

RE211 晶须实验研究进展

金 刚^{1,2}

1. 周口师范学院物理系, 河南周口 466001

2. 上海交通大学功能晶体实验室, 上海 200030

摘要 作为 RE123 ($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) 包晶分解的产物, RE211 ($\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$) 在构成 RE123 块材、薄膜及涂层导体中扮演着一个重要的角色。在 RE123 块材中, RE211 粒子与 RE123 晶粒的晶界缺陷能够产生强磁通钉扎, 有利于提高临界电流密度 (J_c)。探明 RE211 包裹物形成的原因, 对于获得高品质 RE123 膜十分重要; 对于涂层导体, 在交替生长 Y211 与 Y123 多层膜的过程中引入第二相的纳米尺度的 Y211 粒子, 可以大大提高高磁场下的 J_c 值。由于 RE211 对 RE123 的形成及其超导性能有很大的影响, 研究 RE211 的生长并且生长出大线度 RE211 晶须, 就有很重要的意义。本文简要总结了 RE211 晶须实验研究的成果和现状, 对 RE211 晶须实验和理论研究的意义以及应用前景进行了讨论; 报道了笔者所在小组采用熔体法在单晶炉中生长大尺寸 (最长 15.5mm) Sm211 晶须的方法和条件。

关键词 高温超导; 单晶; 晶须; Sm211

中图分类号 O511.4

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)07-0019-03

Progress in Experiment Researches on RE211 Single Crystal Whiskers

JIN Gang^{1,2}

1. Department of Physics, Zhoukou Normal University, Zhoukou 466001, Henan Province, China

2. Function Crystal Lab, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, 200030, China

Abstract In the resultant phase of peritectic decomposition of the RE123 ($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), RE211 ($\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$) plays an important role in the construction of RE123 bulk, thin film, and coated conductor. In RE123 bulks, the boundary defects between RE211 particles and RE123 grains serve as strong flux pinning and thus help to increase the critical current density (J_c). In RE123 thin films, the influencing factors of formation of RE211 inclusions are important for obtaining high quality RE123 thin film. In the fabrication of coated conductor, second-phase Y211 particles of nanometer size were introduced by growth of alternating multilayer of ultra thin Y211 and Y123. Such a structure greatly enhances the J_c under a high magnetic field. As RE211 greatly influences the RE123 fabrication and its superconductive property, the growth of RE211 and the growth of large size Sm211 single crystal whiskers are a very important. In this paper, the experimental studies on RE211 single crystal whisker are reviewed, including also large size Sm211 single crystal whiskers (length over 15.5mm) growth by melt-method in single crystal stove.

Keyword high-Tc superconductor; single crystal; whiskers; Sm211

0 引言

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123, RE=稀土元素) 高温超导体不仅有较高的临界温度 (T_c), 而且在高磁场下还有较高的临界电流密度 (J_c)^[1]。于是在超导机理基础研究和实际应用两个方面, RE123 结构的超导体自问世以来, 就成为人们关注的焦点。

初期 RE123 的制备采用固态烧结法, 得到的块材为多晶样品。晶粒间为 Josephson 弱连结, 造成块材的传输电流密度 J_c 值很小 (不超过 $10^3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 量级, 77 K, 0T 下), 且 J_c 值随外加磁场的升高迅速降低^[2]。后来以熔融织构法 (MTG) 为代表

的熔化法, 可以得到晶畴较大且具有一定取向的多畴单晶样品, 消除了畴内晶界的弱连结^[3]。然而熔体法生长 RE123 的过程均需经历包晶反应, 因动力学因素使得反应不完全充分, 总是残存有 RE211 ($\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$) 相粒子。RE211 相的含量、分布、大小和形貌, 对高质量 MTG-RE123 的生长、微结构及临界电流密度都有很大的影响。

