

上海交通大学

SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

学士学位论文

THESIS OF BACHELOR



论文题目：高性能 REBCO 高温超导块材的生长及其研究

学生姓名：庄宇峰

学生学号：5100729040

专 业：物理学

指导教师：姚 忻

学院(系)：物理与天文系

高性能 REBCO 高温超导块材的生长及其研究

摘要

REBCO 高温超导体因其良好的性能以及广泛的应用前景而受到了广泛的关注。特别是在超导电机、磁悬浮运输、超导储能和轴承方面，因而备受研究者的关注。对于超导块材，无论是用于科学研究还是商业应用，一般都期望获得较大的尺寸、较高的超导转变温度 (T_c) 和临界电流密度 (J_c)。顶部籽晶熔融织构法通常被认为是最适合于 REBCO 高温超导块材的制备方法。目前，对于 YBCO 系统超导块材的制备最为成熟，既可以实现大尺寸生长，又可以实现批量制备。相对于 YBCO 系统，LRE 超导材料的超导性能更加优越，应用范围也更加广泛。然而，大尺寸高性能的 LREBCO 块材的制备也因其高的包晶反应温度和严重的轻稀土元素和钡元素之间的替代效应而变得异常困难。综合考虑超导材料的物理性能、尺寸大小、籽晶的选取、制备工艺的可操作性以及制备的可重复性等因素，探索简单、方便的大尺寸高性能的 LREBCO 高温超导块材的制备技术非常迫切。

本论文的研究内容主要为：考虑到 TTT 图像和 NdBCO 的相图性质，采用一种新的名为冷速控制的生长方法。通过采用较高的生长冷速，成功制备出直径为 16mm，超导转变温度达到 94K 的 NdBCO 块材。

关键词： 高温超导，LREBCO 超导块材，顶部籽晶熔融织构生长，高冷速

THE GROWTH AND RESEARCH OF HIGH PERFORMANCE REBCO HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR

ABSTRACT

REBCO high temperature superconductors and superconducting techniques have attracted much attention for years, because of their great potential for engineering applications, especially in superconducting energy storage, motors, maglev transportation and bearing. All these applications are premised on the mature techniques of preparing high performance REBCO superconductors. For REBCO bulk superconductors, they are generally required to be large in size, high in both superconducting transition temperature (T_c) and critical current density (J_c). And, the top-seeded melt-growth (TSMG) is considered to be the most promising method for fabrication. So far, there are mature techniques in the growth of large-sized YBCO bulks, even in the batch process. The LREBCO (LRE=light rare earth element) superconductors, compared with the YBCO superconductors, are much more preferable in superconducting properties and enjoy more application prospect. However, at the same time, the preparation of large size and high performance LREBCO bulk superconductors becomes extremely difficult, due to its high peritectic reaction temperature (T_p) and serious substitution between LRE^{3+} and Ba^{2+} . Comprehensively considering the factors, such as the superconducting performance and the size of the bulk, suitable seed, the complexity and repeatability of the preparation technique, it is important to explore simple and convenient method for the preparation of large size and high performance LREBCO high temperature superconductors.

This thesis is mainly focused on the following aspect: Constructing the Time-Temperature-Transformation diagram and considering the solubility curve of Nd-Ba-Cu-O, we developed a novel synthesis route: cooling-rate-controlled melt-growth. By fast cooling, superior to previously-reported air-processed bulks, we succeeded in fabricating an Nd-Ba-Cu-O bulk (16 mm in diameter), exhibiting high critical transition temperature of 94 K.

Key Words: high temperature superconductor, LREBCO bulk superconductor, top-seeded melt-growth, continuous growth, fast cooling

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 超导材料的历史发展.....	1
1.2 高温超导材料的物理特性.....	1
1.2.1 零电阻特性.....	1
1.2.2 迈斯纳效应.....	1
1.2.3 约瑟夫森效应.....	2
1.2.4 同位素效应.....	2
1.3 高温超导材料的晶体结构.....	2
1.4 高温超导材料的制备方法.....	3
1.4.1 单晶体的生长方法.....	3
1.4.2 块材制备的生长方法.....	4
1.4.3 薄膜及带材的制备方法.....	4
1.5 高温超导材料的表征手段.....	5
1.5.1 X 射线衍射.....	5
1.5.2 扫描电子显微分析.....	5
1.6 高温超导材料的应用前景.....	6
1.6.1 高温超导电缆.....	6
1.6.2 超导储能.....	6
1.6.3 超导发电机和电动机.....	6
1.6.4 高温超导滤波器.....	6
1.6.5 超导限流器.....	7
1.7 本章小结.....	7
第二章 REBCO 高温超导材料的相图关系及晶体生长.....	8
2.1 REBCO 体系的相图关系.....	8
2.2 晶体生长的动力学.....	9
2.2.1 晶体生长驱动力.....	9
2.2.2 晶体生长动力学模型.....	9
2.3 本章小结.....	10
第三章 大尺寸高性能 NdBCO 块材的生长研究.....	11
3.1 研究背景.....	11
3.2 实验过程.....	12
3.3 实验结果与分析.....	13
3.3.1 自发形核生长.....	13
3.3.2 缓冷冷速对超导体性能改良的验证.....	14
3.3.3 籽晶诱导生长.....	15
3.4 本章小结.....	17
第四章 总结.....	18
参考文献.....	19
谢辞.....	21

第一章 绪论

1.1 超导材料的历史发展

1908年7月,荷兰物理学家 H. Kamerlingh Onnes 教授通过研制了一个液氢蒸发-节流膨胀系统,首次获得了 4.2K 的液态氮,这也是当时的最低温度。这次实验的成功,同时也意味着人类的研究领域又有了新的突破。3年之后,他在使用液氮进行汞的提纯时意外地发现,当汞的温度降低至 4.15K 时,其电阻会消失^[1]。之后他又对许多其他金属及合金进行了同样的实验,在实验中,他都发现了与汞类似的低温失阻的现象。他在论文中首次提出了“超导电性”这一概念用来描述这种现象,后人则把有着超导电性的物质称为超导体。Onnes 的发现具有划时代的意义,他也因此被授予了诺贝尔物理学奖。

之后,超导理论的研究被广泛地研究。在 1957 年,由美国物理学家 Bardeen, Cooper 以及 Schrieffer 提出的 BCS 理论很好的解释了低温超导现象的产生。这一理论也推测了超导转变温度(T_c)上限在 30K 左右,也符合当时的实验结果。但是,在 1986 年,在瑞士的 IBM 实验室中, J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 在他们的实验中,发现了用有 T_c 为 35K 的 La-Ba-Cu-O^[2] 化合物。这一发现让物理学家们又一次陷入了疯狂,它的发现让人们看到了超导体应用的可能。第二年,朱经武和吴茂坤小组^[3],以及赵忠贤小组^[4]先后独立得制备出 YBa₂Cu₃O_{7-y} (Y123)材料,其 T_c 高达 93K。自此,超导的研究进入了液氮时代。由于 BCS 理论无法解释这一实验现象,人们根据其 T_c 值将其分为低温超导体和高温超导体。

近些年来,由于高温超导体的应用越来越广泛,科学家的研究热情也被进一步激发。2008 年,日本科学家们发现了超导转变温度为 26K 的铁基超导体^[5]。在之后的几个月,铁基超导体的 T_c 值很快突破到了 55K^[6]。自此,高温超导体的研究又掀起了一波新的热潮。

