。

2 实验方法

2.1 样品制备

将分析纯的 Y_2O_3 , $BaCO_3$ 和 CuO 粉末按原子比Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3称量,充分

本文1990年4月3日收到

- 国家超导研究开发中心和广东省科委资助项目
- 中山大学客座教授

混和研磨后压成尺寸为 $1.5 \times 6.0 \times 60 \text{mm}^3$ 的坯料。坯料处理如下: ①在 940°C 通氧气氛下烧结12h, 然后炉冷至室温; ②将坯料分成4块试样(A, B, C, D), 每块试样尺寸为 $1.5 \times 2.5 \times 30 \text{mm}^3$, 其中试样A为参考试样; ③将试样B, C, D在 1100°C 分别加热5, 10, 20min后迅速移至 900°C 处并炉冷到室温; ④所有试样从新加热至 940°C , 保持2h然后炉冷至室温。经此处理后样品有不同程度的体积收缩率($\Delta V/V$), 发现($\Delta V/V$)正比于 1100°C 处理时间, 因而可作为熔融程度的量度。

2.2 超导性能测定

超导性能测定包括电阻(R)—温度(T)曲线, 交流磁化率(χ)— T 曲线, 临界超导温度 T_c , 零场下的 J_c 以及外加磁场 H 对 J_c 的影响等曲线和参数。

采用通常的直流四端点法测量电阻和 J_c 值。电极以压钢方法固定, 压钢后两极间电阻约为 $20 \text{m}\Omega$ (室温下)。在恒定电流(5mA)下降温, 由高精度X-Y记录仪(3086型, 精度 $5 \mu\text{V}/\text{cm}$)记录 R — T 曲线, 在 $R=0$ 处读出 T_c 值。测量零场下的 J_c 值时, 将试样继续降温至 77.4K , 逐渐加大电流在出现非零电压处($2 \mu\text{V}$)读出 I_c 值, 则 $J_c = I_c/S$ (S 为试样横截面积)。测量有外场情况下的 J_c 值时, 试样在降温至 77.4K , 由零逐渐加大磁场、测量对应的 J_c 值。磁场由自绕的 $n=78$ 匝/cm的螺线管产生。样品放置于螺线管中间, 磁场方向与试样电流方向垂直。交流磁化率的测定采用自行安装的简易交流互感法, 信号频率为 225Hz 。

在进行有关磁场性能的测量中, 发现试样状态与加磁场历史有关, 增加与减少磁场的过程是不可逆的。因此重复测量时需要撤场后升温至失超, 然后重新降温再加场。

2.3 磁阻曲线测定

在零场下降温至 77.4K , 通以一定密度电流, 以一定加场速率 \dot{H} 从零逐渐加大外场, 记录电压对磁场的响应曲线 $V(H)$ 。加场速率由控制螺线管电流的可调速马达决定, 磁场速率范围由 1.3Oe/s 至 500Oe/s 。最大磁场为 200Oe 。

2.4 形貌测定

在完成上述测量之后, 将试样折断在扫描电镜下观察显微形貌, 测量不同熔融试样的晶粒度, 孔隙密度并用能谱分析晶粒与晶界熔融产物的成分。

3 实验结果与讨论

3.1 显微组织分析

图1是4个试样的SEM显微组织照片。试样A的颗粒最大, 颗粒间的孔隙最小且分布均匀; 而经熔融处理的试样颗粒变小并有分布不均匀的较大孔隙(或孔洞), 而且在孔洞周围常有一些不规则的析出物。随着熔融处理时间增加, 小孔洞和析出物也增多。能谱分析表明, 试样A中各晶粒的成分基本相同, 约为 $16.8 \text{at}\% \text{Y}$, $34.5 \text{at}\% \text{Ba}$ 和 $48.7 \text{at}\% \text{Cu}$, 接近 $1:2:3$ 比例。而试样B中小孔洞颗粒有二种不同的成分比例: ① $58.0 \text{at}\% \text{Y}$, $19.3 \text{at}\% \text{Ba}$ 和 $22.6 \text{at}\% \text{Cu}$ 以及② $8.3 \text{at}\% \text{Y}$, $48.8 \text{at}\% \text{Ba}$ 和 $42.8 \text{at}\% \text{Cu}$ (均为原子比), 表明这些颗粒可能是熔融后在重新结晶过程中从 123 相析出的 Y_2BaCuO_6 和 BaCuO_2 相^{〔8〕}。集中的小孔洞和这些杂相的出现将使试样的 T_c 和 J_c 值下降。