RE211 相一般呈典型的晶须结构。而准一维方向生长的晶须是缺陷最少、结构最完美、最接近于理想单晶体的晶态^[4-6]。成功生长出较大尺寸的 RE211 晶须, 将会得到更为可靠和一致

收稿日期: 2009-12-12

基金项目: 河南省教育厅自然科学基金项目 (2009B140010)

作者简介: 金刚, 副教授, 研究方向为高温超导材料, 电子邮箱: jingang@zknz.edu.cn

的实验数据。另一方面,除 PrBCO 外, RE123 相均存在超导态,而同质的 RE211 相则不存在超导态。因此,分析研究这两种相的区别与联系,对揭示高温超导机理必定会产生积极的作用。这也是人们持续关注 RE211 研究动态的一个重要原因。

1 RE211 晶须的研究现状

由于在高温超导机理理论研究和实际应用方面的意义重大,从 RE123 体系诞生之初,人们就对其给予了应有的重视^[1-6]。但 RE211 体系的生长却存在着很大的困难。直至今日,仍然没有一套生长 RE211 晶须的可靠方法和成熟工艺。

R. J. O. Järvinen 等^[7]通过物理汽相沉积已经制备出了长度为 $60\mu\text{m}$ 的 YBCO 晶须,但未见更深入的报道。王文虎等^[8]首次报道由 MTG 母体经高温热处理制备 YBCO 晶须的生长工艺,晶须最大长度为 2.5mm ,对其形貌、成份进行了分析,提出了由扩散过程控制 YBCO 晶须生长机理的观点。他们对制得的针状样品作选区电子衍射 (SAD),经过计算确定晶格参数的平均值为: $a=3.77\text{\AA}$, $b=3.86\text{\AA}$, $c=11.68\text{\AA}$ 。使用扫描电镜 (SEM) 作发射能量扩散谱 (EDX) 对针状样品的组份进行分析,其结果为 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}$ 的原子量比例为 $1:2:3$ 。

X. Yao 等^[9]使用 Sm_2O_3 坩埚,以高品质 $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 粉末原料作溶剂,在 1060°C 温度下保持几个小时后,在熔体的表面生长出针状的 Sm211 晶须。P. Hsieh 等^[10]利用聚乙烯-丙烯酸 (PAA) 和金属离子熔液这种典型的溶胶凝胶法,制备出纳米尺度的 Sm211 和 $\text{Nd422}(\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10})$ 非超导相的粒子,并将一定含量纳米尺度的 Sm211 和 Nd422 粉末与大气环境下生长的熔融织构 $\text{Sm123}+25\text{wt}\%\text{Sm211}$ 均匀混合,系统地研究了不同 Sm211 或者 Nd422 含量时的 $J_c(H, T)$ 关联,观察到超导抗磁特性明显增强的第二峰效应。

Y. Kubo 等^[11]认为,长出晶须有 3 个必要条件:加 Pb 元素、非晶基材和通氧气氛。金华等^[12]作了不加 Pb 元素,而且基材已部分晶化,通氧气的 $\text{Bi-Sr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}$ 的生长实验,在适当自退火条件下长出晶须。但其生长速度较 Kubo 提出的 3 个条件下的生长速度慢。他们还报告了所生长的晶须的形貌、结构及成分分析。葛云龙等^[13]在非平衡凝固的非晶态基材上成功地生长出单晶超导晶须,用透射电镜及能谱 (TEM+EDAX) 观察了晶须生长及其形貌特征。

RE211 晶须的结构可以利用 X 射线衍射 (XRD) 进行分析。如果晶须有较大的尺寸,则可以有针对性地选取不同的晶面,利用单晶 X 射线衍射仪 (SCXD) 表征,得到意义更为明确、数值更为可靠的数据。

