

激光加热浮区生长强织构高温 超导晶纤的研究*

张金仓** 霍玉晶*** 何豫生

(清华大学物理系, ***激光研究室, 北京 100084;

**河南师范大学物理系, 新乡 453002)

提要 系统地研究了利用激光加热浮区生长工艺制备金属氧化物超导晶纤的方法, 主光源采用波导 CO₂ 激光器, 可产生 800~1100 °C 的环状可调温区, 获得了具有强织构化结构的超导线材, 组成晶纤晶粒的 *a-b* 平面沿生长轴择优取向, 因而具有高临界输运特性, 测得 $T_c = 110\text{ K}$, $J_c > 5000\text{ A/cm}^2$ 。生长工艺和热处理条件对晶纤结构和超导特性的影响也作了初步分析。

关键词 激光浮区生长法, 超导晶纤, Bi 系超导材料, 织构化结构

Study of high- T_c texture superconducting fibers by laser floating zone growth method

ZHANG Jincang**, HE Yusheng, HUO Yujing

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084;

**Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453002)

Abstract High- T_c superconducting fibers with highly oriented grain structure have been grown by means of Laser-Floating-Zone Growth (LFZG). A CW CO₂ laser has been taken to produce a miniature controlled melting zone at 800~1100 °C. The *a-b* planes of the grains are parallel to the fiber axis (along the growth direction), providing the ideal condition for current conduction. The measured T_c is 110 K and J_c more than 5000 A/cm. The influence of growth technology and post growth heat treatment condition on the structure and the superconducting properties is also discussed.

Key words Laser Floating Zone Growth (LFZG) method, superconducting fibers, texture structure, Bi-based superconductors

1 引言

收稿日期: 1992年4月13日; 收到修改稿日期: 1992年6月23日。

* 国家超导研究发展中心和河南省自然科学基金资助项目。

液氮温区金属氧化物超导材料的发现^[1],由于其零电阻温度高而有着潜在的应用前景。但对普通多晶块材来说,临界电流密度低,对应用来说存在很大的局限性。为此,基于该类材料有着典型的各向异性特征,人们发展了多种材料制备工艺和技术^[2,3],以制备出实用化、高 J_c 的超导材料,并出现了多种线材的制备工艺^[4,5]。而激光加热浮区生长法,作为近年来最新发展起来的一种晶纤生长技术,因具有无污染、条件易于控制等诸多优点,已被用于光导纤维等研究领域。本文报道了作者利用这一技术,首次制备出Bi系金属氧化物超导纤维的研究结果,获得了有较好超导物理性能的织构化线材,讨论了生长工艺和条件对晶纤特性的影响,为该类材料的未来应用提供了重要的实验基础。

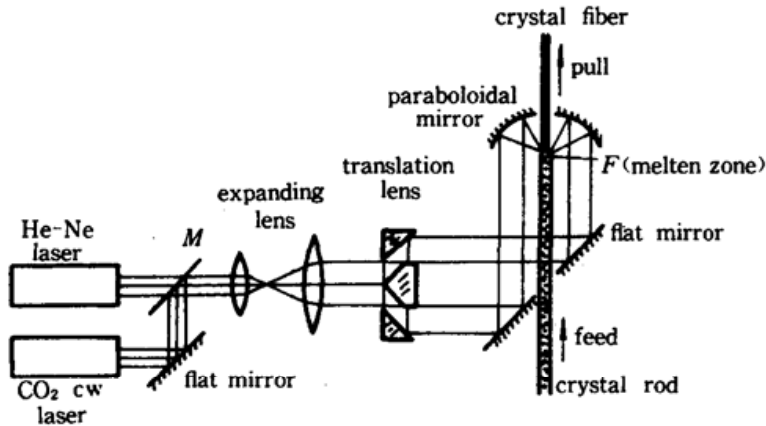


Fig. 1 Schematic diagram of Laser Floating Zone (LFZ) method for fabrication of superconducting fibers

实验中用于生长超导纤维设备的基本光学系统如图1所示,主光源采用波导CO₂激光器,He-Ne激光器作为辅助光源,两者经合光镜M和扩束透镜等光学系统使光束会聚于系统焦点F处,形成一微小的环状熔区,温度可在800~1100℃之间调节。超导材料原坯端部位于F处,生长过程中籽晶由上部送入熔区后再复向上牵引拉回,下端坯料则以小于前者牵引的速率送入熔区,从而连续生长出所需之晶纤,生长过程中高的温度梯度、适当的生长速率和缩径比是生长出高质量超导晶纤的重要条件,整个装置和生长过程均由微机控制进行。

2 实验方法及设备

生成晶纤的零电阻测量采用标准的四引线技术,临界电流密度 J_c 采用普通的连续电流法测试,超导判据为 $1\mu\text{V}/\text{cm}$,样品结构通过微区X射线衍射(XRD, Cu- K_α)和扫描电子显微镜(SEM)结构分析确定。