1.2 高温超导材料的物理特性

1.2.1 零电阻特性

零电阻特性,指的就是当材料处于某种条件下电阻为零的特性。对于超导体材料来说,当它的温度在其 T_c 以下时,它的电阻便变为零,它便处于超导态。当它的温度再升高到此温度以上后,它的电阻又会出现,此时,它便处于正常态。当超导体材料处于超导态的时候,其内部的超导电流可以持续 10 万年之久^[7],这一特点也给其带来了广泛的应用前景。

1.2.2 迈斯纳效应

1933 年,德国物理学家 W.Meissner 和 R.Ochsefeld 在实验时,发现:当超导体进入超导态之后,它能将全部磁通量排出体外^[8],不论是先加外加磁场后进入超导态还是先进入超导态后加磁场。图 1-1 是迈斯纳效应的示意图。

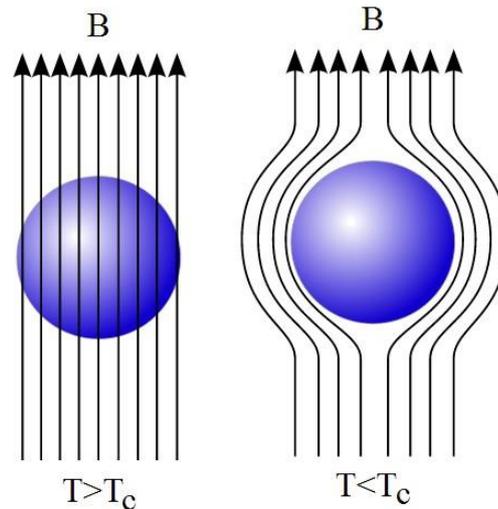


图 1-1 迈斯纳效应示意图

1.2.3 约瑟夫森效应

1962 年, 英国的约瑟夫逊从理论上预言, 若将一约 1 纳米厚的绝缘材料 (Insulator) 两边分别与超导材料 (S:superconductor) 连接起来, 由于库珀对的长程有序性, 超导电子对可越过此弱连接势垒, 形成电流通路, 即发生所谓的量子隧道效应^[9], 并在 1963 年由 P. W. Andson 等人用实验所证实^[10], 因此被称为约瑟夫森效应, 此 S-I-S 型结构被称为约瑟夫森结。此效应主要表现两个方面, 当结两端电压为零时, 由于量子隧道效应, 结中可存在超导电流, 此为直流约瑟夫森效应^[9]。而当结两端存在电压时, 结中电流表现为一振荡交流电, 从而可辐射电磁波, 此为交流约瑟夫森效应^[11]。此效应在测量磁场、混频器等各个方面有很广泛的应用, 如量子干涉器件^[12]。

1.2.4 同位素效应

1950 年, H. Frohlich 预言, 超导体的超导转变温度与同位素质量存在有一定的关联。同年, E. Maxwell 在其实验中发现, 汞的超导转变温度会随着其平均原子量的改变而改变^[11]。在之后的实验中, 人们发现, 这一现象也出现在许多其他超导元素中。经过大量的研究, 物理学家们总结出了一个关系式: $T_c \cdot M^a = C$, 其中 M 为同位素质量, C 为常数。而著名的 BCS 理论也是由这一效应催生而出的。

1.3 高温超导材料的晶体结构

现今, 铜氧化物高温超导体主要分为七大系列: 钇钡铜氧 (YBCO)、钕铜氧 (NdCuO)、汞钡铜氧 (HgBaCuO)、铋锶钙铜氧 (BiSrCaCuO)、镧铜氧 (LaCuO)、锶铜氧 (SrCuO) 以及铊钡钙铜氧 (TlBaCaCuO)。在研究中, 其他数以百计的超导体材料都是由它们衍生而出的。虽然这些超导材料在超导性能上各有千秋, 但是, 它们都有着相似的层状结构, CuO_2 面在两层阳离子氧化物之间, 显现出具有氧缺陷的一种畸变的准二维多层钙钛矿结构。此外, 由于铜氧化物超导体是由多层钙钛矿结构由 C 轴方向堆垛而成的, 每一个钙钛矿单元在个方向上结构不同, 使得超导体存在着各向异性。

以钇钡铜氧为例, 其超导相位 Y123 相, 它属于正交晶系, 是由三个缺氧钙钛矿作为单胞, 沿着 C 轴方向堆积。当 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{Y}_{7-\delta}$ 中的氧含量降低, 其结构逐渐转型为四方相, 使得其 Cu 的化合价小于 2 价, 这意味着无法有多余的电子被转移, 只能留在 Cu-O 链上, 材料失去超导性。

对于 Hg 体系超导体而言他是目前合成的有着最高的超导转变温度的铜氧化物超导体

体系。它有两个超导相，Hg1201 和 Hg1223，超导转变温度分别为 94K 和 130K。而在 Bi 体系中，则有着三个超导相，Bi2201、Bi2212 和 Bi2223。

图 1-2^[13]所示的为 Y123、Bi2212 和 Hg1223 的晶体结构，它们都属于类钙钛矿的四方结构，只是在 C 轴的堆积层数不同。C 轴的堆积层数越多，C 轴方向的晶格常数越大，体系的 T_c 值也越高。

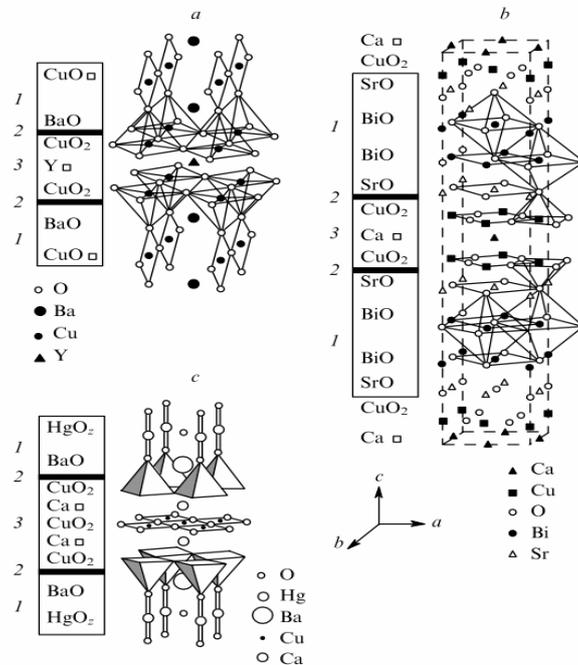


图 1-2 (a) Y123, (b) Bi2212, (c) Hg1223 的晶体结构示意图

1.4 高温超导材料的制备方法

高温超导材料由于其优异的性能而有着广泛的应用前景，对于其材料的超导性能的要求也越来越高。因此，高温超导材料的生长方法的优化也需要进一步研究。

1.4.1 单晶体的生长方法

(1) 助溶剂法

一般采用的助溶剂法的方法比较简便，只需要比较小的过冷度，就可以在溶液中生长晶体。在这个方法中，助溶剂的选择起到了决定性的作用。一般在选取助溶剂的时候，会有以下要求：因此，此方法常用于新材料的探索研究。一般在选择助溶剂的时候主要遵循以下几个原则：助溶剂对晶体材料的溶解度必须要足够高 (>1%)，并且具有适当大小的溶解度温度系数，以便通过使用缓冷法等降温方法来控制其过饱和度，从而得到最优的晶体生长速度；在较大的生长条件范围内，不和溶质反应生成其他相，所生长的晶体必须为单一的稳定相；在晶体中的固溶度范围小，尽量减少助溶剂离子进入所生长晶体；助溶剂应该具有较小的粘滞系数，便于溶质的输运扩散，以实现均匀的晶体生长；应具有较低熔点和较高沸点，以实现宽生长区间；低挥发性和毒性，与生长晶体容易分离。综合以上诸多要求，实际上很难有这样一种完美的理想溶剂，因此实验中常采用的是复合（即多组元）助溶剂。目前常用的主要有金属助溶剂和化合物助溶剂两类。