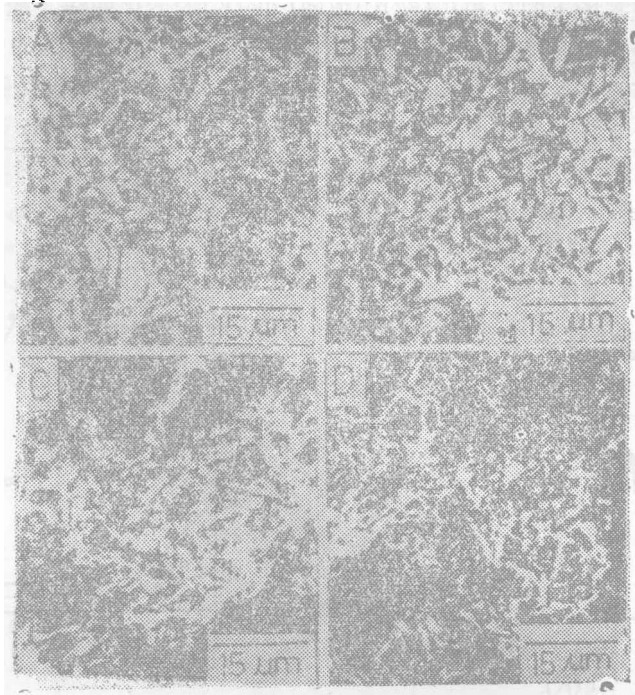


图1 四种样品的扫描电镜照片

Fig.1 SEM photographs of four samples

A. $\delta = \Delta V/V = 0$, B. $\delta = 3\%$, C. $\delta = 6\%$, D. $\delta = 17\%$

其次, 熔融处理对晶粒尺寸也有影响。表1列出了试样A和不同熔融程度的试样B, C, D的晶粒尺寸, 空隙面积等数据。可见随着局部熔融程度($\Delta V/V$)增大, 晶粒尺寸和长宽比减少, 单位面积内的晶粒数增加而空隙面积增大。可以预计, 形貌的变化必将影响材料的弱连接特性。

表1 试样的显微组织数据

Tab.1 The microstructure data of samples

试样	A	B	C	D
晶粒尺寸(μm)	5.2	3.7	3	2.5
晶粒密度(mm^{-1})	3.9×10^4	5.8×10^4	7.6×10^4	8.8×10^4
空隙面积(μm^2)	0.7	3.5	4.2	5.0
$\Delta V/V(\%)$	0	3.0	6.0	17.0

3.2 超导性能测定

图2是各试样的交流磁化率 χ 随温度的变化曲线。从曲线可以观察到磁化率开始下降处的温度 T_c^{onset} 对于不同的试样基本是相同的, $T_c^{\text{onset}} \approx 93\text{K}$ 。这个温度对应于123相颗粒的超导转变温度, 在该温度下各颗粒进入超导态, 因此抗磁信号开始明显增大。随着熔融程度增加, 抗磁性减弱, 说明超导相的体积分数减少, 这与试样显微组织分析结果一致。

图3是试样在零场下的 T_c 和 $J_c(77K)$ 值随 $(\Delta V/V)$ 的变化曲线。随着 $(\Delta V/V)$ 的增大 T_c 值开始基本不变,然后迅速下降,而 J_c 值则先升后降。在 $\Delta V/V = 6\%$ 处存在峰值,亦即 T_c 值开始明显下降的位置。

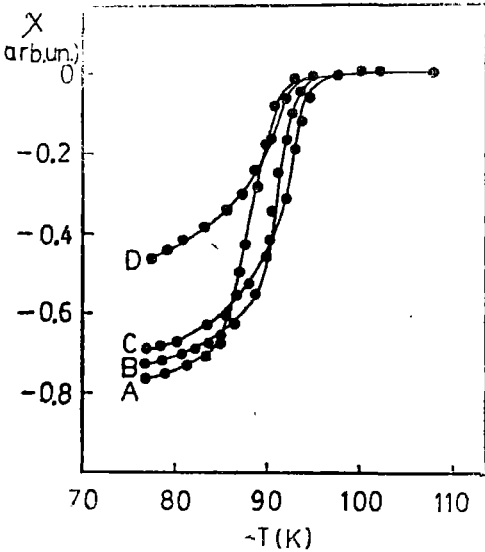


图2 相对交流磁化率随温度的变化
Fig.2 Relative AC susceptibility of samples A, B, C and D against temperature