E. M. Engler 等^[14]对 Sm211 晶须和 Sm123 晶体的结构进行了分析,测得 Sm211 的晶格参数为 $a_{211}=0.7253\text{nm}$, $b_{211}=1.2355\text{nm}$ 和 $c_{211}=0.5750\text{nm}$; 而 Sm123 的晶格参数为 $a_{123}=0.3844\text{nm}$, $b_{123}=0.3902\text{nm}$ 和 $c_{123}=1.1725\text{nm}$ 。金华等^[12]综合 XRD 和电子衍射结果,发现的 2212 相 ($\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$) 晶须的衍射峰非常尖锐,而且 (001) 峰都很强,晶须是沿 c 轴生长,晶须的 $a-b$ 平面沿须的纵向即长度方向, c 轴垂直于长度方向。

他们认为由于载流面是 $a-b$ 平面,这种定向结晶的晶须可望有很高的电流密度。J. Hu 等^[15]利用高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 分析了 Sm211 粉末的性质,得到了沿 [001] 方向入射时典型的结构图像。他们发现,不同于大部分的膜和块材, Sm211 晶须展现出完美的晶体结构,没有发现层错和位错,几乎没有缺陷,是高温超导体生长机理和应用研究的理想材料。

由于具有一定尺度的晶须不易获得,在 RE211 晶须应用研究方面的成果尚不多见。唯一在实验中成功应用的是纳米尺度的 RE211 ,用来作为掺杂物提高超导材料的临界电流密度。高纯度的超导单晶在应用方面存在一个严重的不足,即临界电流密度太低。而人们发现,纯度不够高或存在大量缺陷,却是提高临界电流密度的重要因素^[16-17]。在 REBCO 结构中,非超导相的 RE211 掺杂引起了人们的重视。已有的研究表明, RE211 本身或由其诱生的晶体缺陷,能形成磁通钉扎中心,改善临界电流密度特性。添加 RE211 已广泛应用于强钉扎 MTG-RE123 块体材料的制备^[14-9]。因此,研究 RE211 的生长条件和方法,合成其晶须以提高样品的临界电流密度,在理论和应用方面都具有一定的意义。这是由于 RE211 相比 RE123 相的熔点高,在生长 RE123 的过程中不易发生元素替代而改变 123 相的结构,从而可以在不降低超导临界 T_c 温度的前提下,有效地提高临界电流密度 J_c 。例如 Er211 的添加有效改善了 MTG-Y123 的临界电流性能,并清楚表明 Er211 是 Y123 分解产生的 Y211 的有效成核中心^[18]。对于 Sm123 超导块材,一定数量的非超导相的 Sm211 粒子被用来置入 Sm123 点阵,当这些 Sm211 粒子的尺寸具有相干长度 λ 的量级时,可以充当磁通钉扎中心,在实际磁场应用中增大临界电流密度^[2-3]。

RE211 除了已被实验证实在改善电流密度方面的实际应用外,至少还在以下两个方面存在着令人期待的应用前景。① 以 RE211 晶体作为籽晶用于 MTG 法生长 RE123 块材。C. J. Kim 等^[19]报道 $\text{Y211}(\text{Y}_2\text{BaCuO}_8)$ 在 Y123 点阵中有一个优先的取向,这就给人们一个启示,即以 RE211 作为籽晶外延生长 RE123 单晶体,如 Sm211 晶须。与大多数膜材料及块体材料结构不同, Sm211 晶须中几乎不存在位错缺陷,拥有完美的晶体结构,因此有可能成为理想的外延生长机理研究方面的衬底或籽晶材料。这样做的优越性也是显而易见的。 Sm211 较之 RE123 而言通常为高温相,易于在确保籽晶不熔化的前提下,在一个较大的范围内控制生长温度,优化生长条件。此外,因为 RE123 要比通常用于 MTG 法生长 RE123 块材的籽晶有更高的熔点,可以使用与 RE123 同质的 RE211 籽晶,以避免非同质籽晶造成的污染。② 在涂层导体领域也有潜在的应用价值^[13]。涂层导体是目前最有可能成为实用高温超导体的材料之一。涂层超导体通常为双层结构,即一层 RE123 与一层过渡层。以这类涂层超导体为基础的超导金属带材的制备存在一个很大的问题,即由于这种带材包括与超导层晶格匹配的基板、金属带以及保护层,就会成为多于四层的复杂结构,给实际的工艺过程带来很大的困难。如果 RE123 可以在 RE211 上直接外延生长,就可以省去过渡层,这样的的成材过程更为容易和实用。