(2) 浮区熔法

浮区熔法是用在非一致熔融系统中实现优质大晶体的有效方法。该方法主要分为水平和垂直悬浮区熔法，我们一般采用的是垂直悬浮区熔法。其生长方法是在旋转多晶棒的一端产生一个熔融区，将此熔融区和旋转的单晶籽晶杆连接。通过调节温度使熔区缓

慢向料棒的另一端移动，以实现单晶籽晶诱导的定向凝固，获得与籽晶一致的整根单晶体。这种方法最早用于金属棒料的提纯，去除杂质。

(3) 顶部籽晶提拉法 (TSSG)

顶部籽晶提拉法通常用于生长大尺寸的单晶材料。图 1-3 是其生长示意图。其生长方法是：首先融化在坩埚内的原料，然后在慢慢降低提拉杆，使得提拉杆上的籽晶与熔体接触。而后不断地旋转提拉杆并向上提拉生长单晶。该生长过程对于坩埚材料的浸润性有着较高的要求。

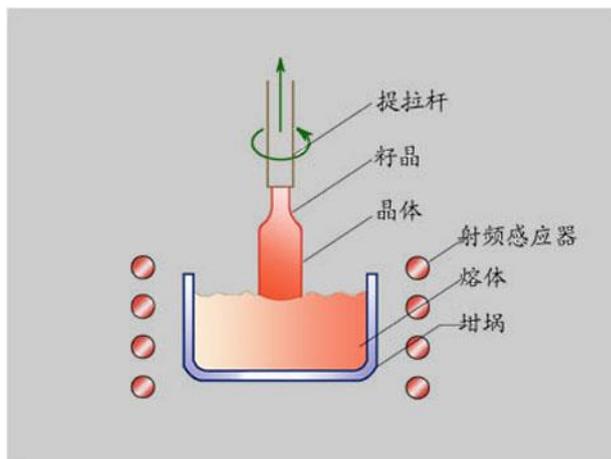


图 1-3 顶部籽晶提拉法示意图

1.4.2 块材制备的生长方法

(1) 熔融生长方法

熔融法是目前制备具有包晶反应特性的高温超导块体材料的一种常见方法。以制备 YBCO 材料为例，此方法将压成块状的 Y123 粉末加热至其包晶反应温度 (T_p)^[14]以上，此时 Y123 粉末通过包晶熔化反应生成第二相 Y211 固相及液相 Ba-Cu-O，成为熔融状态。再通过缓冷降至 T_p 之下，使包晶反应发生，重结晶生成 Y123 晶体。此方法操作简便，但是容易出现多晶生长，块材中的微结构不易控制。

(2) 顶部籽晶诱导的熔融生长方法

顶部籽晶诱导的熔融生长方法与前者类似，只是前驱体粉末块上部放上一块籽晶进行诱导生长。这样的方法，可以有效地降低多晶生长的可能。但是这种方法，对于籽晶也有着比较高的要求：能够承受较高的温度。

1.4.3 薄膜及带材的制备方法

(1) 热蒸发法

热蒸发法是将基板置于真空环境中，将原材料加热蒸发，气体分子吸附在基本上之后，便形成了一层薄膜。这种镀膜方法操作和生长原理简单，沉积速率高，容易控制膜厚等参数，对于基片表面平整度和干净度要求高。其缺点是膜和基板材料间的结合不够强。

(2) 溶胶-凝胶合成法

溶胶-凝胶合成法制备薄膜是以无机盐作为前驱体，然后在液相中使原料水解，缩合，最后形成所需要的凝胶。这些颗粒状的凝胶会不断地沉积，形成具有特殊分散体系的透明溶胶体系，所得凝胶经过温度处理干燥，烧结固化形成所需成分的超微粒材料。由于先驱粉体是被分散到溶剂中，因此可以在短时间内混合均匀，因此所得的凝胶也为分子水平上的混合均匀；可以通过选择一定的条件探索合成新型薄膜和高致密性的材料。因此该方法广泛适用于制备纳米级粉末和薄膜材料。

对于制备 REBCO 薄膜而言,常选用的基板材料包括 LaAlO_3 , SrTiO_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO 等。在基板清洗之后,通过旋涂的方法在基板上沉积前驱体的凝胶,干燥后形成一定的厚度,之后经过加热处理后使得 REBCO 薄膜能够均匀附着在衬底上。

(3) 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积法 (PLD) 目前广泛应用在原位沉积包括铁电、金刚石、高温超导,巨磁电阻和半导体等多种功能薄膜的制备上。目前 PLD 制备薄膜常用的激光器主要包括:准分子激光器和 Nd: YAG 激光器。它是将靶材上的原材料按照其原始结构直接复制沉积到基板上,能够保持原材料较高的物理性能。当利用 PLD 法制备 YBCO 超导薄膜时,根据基板的选择,控制加热程序在相应的温度区间,采用 70-200 毫托的氧分压,以保证超导氧化物的组分控制。当沉积完成后,在一定的温度区间内缓慢降温对样品薄膜进行通氧退火处理若干小时,以保证氧离子充分进入晶格结构,使薄膜具有超导性。常见影响薄膜质量的因素包括:基板材料,衬底温度,靶材与基底的距离,真空度,激光能量密度,靶材的致密度,脉冲频率,氧分压和退火温度等。如果在沉积 YBCO 薄膜的时候控制基带的移动,就可以获得 YBCO 的带状超导材料,其可以传输比起第一代超导线材更强的电流。另外,针对 PLD 方法对于衬底材料要求较高的缺点,目前开发出了很多方法,如 IBAD、RABITS 等,通过在基带上先沉积一层 YSZ 和氧化铈的缓冲层,保证 YBCO 在基板上的外延结构。但是这种方法较为复杂,不适合大面积制备薄膜,且对于基板要求很高。现今,经过研究者们不断地努力研究,这一方法也在逐步的改善中。

(4) 磁控溅射法

磁控溅射方法的特点是生长温度低,沉积速率大,利于实现大面积的镀膜。其主要方法为:在氩气环境下,通过将电子加速电离出氩离子,在电场作用下氩离子轰击靶材(即所需要制备的材料前驱体),溅射出的靶材原子在磁场和电场的作用下,沉积于基片上成膜。此方法的主要缺点是不能制备绝缘材料,且靶材容易浪费。

1.5 高温超导材料的表征手段

1.5.1 X 射线衍射

XRD 被广泛用于晶体、块体、薄膜、粉末等材料的结构分析。此方法基于布拉格定律,通过分析其衍射图谱,便可以知道如晶体点阵面间距、晶胞类型、晶格常数等材料内部结构信息。目前 XRD 方法的理论和实验均十分成熟,具有比较完善的图谱数据库。将所测衍射图谱与数据库中的图谱卡片做对比,便可确定样品中所包含的相组成、或根据图谱的移动来确定所测样品中的大范围缺陷。目前 XRD 主要应用于:物相分析、点阵参数、晶面取向、内应力和点阵畸变等方面的测定。

1.5.2 扫描电子显微分析^[15]