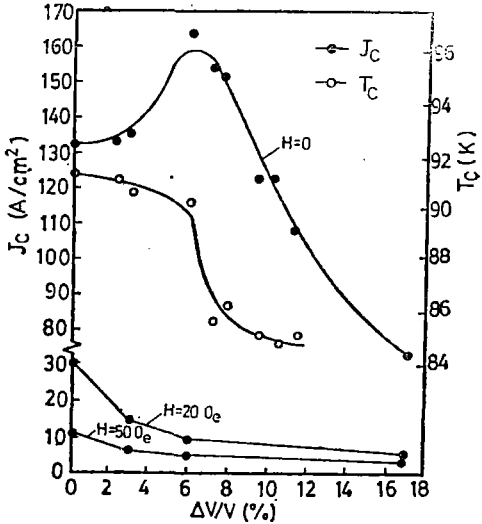


图3 T_c 和 $J_c(77.4K)$ 随体积收缩率 $\Delta V/V$ 的变化曲线

Fig.3 Dependence of the T_c and the current density J_c on $\delta = \Delta V/V$ at 77.4K

由表1可见,随着 $\Delta V/V$ 的增大,试样的晶粒尺寸减少,晶粒密度增大,按弱连接颗粒超导模型,弱连接数目也增加。由于在 $\Delta V/V < 6\%$ 范围, T_c 值基本不变,可见所增加的弱连接的 T_c 值变化不大,我们称这种连接为“好”连接。 J_c 值的提高是“好”连接数目增加的结果。当熔融程度进一步增加时,弱连接数虽然继续增加但连接质量却显著下降,因此 T_c 值便迅速下降。这种新增加的弱连接为“坏”连接,它的增加还伴随“好”连接数的减少, J_c 值也随之而下降。

按颗粒超导模型^[2],在零场下的临界电流密度可近似表示为: $J_c \approx \sum_{i=1}^n i_{cn} \approx N \langle i_c \rangle$,

其中 $\langle i_c \rangle$ 为平均单结临界电流密度, N 为弱连结点,近似为晶粒数。利用表1的数据可以估算A,B,C和D试样的 $\langle i_c \rangle$ 值分别为 3.3×10^{-5} , 2.3×10^{-5} , 2.1×10^{-5} 和 0.8×10^{-5} A,可见结的 $\langle i_c \rangle$ 值,即结的质量随着熔融程度增加,晶粒尺寸减少,杂相和小空洞出现而变坏。图3中 J_c 随 $(\Delta V/V)$ 而先升后降现象是晶粒数增加和 $\langle i_c \rangle$ 值下降的综合结果。

图3还给出试样的 $J_c(77K)$ 值随外加磁场 H 的变化。所有试样的 J_c 值在不大的磁场(低于 H_{c1})下便急骤下降。晶粒(或颗粒)尺寸减少, J_c 值随 H 而下降得更快。这与上述弱连结平均单结临界电流密度 $\langle i_c \rangle$ 随晶粒尺寸减少而下降的结果相一致。

3.3 磁阻曲线

图4是A试样恒定电流($J = 2 \text{ A/cm}^2$)和恒温(77.4K)下不同磁场增加速率 \dot{H} 时的

$V(H)$ — H 曲线。由图4, $V(H)$ 曲线有二个特点: ①在起始阶段, $V(H)$ 曲线明显受 \dot{H} 的影响, \dot{H} 越大开始产生磁阻的 H 值越小, 同一 H 值下的 $V(H)$ 值也越大。这可由磁通运动速度效应说明, 磁通运动速度越大, 起动越早, 所受摩擦阻力也越大。在后阶段, \dot{H} 的影响大大减弱, 说明此时磁通运动的空间比较均匀, 运动的速度效应不显著。②随着 H 的增大, 不同 \dot{H} 的 $V(H)$ 曲线在某一 H 值处汇合而 $V(H)$ 曲线的曲率也发生改变即出现拐点 Pa 。在此之前 $d^2V(H)/dH^2 > 0$, 拐点之后 $d^2V(H)/dH^2 \leq 0$, 说明拐点前后磁通运动空间的性质有了变化。