2 本研究组 RE211 晶须生长的实验研究

鉴于上述原因,本研究小组长期致力于 RE211 晶须生长的实验研究。2005 年,本研究小组首先在箱式炉中完成了熔体中生长晶须的实验,制备出长 4.4mm,长/宽比大约为 20 的 Sm211 晶须,并报道了结构和成份分析结果^[15]。随后,本研究小组为了解决箱式炉中生长过程不易直观观察、晶须不易提取的问题,在单晶炉中进行了 Sm211 晶须生长实验。图 1 是生长装置的示意图。经过反复实验,优化出最适当的 Sm211 晶须制备条件,成功生长出纵向长度为 15.5mm、横向线度约为 0.5mm 的 Sm211 晶须(图 2)。

生长 Sm211 晶须大致经过以下 3 个过程。

1) 先驱粉的烧制:分析纯的碳酸钡 (BaCO_3) 和氧化铜 (Cu_2O_3) 粉剂以 Ba:Cu=5:3 的原子比率混合,在玛瑙研钵中充分研磨后置于箱式炉中,在 900℃ 的温度下焙烧 72h。

2) 熔料:将烧制好的先驱粉装入氧化钐 (Sm_2O_3) 坩埚,置于单晶生长炉中,在 1075℃ 的温度下熔料 48h。

3) 生长:晶体炉顶部加热器温度调整至 1046℃,底部加热器温度调整至 990℃。10h 后用特制的夹具从熔体底部提取晶须。

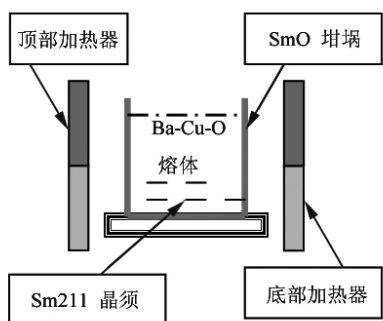


图 1 Sm211 晶须生长装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Sm211 single crystal whisker

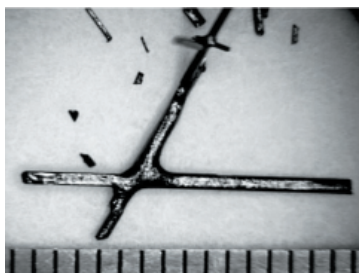


图 2 Sm211 晶须光学照片

Fig. 2 The optical image of Sm211 single crystals whisker

3 结论

本研究小组生长的晶须具有典型的晶须形貌,是目前为止世界上有报道的尺寸最大的 RE211 相结构的晶须。利用 SEM 附带的 EDS 证实了晶须上光滑的区域(无残余熔体),Sm:Ba:Cu 的原子比率为 2:1:1,与 Sm211 的化学计量比一致,由此可以确定这些结构为 Sm211 晶须结构。

参考文献 (References)