扫描电子显微镜简称扫描电镜,广泛应用于材料、冶金、生物等领域,具有高放大倍数、景深大、制样简单等优点。SEM 的成像原理具体为:将一束高能电子轰击样品表面,通过与样品相互作用,产生二次电子、背散射电子、俄歇电子、X 射线等系列不同信号。这些信号通过不同的信息探测器接收放大,并送至显像管的栅极上,便可以转化为一系列的具有明暗差异(衬度)的信息图以获得样品的各类性质。如能量较低的二次电子信号,其强度与原子序数无关,但对样品表面状态十分敏感,可有效地表征样品的表面形貌。由于二次电子来源于样品表层 5-10nm 的核外电子,其产生面积和入射电子照射面积基本一致,因此具有较高的分辨率,一般来说,二次电子的分辨率代表了 SEM 的分辨率,目前是扫描电镜中应用最广的信号。而对于背散射电子,其强度随着原子序数变化,通常对电镜配备上点背散射衍射仪,用来表征样品的晶体结构和取向、成分分析等。

另外,对 X 射线信号的采集和利用也是十分普遍的。通常在扫描或投射电镜上配备一

种名为能量色散能谱仪的附件，主要用来测量样品的微区化学成分及其分布。EDX 主要是通过探测样品微区中电子跃迁所释放的 X 射线特征波长和强度，来判断微区中（包括点、线、面扫描）相应的元素及其含量。本文的研究主要利用了扫描电镜（FEI）以及配备的能谱仪，来观察 REBCO 薄膜熔化前后的表面微观形貌及成分分析，液相外延厚膜的表面形貌。

1.5.3 原子力显微镜

原子力显微镜主要利用原子间力-距离的关系来探测样品表面特性。此方法主要是将固定与微悬臂上的纳米级针尖与样品表面接触，针尖-样品间的排斥力则会引起微悬臂的位置变化，由于此斥力与距离相关，通过检测微悬臂的位置信息，则可以获得样品表面形貌如高度变化等信息。应用此方法时，应根据不同的测量要求选取不同的探针初始工作距离。若需要保护样品不受破坏，则应选择一种非接触模式，使针尖仅在样品上方振动而不接触。若为了得到具有高分辨率的图像，则应选择接触模式，即针尖始终接触样品表面。但这种方法可能会造成对样品和探针的损坏。

1.6 高温超导材料的应用前景

现今，虽然高温超导的机制仍不清楚，但是，由于其超导转变温度已经能达到液氮温度(77K)之上，其应用也变得越来越广泛。

1.6.1 高温超导电缆

传统的城市地下输电电缆存在着通量小、损耗大、费用高等问题，电缆中的热损耗就能高达全球用电总需求的 6% 以上。当输电材料使用超导材料时，传输过程的能源损耗就不复存才。此外，超导材料电缆的传输能力也比普通电缆高出上百倍，传输性能上大大提高。总而言之，高温超导电缆的使用，可以降低能效，提高效率，是解决低损耗大容量输电的一个重要手段。

1.6.2 超导储能

根据超导体在通直流电时的零电阻特性，可以将其应用于储能装置，显然在无电阻的情况下，利用超导储能线圈进行电能存储可以实现几乎无损耗的长期存储。超导磁储能装置主要是由电网充电磁励，在超导储能线圈中产生磁场，从而实现电能存储。超导线圈中存储的能量为电磁能，与常规线圈相比，具有高于其 1-2 个数量级的传输电流密度。此外，超导储能具有非常快的反应速度，加上其高达 95% 的转换效率，可以对电力系统进行功率补偿，有效提高电力系统的经济性。同时，它还可以消除低频功率振荡，减少谐波对电网的干扰，大大提高了电力系统的稳定性和安全性，提高供电质量。另外，其装置使用寿命长，维护简单，污染小。综上所述，超导储能是一种传统技术无法比拟的储能技术，从经济角度来看，其具有相当大的发展前景。

1.6.3 超导发电机和电动机

利用超导材料的零电阻特性，超导还可应用于电机技术以减小其损耗，以突破常规技术效率瓶颈，具有较高的经济和技术特性。超导发电机具有如下优点：第一，其效率可提高 5~8%，同时也意味着运行成本的降低和使用时间的延长；第二，由于超导材料体积小同时结构紧凑的测点，电机重量可减少三分之一到二分之一；第三，由于同步电抗的大为减小，无室温气隙，超导电机具有更佳的稳定性；第四，由于无需使用铁芯，绝缘系统简单，超导电机不仅在无功功率输出性能方面表现十分优越，而且对于机端高电压的实现具有很大潜力。目前全球对于超导电机这一领域都十分重视。美国和德国正致力于将其应用于船舶推进，利用超导电机轻便而结构紧凑的特点，可以满足此类大型设备关于运行时重量限制的要求。另外，各国对其额定容量和输出电流的提升，将更快地促进高温超导电机走向实际应用，以满足电机市场对于轻便、简单、低成本、高稳定性等方面的需要。

1.6.4 高温超导滤波器

带通滤波器是在通讯系统中最广泛使用的，其应用最基本的要求包括在通带中低损耗。但是现有滤波器中的常规导体损耗通常很高，这大大阻碍了滤波器的应用和技术提高。而高温超导体的无阻特性，即在微波频段它的电阻几乎为零，为此棘手“低耗”难题提供了一条理想途径。相比于传统铜导体材料，YBCO 高温超导薄膜在通信频率（约 1GHz）的电阻仅有铜的千分之一；而相比于金，YBCO 电路在通带内的衰减量大大降低，低于 0.2dB。利用此低耗特性，超导滤波器主要应用于通信基站、雷达接收器、卫星通信等方面，可大为改善滤波性，提高通信质量。比如利用此超导滤波器，手机发射功率可降低二分之一，基站接收灵敏度大大提高，抗干扰增强，通话质量和稳定性均大为改善。另外，高温超导材料在高功率滤波器方面也具有广泛的应用前景和重要价值，目前已实现对于一般通讯承载功率的基本要求。

1.6.5 超导限流器

如今，由于电力的使用需要日益增长，限流器的使用也尤为重要。传统的限流器反应时间较长，且容易损坏，需要经常维护。采用超导材料制成的限流器，利用其超导态与正常态之间的转变，限流时间极短，不容易产生故障，被认为是当前最好的而且也是唯一的行之有效的短路故障限流装置。

1.7 本章小结

本章简单介绍了超导体的发展历史，高温超导材料的物理性质及其应用前景，以及高温超导材料的生长方法及测设手段。比起传统的金属和合金低温超导体，高温超导体的冷却手段要求更低，对于实际的应用来说非常合适。

第二章 REBCO 高温超导材料的相图关系及晶体生长

2.1 REBCO 体系的相图关系

RE-Ba-Cu-O 高温超导体系是一种多组元的复杂体系，合成其晶体所需的原料中包括高熔点氧化物 RE_2O_3 (RE200)、低熔点氧化物 CuO 和碱土氧化物 Ba_2O_3 。REBCO 材料具有非一致熔融的特性，其熔化相变遵循包晶反应进行，可描述为： $RE123(s) \rightarrow RE211(s)+Ba-Cu-O(l)$ 。RE123 是该体系中的超导相，熔化生成的固相 RE211 为高温非超导相，同时生成 Ba-Cu-O 熔体，其熔化温度称为包晶反应温度 (T_p)。凝固过程则按照此反应逆过程进行，Ba-Cu-O 可用作助溶剂来生长 REBCO 单晶。基于此非一致熔融特性，REBCO 晶体的生长速度通常受到溶质在 Ba-Cu-O 溶液中的溶解度和扩散能力的影响。通常而言，REBCO 晶体的生长速度较慢，主要原因是其溶解度很低。另外，对 $REBa_2Cu_3O_{7-y}$ 材料来说，由于氧元素是一个限定范围内的变量，氧分压对其相图及形核动力学等方面的影响不容忽视。综上所述，不论对于制备高质量大尺寸的 REBCO 晶体，还是对于研究其相变过程来说，了解其溶解度曲线，即其中十分复杂的“氧分压-温度-组分”关系都是十分重要的。一般来说，二元和三元相图常用于 RE-Ba-Cu-O 体系的研究。其中，二元相图通常使用的是在恒压下，由温度 T 和组元 x 为坐标（质量或摩尔分数）绘出的二元截面图；三元相图则常用的是其投影图，即等温截面图和变温截面图。