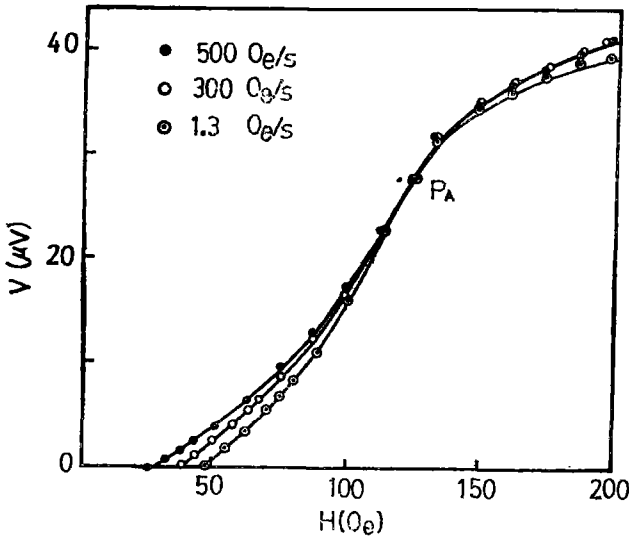


图4 试样电压降随磁场变化率及磁场大小的变化(试样A, 测量电流 $J = 2 \text{ A/cm}^2$)

Fig.4 The voltage across the bulb samples as a function of field and its time variation rates \dot{H} (Sample A, transport current $J = 2 \text{ A/cm}^2$)

如果认为 $V(H)$ 曲线的起始段对应于磁通运动破坏弱连接过程, 而拐点之后是磁通浸入晶粒内部, 则 $V(H)$ 拐点 Pa 相应于通常的下临界场位置。由于各弱连接质量不尽相同, 所以拐点扩展为 $V(H)$ 曲线的一段。下面作进一步讨论。

在起始阶段, 磁通并未进入超导颗粒内, 只是开始破坏表面的弱连接。设单个弱连接的平均临界电流为 i_{ca} , 磁场引起的超流流经该结部分为 i_{sa} , 外加电流流经该结部分为 i_a , 该结的正常电阻为 r , 则电压为

$$U_a = r(i_a + i_{sa} - i_{ca}) \tag{1}$$

设想截面积为 $L \times h$, 长为 D 的一维结组(图5), 单位面积上的结数为 n , 则在长度 D 上产生的电压为

$$U = \sum_{a=1}^N r(i_a + i_{sa} - i_{ca}) \approx Nr(i + i_s - i_c) \tag{2}$$

其中 $N = D\sqrt{n}$ 。

设各个结的 i_c 和 r 大致相同, 表面处 $x = 0$, 由于并联关系

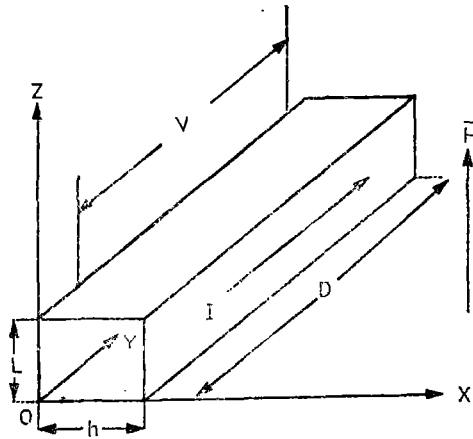


图5 试样的几何坐标

Fig.5 Sample geometry

$$\begin{aligned} N\tau[i(x) + i_s(x) - i_c] &= N\tau[i(0) + i_s(0) - i_c] \\ i(x) &= i_s(0) + i(0) - i_s(x) \end{aligned} \quad (3)$$

外加电流 I 为

$$I = \int n i(x) ds = 2n \int_0^L dz \int_0^h i(x) dx \quad (4)$$

外加磁场产生的超流 $i_s(x)$ 为

$$i_s(x) = J_s(x)/n \quad (5)$$

$$\text{由伦敦方程 } J_s(x) = -\frac{1}{\mu} \left(\frac{dB_z}{dx} \right) = \frac{1}{\mu\lambda} B_0 e^{-x/\lambda} \quad (6)$$

其中 μ 为材料导磁率, λ 为等效伦敦穿透深度^[9]。由(3)~(6)式可得

$$\begin{aligned} I &= nhL[i_s(0) + i(0)] - \frac{2B_0L}{\mu nh} (1 - e^{-h/2\lambda}) \\ \text{或 } [i_s(0) + i(0)] &= \frac{I}{nLh} + \frac{2B_0}{\mu nh} (1 - e^{-h/2\lambda}) \end{aligned} \quad (7)$$

(7)式代入(2)式得

$$U = N\tau \left[\frac{I}{nLh} + \frac{2B_0L}{\mu nh} (1 - e^{-h/2\lambda}) - i_c \right] = AH + C \quad (8)$$

式中, $A = \frac{2LrD}{h\sqrt{n}} (1 - e^{-h/2\lambda})$, $C = \frac{rD}{\sqrt{n}} (J - J_c)$, ($J = I/Lh$, $J_c = ni_c$)

实验中以不同速率 \dot{H} 加场, 由此产生的表面纵向单位长度感应电动势为

$$\int E_i dl = \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\int B ds \right) = \lambda \dot{B} (1 - e^{-h/2\lambda})$$