- [1] Yao X, Hu A. 95 K $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ single crystal with controlled stoichiometry grown under 1 atm oxygen pressure [J]. *Supercond Sci Technol*, 2004, 17(10): L47-L49.
- [2] 胡锐, 张黄莉, 耿兴国, 等. 大块高温超导氧化物单晶生长研究中关键问题探讨[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(6): 845-849.
Hu Rui, Zhang Huangli, Geng Xingguo, et al. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(6): 845-849.
- [3] 陈绍楷, 周廉, 王克光, 等. 定向凝固法制备 YBCO 超导体的若干材料科学问题[J]. *稀有金属材料与工程*, 2002, 31(2): 129-134.
Chen Shaokai, Zhou Lian, Wang Keguano, et al. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2002, 31(2): 129-134.
- [4] Jin S, Tiefel T H, Sherwood R C, et al. Melt-textured growth of polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with high transport J_c at 77 K [J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 7850-7853.
- [5] Shi D, Chen J G, Xu M, et al. Critical currents, magnetic relaxation and microstructure in zone-melted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [J]. *IEEE Trans Mag*, 1991, 27(2): 1080-1082.
- [6] McGinn P, Zhu N, Chen W, et al. Microstructure and critical current density of zone melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$ with Y_2BaCuO_5 additions [J]. *Physica C*, 1991, 176: 203-208.
- [7] Järvinen R J O, Podkletnov E E, Mäntylä T A, et al. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ whiskers grown from the gas phase [J]. *Appl Phys Lett*, 1991, 59: 3027-3029.
- [8] 王文虎, 郑萍, 周玉琴, 等. YBCO 晶须制备新工艺与生长机理 [J]. *低温物理学报*, 1998, 20(3): 166-174.
Wang Wenhui, Zheng Ping, Zhou Yuqin, et al. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 1998, 20(3): 166-174.
- [9] Yao X, Izumi T, Shiohara Y. Large-sized SmBCO single crystals with T_c over 93 K grown in atmospheric ambient by crystal pulling [J]. *Supercond Sci Technol*, 2003, 16: L1-L5.
- [10] Hsieh P, Chen S, Chen I, et al. Flux pinning at high magnetic field in melt-processed $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ with nanocrystalline Sm211/Nd422 additives [J]. *Supercond Sci Technol*, 2005, 18: S111-S118.
- [11] Kubo Y, Michishita K, Higashida Y, et al. Preparation of high J_c Bi-Sr-Ca-Cu-O bulk sample by floating zone method [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1989, 28: 606-608.
- [12] 金华, 葛云龙, 刘清民, 等. Bi(Pb)SrCaCu 氧化物超导晶须的生长及结构 [J]. *材料科学进展*, 1992(6): 23-27.
Jin Hua, Ge Yunlong, Liu Qingmin, et al. *Materials Science Progress*, 1992(6): 23-27.
- [13] 葛云龙, 刘清民, 周敬, 等. 超导单晶晶须的生长和形貌特征 [J]. *电子显微学报*, 1990(3): 141-144.
Ge Yunlong, Liu Qingmin, Zhou Jing, et al. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 1990(3): 141-144.
- [14] Engler E M, Lee V Y, Nazzari A I, et al. Superconductivity above liquid nitrogen temperature: Preparation and properties of a family of perovskite-based superconductors [J]. *J Am Ceram Soc*, 1987, 109: 2848-2849.
- [15] Hu Jian, Yao Xin, Fu Zhongqi, et al. RE123 epitaxial growth on Sm211 whiskers [J]. *Supercond Sci Technol*, 2005, 18: 587-591.
- [16] Wang Z L, Goyal A, Kroeger D M. Structural and chemical disorder near the $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ interface and its possible relation to the flux-pinning behavior in melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [J]. *Phys Rev B*, 1993, 47: 5373-5382.
- [17] Yan Y, Blanchin M G, Wicker A. HREM studies of stacking faults in $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors [J]. *Physica C*, 1991, 175: 651-666.
- [18] Balkin D K, McGinn P J. The effect of Er211 additions on the microstructure and magnetic properties of zone-melt textured Y123 [J]. *Supercond Sci Technol*, 1994, 7: 72-80.
- [19] Kim C J, Kim K B, Park H W, et al. Three-dimensional shape of the Y_2BaCuO_5 pattern in melt-textured Y-Ba-Cu-O oxide [J]. *J Mater Sci*, 1997, 32: 4701-4709.

(责任编辑 王芷)