2.1.1 YBCO 体系的相图关系

如图 2-1 所示，Y123 的结晶与融化由以下的可逆反应组成：

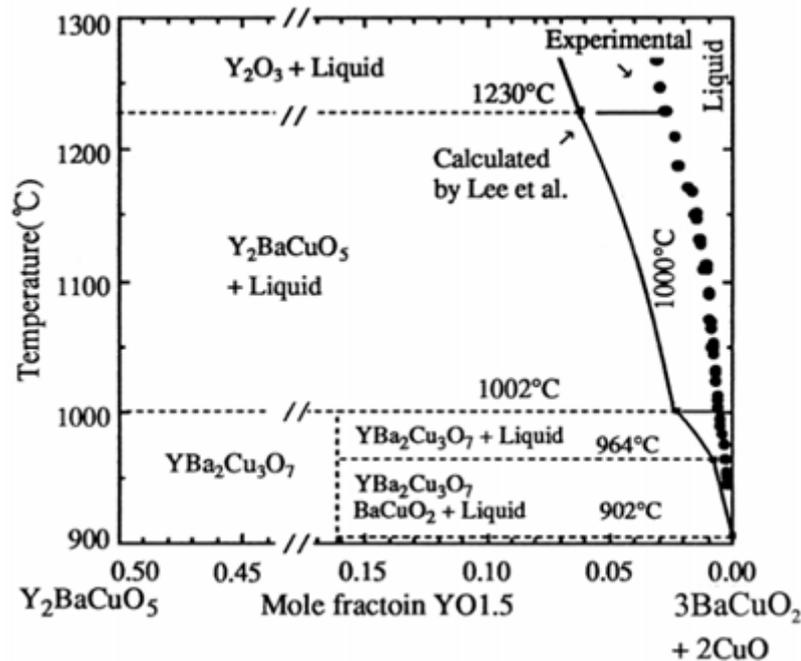
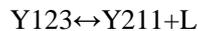


图 2-1 空气中 Y123-Y211- $Ba_3Cu_5O_8$ 系统的相图

由图可知，由于发生包晶反应 m_1 ，Y123 相熔化后会转变成 Y211 相和液相 L，而当样品

从高温下冷却时，在液相线温度首先析出 Y211 相，继续冷却后 Y211 和液相会通过逆包晶反应生成 Y123 相。这一变化在 Y123-Y211-Ba3Cu508 垂直截面图中可以更清楚的观察到。截面图中还给出了 Lee 等人通过热力学计算出的液相线，可以看到在 960-1002°C 温度范围见，液相线的斜率由于 Y211 相的出现而变高，说明液相和 Y123 相的两相平衡区域随着 Y211 相的出现了明显的减小。通过和 Krauns 以及 Krabbes 等人的实验数据比较发现，虽然有着相同的变化趋势，但是计算数据比实验数据大了两倍以上。这一误差的出现可能是因为计算时所使用的热力学数据是离散的，因此在低浓度情况下要精确计算平衡态时组元在液体中的溶解度是很困难的。在空气环境中，由于 Y 在 BaCuO 溶液中的溶解度很低，导致液相线的斜率较大，晶体的生长速度较慢，因此不宜使用助溶剂法进行生长。

2.1.2 其他 REBCO 体系的相图关系

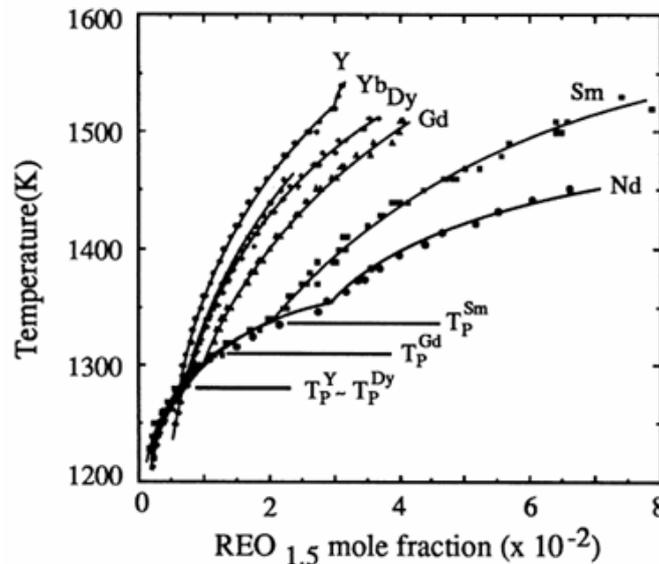


图 2-2 空气环境中 RE 元素在 BaCuO 溶液中的溶解度温度曲线

图 2-2 为空气中 RE 元素 BaCuO 溶液中的溶解度温度曲线^[17,18]。我们可以看出，随着稀土元素离子半径的增大，REBCO 体系的包晶反应温度随之升高，RE 元素的溶解度也明显增加，而其液相线斜率则有所下降。此溶质元素溶解度和液相线斜率的变化是影响相变的重要因素。其中，Sm 元素和 Nd 元素在包晶温度的溶解度最高，分别为 1.7 at% 和 3.2 at%，大大高于 Y 的溶解度 (0.7at%)。因此，他们往往具有较快的晶体生长速度。但是相比于容易得到化学剂量比的 Y123 相来说，在此类 LREBCO 体系中，由于 LRE 3+ 离子和 Ba2+ 离子的半径相近，极易发生原子位置的相互替代，形成 LREBCO_{ss} 固溶体。固溶体的形成会对晶体内部组份、微观结构等产生很大影响，从而影响其性能。

除此之外，氧分压会对 RE-Ba-Cu-O 系统的溶解度及相关系有影响。如 YBCO 的 T_p 在空气中 ($pO_2=0.21atm$) 较氧气中 ($pO_2=1atm$) 低 20 度左右。并且在高氧分压下，RE 元素的溶解度和其液相线斜率均有所升高，有利于其生长速度的提高。另一方面，在低氧分压的环境下，LRE 和 Ba 之间的替代可以有效被抑制，从而控制上述 LREBCO_{ss} 固溶相的形成，是生长 LREBCO 材料的常用方法之一。综上所述，在不同氧分压下的溶解度曲线，对在不同气氛下进行晶体生长和相变研究具有指导意义。

2.2 晶体生长的动力学

2.2.1 晶体生长驱动力

对于晶体生长来说，除了需要利用相图中相变的信息以外，还需要考虑生长的驱动力。

没有驱动力的话，目前驱动力的一个主要来源是亚稳态的形成。对于亚稳态，目前被普遍认为是一种动力学的过程：当稳定的系统因为外界环境变量的突然改变而脱离平衡态，为了重新恢复平衡系统需要经历一段长时间的弛豫过程。除了驱动力以外，一个新相的形成还会受到形核/晶格界面能等其他因素的影响。一般来说，RE123 相结晶的过程可以认为是一系列的虚过程组成，例如来自 211/422 非超导相的质量传输，形核，界面反应和生长。基于形核理论，随着亚稳溶液中组分的涨落，其中过饱和相会发生形核，即形成微小的新相团簇。若该晶核的尺寸未达到一个临界值，会再溶解于溶液中，为不稳定形核；只有当其尺寸大于临界值时，晶核会作为新相的形核中心，继而诱导晶体的生长。