测量电极间的电势差为

$$\varepsilon = \lambda \mu \dot{H} (1 - e^{-h/2\lambda}) D \quad (9)$$

总的电压 $V(H)$ 为(8)式与(9)式之和

$$V(H) = U + \varepsilon = AH + \lambda \mu D \dot{H} (1 - e^{-h/2\lambda}) + C \quad (10)$$

令 $V(H) = 0$, 由式(10)可求得 $V(H)$ 曲线上电压不为零的起始磁场 H' 与磁场变化率 \dot{H} 的关系

$$\dot{H} = -C/AG - (1/G)H' \quad (11)$$

其中 $G = \mu h \lambda \sqrt{n} / 2Lr$.

由式(11)可见, \dot{H} 增大时 H' 减少, 所得结论与图4实验结果相符。

$V(H)$ 曲线的第二部份涉及磁通浸入超导颗粒内部, 即通常非理想第二类超导体的磁通流阻 $R = V(H) / (I - I_c)$, 由于式中 I_c 也与外场 H 有关, 因此所测得的 $V(H)$ 与 $R(H)$ 不尽相同。由于在该磁场范围内的 J_c 值已接近常数(图3), 所以 $V(H)$ 曲线也大致反映了 $R(H)$ 曲线的走向。因为 $R(H) = V(H) / (I - I_c)$, 也即 $\rho(H) = E / (J - J_c)$ 。其中 E 是磁通以速度 v 运动感生的电场, $\vec{E} = \vec{v} \times \vec{B}$, 当 $\vec{v} \perp \vec{B}$ 时 $E = vB$ 。因而有 $\rho(H) = v \cdot B / (J - J_c)$ 即 $\rho(H)$ 正变于 \dot{H} 。

由于(1)式中的 i_{sa} 起源于变化磁场引起的感应电流, 如果系统地测量了试样各侧面上电压随 \dot{H} 的变化, 则可以求得更多的与超导电性有关的参数。这方面的工作我们将另行报导。

4 结 论

(1) YBCO超导体具有颗粒弱连接超导特性。局部熔融处理可使晶粒(颗粒)尺寸减少, 增加弱连接数目。但由于脱溶第二相出现和微缩孔现象导致弱连接质量即结的临界电流密度下降。

(2) 在低于下临界场时, 由于弱连接的破坏使YBCO超导体的承载电流的能力急剧下降。

(3) 外加磁场产生的磁阻曲线 $R(H)$ 可分为二部分, 分别对应于由磁通运动破坏弱连接和磁通浸入超导颗粒产生流阻两个过程。前者受 \dot{H} 的影响较为显著。

参 考 文 献

- 1 Müller K A, Takashige M, Bendnorz J G. Phys Rev Lett, 1987; 58: 1143
- 2 王世光, 戴远东. 氧化物超导材料物性专题报告文集, 甘子钊, 韩汝珊, 张瑞明主编, 北京: 北京大学出版社, 1988; 188
- 3 赵勇, 夏健生, 陈祖耀等. 低温物理学报, 1989; 11: 273
- 4 Jin S, Tiefel T H, Sherwood R C *et al.* Appl Phys Lett, 1987; 51: 943
- 5 Palstra T T M, Batlogg B, Schneemeyer L F *et al.* Phys Rev Lett, 1988; 61: 1662
- 6 Tinkham M. *ibid.*, 1988; 61: 1658
- 7 Yeshurum Y, Malozemoff A P. Phys Rev Lett, 1988; 60: 2202
- 8 Wadayama Y, Kudo K, Nagata A. Jpn J Appl Phys, 1988; 27: L 1221
- 9 Rorenblatt J. Revue de Physique Appliquee, 1974; 9: 217

The Current Carrying Characteristics in Partial Melted YBCO Superconductor

Lin Guangming Fang Heng Zhang Jinxiu Zeng Wenguang P.C.W.Fung*

Abstract

The partial melted bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor can be obtained by means of high temperature treatment technique. The microstructure, diamagnetism χ , critical temperature T_c , critical current J_c and magnetoresistance curve $R(H)$ are studied. As increasing of melting extent, T_c decreases monotonously, and J_c increases first and then decreases. Weak magnetic field results in the J_c coming down quickly. The effect of \dot{H} (variance rate of magnetic field strength, from 1.3 Oe/s to 500 Oe/s) on $R(H)$ curve is measured and its characteristics are described.

Keywords: superconductor, weak linking, flux, granular superconductivity

• Department of Physics