生成晶纤的零电阻测量采用标准的四引线技术,临界电流密度 J_c 采用普通的连续电流法测试,超导判据为 $1\mu\text{V}/\text{cm}$,样品结构通过微区X射线衍射(XRD, Cu- K_α)和扫描电子显微镜(SEM)结构分析确定。

3 结果与讨论

3.1 晶纤的结构

图2给出了生成Bi(Pb)SrCaCuO超导晶纤断面(a)和侧面(b)的XRD实验结果(样品3,见表1),可以看到,在断面方向200峰极强,200峰较弱而其它衍射峰几乎消失,在侧面谱中00L峰强而其它峰弱,说明晶纤具有较强的织构化结构特征,即晶纤的 a -轴沿生长方向而 c -轴沿垂直于生长方向(即纤维轴方向)排列。图3给出了相应SEM结构分析的实验结果,从断面图中可看到大量层状结构而侧面为条状分布的结构特征。众所周知,对这类高温金属氧化物超导陶瓷材料来说,超导物理特性有着极强的各向异性

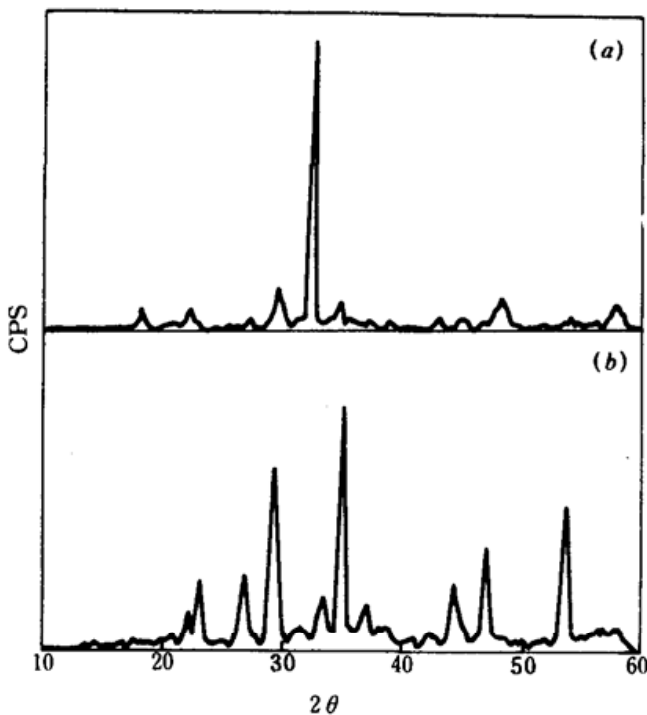


Fig. 2 XRD spectrum for the cross-section (a) and the side surface (b) of the fibers

特征,即在 a - b 平面内有最大的临界运输电流,晶纤的结构正好符合这一特点,表明沿纤维轴向可获得高的 J_c 值,这一点在该类材料的未来应用方面将具有非常重要的意义。

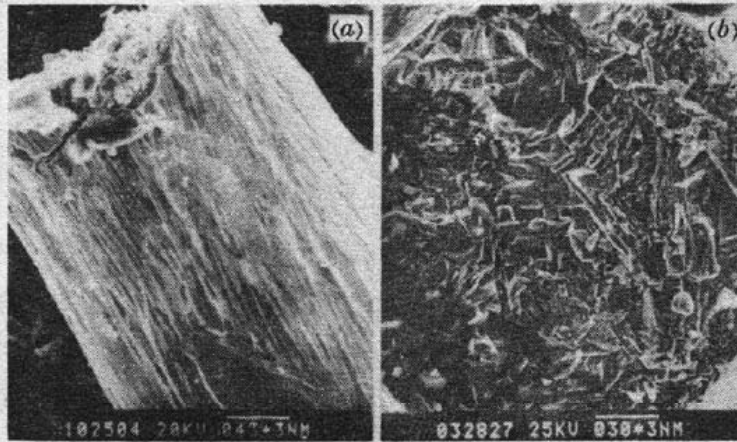


Fig. 3 SEM photographs of the side surface (a) and the cross-section (b) of the fibers

3.2 晶纤的超导电物理特性

图 4 给出了生成晶纤 R - T 测试的典型结果。可见,对直接生长成的纤维 1 来说, $T_{co} = 76$ K, 经短的热处理时间, T_{co} 达 83 K (样品 2), 且在 110 K 出现一电阻突降台阶, 表明已有少量 110 K 相出现, 样品呈两相混合结构, 进一步增长热处理时间到 24 h, T_{co} 达 110 K, 表明高温相已经沟通 (样品 3)。利用直流连续电流法对样品 2 测得 77 K 零磁场下临界电流 J_c 值大于 5000 A/cm², 该值远大于普通多晶块材的相应结果 (典型值为 $300 \sim 400$ A/cm²), 其 J_c 值的提高可归结为生成晶纤的强织构化结构 (a - b 平面沿纤维轴向的择优取向), 说明利用这一方法可获得高 J_c 的超导线材, 提高材料的超导电物理性能和实用化程度。