2.2.2 晶体生长动力学模型

晶体生长动力学描述了在不同的生长条件之下，晶体生长速率、驱动力间的关系及生长机制的变化。晶体的生长主要由其界面结构所决定。目前，晶体生长动力学模型主要有完整光滑面模型^[19,21]、非完整光滑面模型^[21,22]以及粗糙界面模型^[20]三种。

(1) 完整光滑面模型

完整光滑模型，是以光滑界面为前提，以不连续的层状生长为机制。此模型提出，在光滑界面上不同位置上，吸附原子所受到的作用力不同，而原子最容易进入晶格的生长位置是成键时所释放能量最大的位置。通过计算，在界面台阶处的扭折位是结合生长基元的最有利位置，在生长中起着最重要的作用。在生长过程中，首先，在光滑面上形成二维临界晶核，从而出现生长台阶，生长基元从环境通过扩散迁移进入到界面台阶晶格位置，则台阶在驱动力作用下按照晶面层横向扩散，继而形成一新的结晶层。对于下一个晶面原子层的生长则需要重复此形核-扩散过程，因此呈现不连续生长模式。一般来说，此模式下晶体按照晶格逐层生长，具有较慢的生长速度，所形成的晶体往往具有很高的品质和完整性。

(2) 非完整光滑面模型

非完整光滑面模型是指当生长基元扩散到台阶处，台阶便推进，即晶体将围绕此露头点进行螺旋式的连续生长。由于不需要通过二维形核形成台阶，即无需临界形核所需要的大过饱和度作为驱动力，此模型解释了在低过饱和度下的晶体生长。

(3) 粗糙界面模型

在粗糙界面上，即生长界面在原子或分子层次上是不平整的，处处具有台阶和扭折，整个界面都可以作为生长位置。生长基元只要从环境扩散到界面上，可以随机进入晶格位置从而进行堆砌式生长。

2.3 本章小结

本章首先介绍了 REBCO 体系的一些基本相图知识。而后，对于晶体生长部分则介绍了相应的动力学知识，包括生长驱动力以及动力学模型。这一部分对于后文晶体生长的实验部分有着指导作用。

第三章 大尺寸高性能 NdBCO 块材的生长研究

现今, REBCO 高温超导体因其良好的性能以及广发的应用前景而受到了广泛的关注。在 REBCO 体系中, YBCO 系统的研究和生长技术最为成熟,但是性能相对较差。相比 YBCO 系统, NdBCO 系统有着很好的超导性能,但是制备技术仍然不够成熟。首先,由于 Nd 和 Ba 的替代,导致前驱体组分的化学计量比失衡,严重地降低了超导体的超导性能。此外,在空气中生长时,如果采用的冷速过快,它便很容易自发形核,而在低冷速下,它又难以生长成大尺寸块材。对于这个问题,通常的解决方法有低氧分压 (OCMG) 和在前驱体中引入富钡相 (CCMG)。然而,采用 OCMG 虽然能够保证超导块材的性能,但是却也大大地提高了制备的成本,且实施起来十分麻烦。而 CCMG 虽然比较方便,但是其对于 NdBCO 超导块材性能的提升却不明显。

3.1 研究背景

在 REBCO 超导材料中, NdBCO 超导材料的物理性能是最好的。但是,由于在 NdBCO 中, Nd^{3+} 与 Ba^{2+} 的结构非常近似,导致发生 Nd 替代 Ba,从而化学计量比失衡,超导块材的性能大幅度地下降。有报道称,由于 Nd 替代钡,在空气中生长的 NdBCO 块材有着比较低的超导转变稳定度,且转变宽度很宽^[23,24]。同样的,它的优化生长也是最为复杂的。

为了抑制 NdBCO 中 Nd 对 Ba 的替代,常用的方法有两种:低氧分压生长 (OCMG) 和组分控制生长 (CCMG)。所谓的低氧分压生长,就是指控制生长环境中的氧气含量。从热力学的角度来说,随着氧分压的降低,在 $\text{LRE}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{LRE123}_{\text{ss}}$) 中的氧含量会降低。相应的,在 $\text{LRE123}_{\text{ss}}$ 中的阴离子化学价总和也会降低。而 Nd 对 Ba 的这种替代会导致阳离子化学价总和的升高。因此,为了保证化学价的平衡,这种替代会被抑制。所以,采用低氧分压生长,能有有效的控制固溶体的组分,得到较高的超导性能。例如,在低氧分压下生长的 NdBCO 超导块材的超导转变温度能都达到 95K,且转变宽度很窄^[25-27]。

另一方面,在空气中生长高性能的 LREBCO 高温超导块材的研究也在进行。在一种名为组分控制生长的过程中,在前驱体中引入富钡项,能够有效地抑制超导材料中的 LRE 与 Ba 的替代。例如,通过在前驱体中加入 Sm242 这一富钡相,孙立杰等人制备出了超导转变温度能够达到 95K 的 SmBCO 块材^[28]。除此之外,在 NdBCO 中,随着 Nd210^[29]或 Nd242^[30]的掺入, NdBCO 的超导转变温度能够达到 90K。显然,组分控制生长的方法对 SmBCO 体系效果很明显,但是对于 NdBCO 材料性能的提升是有限的,这是因为这两种材料的相图性质不同^[31]。

除此之外,胡安民等人在研究中发现,当采用一个较高的冷速进行生长,在空气中生长的 Sm-Eu-Ba-Cu-O 晶体的超导转变温度能够达到 95K^[32]。无独有偶, Kojo 等人采用自发形核的生长方式,前驱体采用富钡的 Nd123 和 Nd422,用 1°C/h 的生长冷速,在空气中生长出超导转变温度能够达到 95K 的 NdBCO 超导材料^[33]。这两个实验发现预示着高冷速对于抑制 LRE 对 Ba 的替代有着潜在的作用。

通过对多种 LREBCO 超导材料的超导性能进行比较,如表 3-1 所示,可以看出,在前驱体中引入富钡相的方法对 SmBCO 体系有着比较显著地效果,但对于 NdBCO 体系的改善比较有限。相比之下,采用较高的缓冷冷速对于 NdBCO 的超导性能有着更明显的改善。

表 3-1 多种 LREBCO 超导材料的超导性能对比

material	Liquid composition/precursors	cooling rate	T_c (K)	ΔT (K)	Reference
NdBCO	Nd123 + Nd422 + Ag ₂ O (OCMG)		95		Matsui et.al
SmBCO	Sm123 + Sm242	0.4 °C/h	94	0-1	Sun et.al
NdBCO	Nd123 + Nd422 + Nd242	0.2 °C/h	88.1	2.4	Lei et. al
NdBCO	Ba-rich Nd123 + Ba-rich Nd422	1.0 °C/h	94-95	4-5	Kojo et. al
SmEuBCO	Sm - Eu 123 + (Sm _{0.5} Eu _{0.5}) ₂ BaO ₄	1.4 °C/h	95	1-2	A. Hu et. al

然而,对于在空气中生长高超导转变温度的 NdBCO 块材仍有许多问题需要解决。首先,块速冷却的原理并不清晰。其次,虽然能够在空气中生长高性能的 NdBCO 材料,但是至今还没有能够使其长大成为一整块块材。最重要的是,在生长 NdBCO 块材的时候会有一个重要的问题就是,过高的冷速会促进形核过程中的自发形核。

为了解决上述问题,我们通过此次实验进行了研究分析。

3.2 实验过程

在本项实验中,我们采用的前驱体组分是 $Nd_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_{7-\delta}$, $Nd_{3.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_{10-\delta}$ 以及 $Nd_2Ba_4Cu_2O_{10}$ 。前驱体粉末是通过固态反应分别制备的。在制备过程中, Nd_2O_3 , $BaCO_3$ 以及 CuO 粉末按照化学计量比充分混合,然后反复烧结 3 次并进行过筛。而后,这些粉末按照 $Nd_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_{7-\delta} + 10mol\%Nd_{3.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_{10-\delta} + 1 wt\%CeO_2$, $Nd_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_{7-\delta} + 10mol\%Nd_{3.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_{10-\delta} + 8mol\%1 wt\%CeO_2$ 的比例混合。我们的实验主要分为三个部分:无籽晶诱导的自发形核生长,缓冷冷速对超导体性能改良的验证以及籽晶诱导的块材生长。

(1)无籽晶诱导的自发形核生长

在无籽晶诱导的自发形核生长的实验中,我们采用的前驱体粉末组分为 $Nd_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_{7-\delta} + 10mol\%Nd_{3.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_{10-\delta} + 1 wt\%CeO_2$ 。前驱体粉末被压制成直径为 20mm,高度为 8mm 的圆柱块。然后,圆柱块被加热至 1105°C,而后 15 分钟快冷至 1069°C。最后,在随炉冷之前分别采用 0.3 到 1.0°C/h 的冷速缓冷 20 个小时。

(2)缓冷冷速对超导体性能改良的验证

在这部分中,我们采用的前驱体粉末组分为 $Nd_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_{7-\delta} + 10mol\%Nd_{3.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_{10-\delta} + 1 wt\%CeO_2$ 和 $Nd_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_{7-\delta} + 10mol\%Nd_{3.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_{10-\delta} + 8mol\%1 wt\%CeO_2$ 两种。将前驱体粉末压制成直径为 20mm,高度为 8mm 的圆柱块。然后,圆柱块分别被加热至 1105°C,而后 15 分钟快冷至 1069°C。最后,在随炉冷之前采用固定冷速的缓冷 20 个小时。

(3)籽晶诱导的块材生长

在籽晶诱导的块材生长的实验中,我们采用的前驱体粉末组分为 $Nd_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_{7-\delta} + 10mol\%Nd_{3.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_{10-\delta} + 1 wt\%CeO_2$, 并使用 NdBCO 薄膜作为籽晶材料。另外,我们压制了一个直径为 5mm 的圆柱块来防止熔体对籽晶的污染。然后,我们压制了一个直径为 20mm,高为 13mm 的圆柱块。为了保证圆柱块的连续生长,在这里,我们采用了彭波南的加速冷速的方法^[28]。圆柱块首先加热至 1105°C,保温 1.5 小时,而后 15 分钟快冷至 1072°C。接着,采用 0.15°C/h 的冷速缓冷 6.7 小时,再用 0.3°C/h 以及 0.5°C/h 的冷速缓冷 20 小时,最后随炉冷却。

经过这样的生长过程之后，我们分别从两种生长模式的圆柱块中切出尺寸为 2mm×2mm×1mm 的样品进行通氧处理。最后进行物理性能测试。

3.3 实验结果与分析

3.3.1 自发形核生长

为了研究生长冷速对于 NdBCO 中 Nd 对 Ba 的替代的抑制效果，我们用一系列冷速进行了自发形核生长测试，结果如图 3-1 所示。我们可以发现，样品的超导转变温度随着冷速的提高先增加后减小。当冷速为 0.5℃/h 的时候，样品的超导转变温度最高，能达到 96K，并且转变宽度很窄。而采用更高的冷速，反而会降低超导体的性能。对此，我们进行了以下分析。

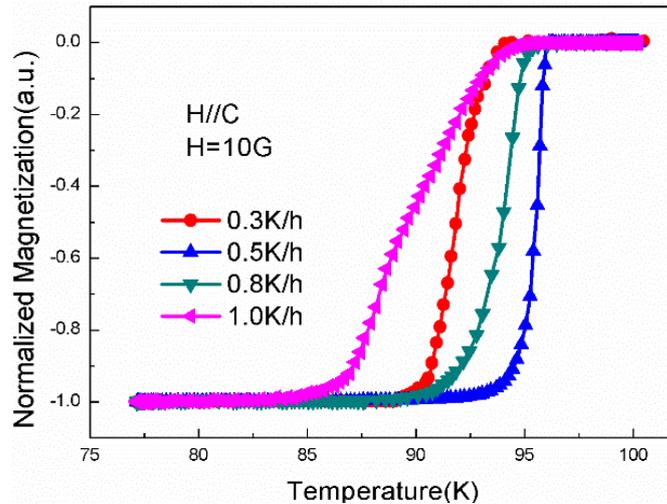
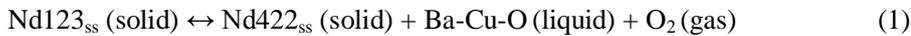


图 3-1 自发形核生长的 NdBCO 晶体的超导转变温度图



在生长过程中，如式(1)所示， $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超导相的合成是一个吸氧过程。随着冷速的提高，降低相同温度的时间减少，氧含量的吸收也会随之降低。那么，在 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 中的 y 值也会减小，且其中的 Nd 是 3 价的，Ba 是 2 价的。为了保证 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 中的化学价的平衡，那么，Nd 对 Ba 的替代就会被抑制。这种抑制，随着冷速的提高而增强。但是，过分的抑制 Nd 对 Ba 的替代，反而会降低超导体的性能。图 3-2 所示的是 NdBCO 的 TTT 图像。众所周知，TTT 图像显示出相的转变。然而，对于本实验中的 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 来说，它反应了一个给定组分的前驱体采用不同冷速进行的液相到固相的转变过程。可以发现，较高的冷速会导致 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 中 x 值的降低，而超导转变温度随着 x 值得升高先提高后减小，这个结果也与插图中的曲线规律一致^[35,36]。

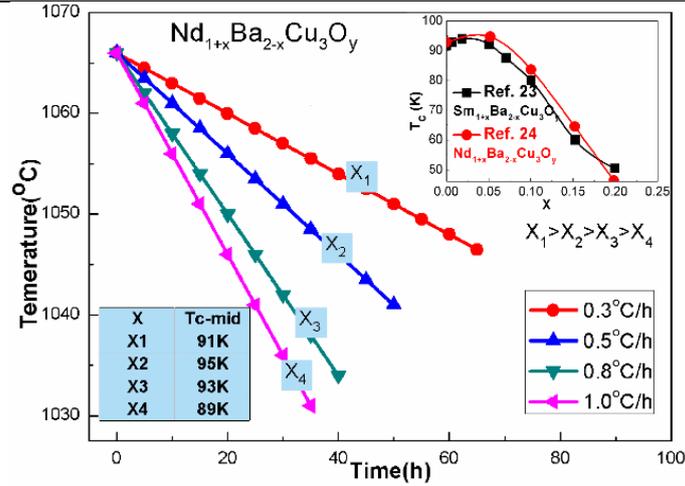


图 3-2 NdBCO 的 TTT 图像

3.3.2 缓冷冷速对超导体性能改良的验证

为了对缓冷冷速对超导体性能改良效果进行验证，我们进行一下两个测试。首先，我们从前驱体组分为Nd123+Nd422, 缓冷冷速为0.5°C/h的样品中切割出三个小晶体进行测试，切割的位置分别为样品的上端靠近顶部处，中部以及下端靠近底部处。测试结果如图 3-3 所示，其中，sample 1 和 sample 2 是从上端及中部切出的，sample 3 为从底部切出的。可以看出，再样品的中上部切割出的晶体性能较好，而底部的则要差一些。这可能是由于炉膛结构造成的。由于炉膛采用的是底部加热，使得炉膛内会有一个温度梯度，底部的温度最高，因而在底部的晶体生长可能出于较高的温度，超导性能有所降低。