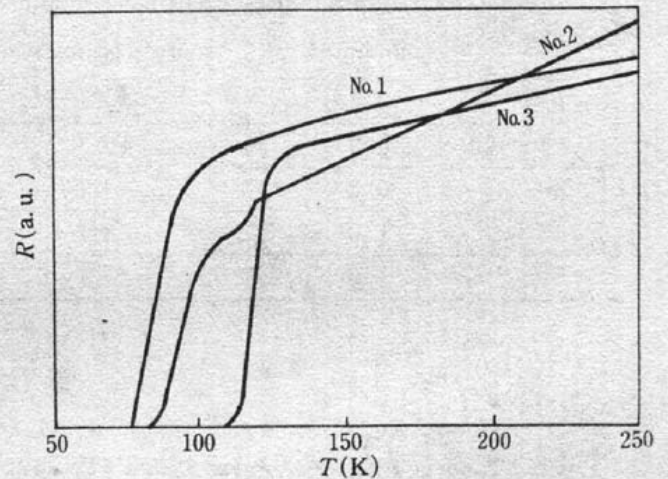


Fig. 4 Resistance versus temperature for the fibers

3.3 生长工艺及热处理条件的影响

表 1 给出了一组样品的有关参数和典型测试结果, 其中样品 1~3 和样品 4, 5 分别为对同一生成纤维给予不同的热处理条件做出的, 可以看到, 在高的生长速率和小的缩径比条件下, 直接生成的晶纤是不超导的 (样品 4), 而通过降低生长速率和提高缩径比, 获得了直接超导的结果 (样品 1), 但 T_{co} 值只有 76 K, 表明样品为低温 2212 相, 为降低引线电阻以测定 J_c , 我们对样品在 820 °C/4 hr 条件下进行了短时间热处理, 重复测量发现 T_{co} 已提高到 83 K (样品 2), $J_c > 5000$ A/cm², 值得注意的是, 对该样品进行二次较长时间热处理 (样品 3), T_{co} 增加到 110 K, 但 J_c 值进一步下降到 1180 A/cm², 由此可以设想样品 1 可能具有较样品 2 更高的 J_c 值。另外, 对样品 3 做完全相同的热处理, 即由不超导变为具有超导电性, 但 J_c 只有 300 A/cm² (样品 5)。可见就生成晶纤特性而言, 降低生长速率和提高缩径比似乎是有利的, 而随生长后热处理时间的增长和温度的提高, 将引起晶纤零电阻温度的提高和 J_c 的降低。

为弄清上述生长工艺和热处理条件对晶纤特性的影响, 我们对不同条件下的样品做了

XRD 和 SEM 结构分析^[6],发现对直接生成的纤维来说,主要为 80 K 的 2212 相结构, a - b 平面沿生长轴的织构化取向较好,经后热处理时间的增长和温度的提高,110 K 的 2223 相出现,从而表现出零电阻温度 T_{co} 的提高,但生长过程中形成的织构化取向在一定程度上被破坏,这可能是造成 J_c 下降的主要原因。另外通过对不同生长速率和缩径比的晶纤比较研究发现,随生长速率的降低和缩径比的提高,生成晶纤内部的空洞率减少,致密度提高,缺陷减少,晶粒增大,织构性更好。由此得出结论:(1) 对直接生长成的纤维,可能只能够形成 2212 相结构,而难于生成 2223 相结构,这也进一步证实 2223 相晶胞原子层数较多,单胞大而需要长时间的生长条件;(2) 低的生长速率和高的缩径比对晶纤生长是有利的,特别是对直接超导的纤维和 J_c 的提高来说;(3) 高的生长后热处理温度和长的热处理时间,将引起晶纤生长过程中形成的强织构化结构退化,从而成为 J_c 下降的主要原因之一。因此,利用低的生长速率、大的缩径比和控制适当的热处理条件乃至生成直接超导的晶纤将是提高这类金属氧化物纤维材料超导物理特性的重要条件,而激光浮区生长法在该类材料的线材制备方面将是十分有效和有实用意义的重要方法之一。

Table 1 Main results of the superconducting fibers prepared by LFZG method

No.	Growth rate (mm/min)	Diameter ratio of source rod-to-fiber	Post-growth heat treatment	T_{co} (K)	J_c (0T, 77 K) (A/cm ²)
1	0.2	4 : 1	no	76	—
2	0.2	4 : 1	820 °C/4h	83	>5000
3	0.2	4 : 1	No. 2+845 °C/24h	110	1180
4	1.0	2 : 1	no	—	—
5	1.0	2 : 1	845 °C/24h	108	300

参 考 文 献

- 1 J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B*, **64**, 189(1986)
- 2 Jin, S. Tiefel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 943(1987)
- 3 M. Murakami *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1125(1989)
- 4 R. S. Feigelson *et al.*, *Science*, **240**, 1642(1988)
- 5 He Yusheng *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, 158(1991)
- 6 Zhang Jincang *et al.*, *Cryogenics & Supercond.* **19**(4), 39(1991)