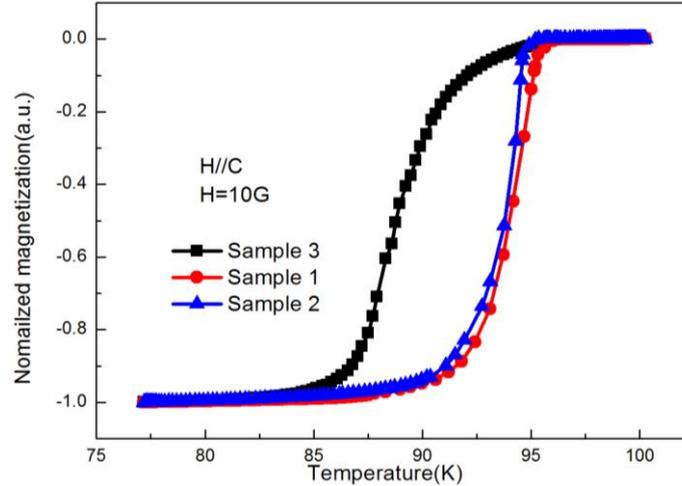


图 3-3 处于不同位置的 NdBCO 晶体的超导转变温度图

而后，我们采用 Nd123+Nd422+Nd242 作为前驱体组分进行了类似的实验，缓冷冷速分别为 0.3, 0.5 和 0.8°C/h，测试结果如图 3-4 所示。可以看出，相对于不掺入 Nd242 的样品来说，其超导转变温度略有降低，但其冷速与超导转变温度关系的趋势是一致的。且与其他引入 Nd242 的实验结果相比，其超导转变温度有着大幅度地提高。这说明采用较高的缓冷冷速进行生长确实能对超导材料的性能有着改善作用。

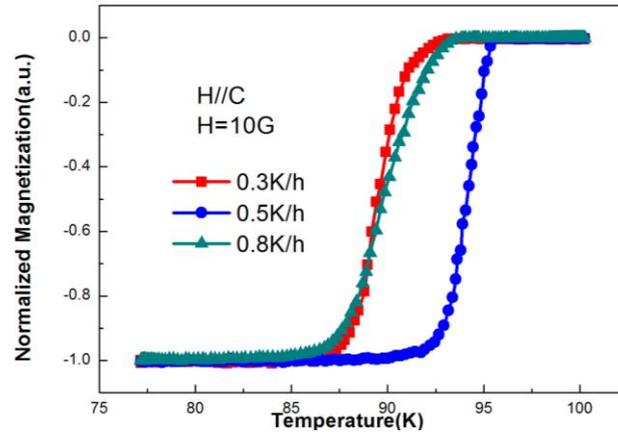


图 3-4 掺入 Nd242 后自发形核生长的 NdBCO 晶体的超导转变温度图

3.3.3 籽晶诱导生长

为了能够进行实际应用，需要生长大尺寸的超导块材。但是正如之前所提到的，NdBCO 懂得块材生长面临着许多难点：Nd³⁺ 与 Ba²⁺ 的替代明显；极容易自发形核。

在实验中，我们采用了顶部籽晶诱导的熔融生长方法。图 3-5 所示的是稀土元素(Y, Nd)在 BaCuO 熔体中的溶解度温度的关系图^[37]。通过比较，可以看出：1.与 YBCO 体系相比，NdBCO 体系的溶解度温度系数 (t.c.s) 值在 T_p 处要大得多，导致初期阶段 NdBCO 容易获得很高的过饱和度而自发形核。2. NdBCO 体系的 t.c.s 值随温度下降有着显著地下降，从而导致生长驱动力的降低。这两个特性导致 NdBCO 相比 YBCO 的生长难度大很多。

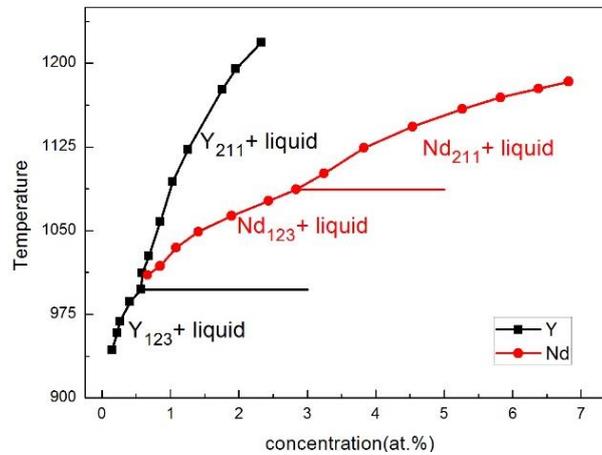


图 3-5 Y,Nd 在 BaCuO 中的溶解度温度的关系图

首先，在 T_p 附近较高的 t.c.s 值表明它的过饱和度随着温度的变化较小。在结晶的初始阶段，它很容易因为较高的过饱和度而大量地自发形核。因此，在结晶的初始阶段，一般采用较低的冷速，例如 0.2°C/h^[30]，来预防自发形核并使得大的单晶能够在亚稳态液体中形成。

其次，如式(2)所示，在特定温度的 Δc (过饱和度)可以被表示为 $(\partial c)/(\partial T)_T$ (t.c.s 值)与 T(过冷度)的乘积。

$$\Delta c = \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_T \times \Delta T \quad (2)$$

我们对上式进行处理，在等式的两边同时除以 Δt (生长时间)，就形成了式(3)。在式(3)中，J代表了块材生长中的溶质流，R代表了冷速。对于给定的时间，块材生长的溶质流是

由t.c.s值和冷速共同决定的。对于YBCO体系来说，其t.c.s值随着温度的变化相应改变比较缓慢。而对于NdBCO体系来说，其t.c.s值随着温度的降低会幅度下降。如果在生长过程中采用一个恒定的低冷速，那么熔体的过饱和度会降低，块材的生长驱动力也会降低。最后，由于生长驱动力不足，块材就停止生长，无法继续生长成为大尺寸块材。

$$J = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_T \times \frac{\Delta T}{\Delta t} = \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_T \times R \quad (3)$$

考虑到在自发形核实验中最优的冷速以及NdBCO的相图性质，我们采用了冷速控制的生长方法来实现大尺寸高性能NdBCO块材的生长，如图3-6所示。

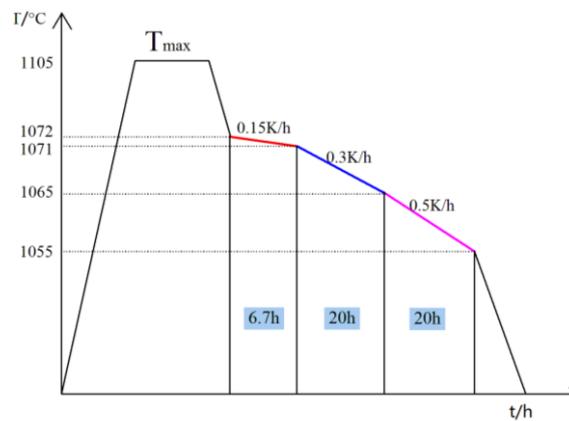


图3-6 冷速控制法生长程序

在我们的冷速控制的生长方法中，混合的前驱体粉末被压制成直径为20mm，高为13mm的圆柱块。我们采用一块NdBCO薄膜作为籽晶，并将一个直径为5mm高为1.2mm的小圆柱块放在大圆柱块与籽晶之间，来防止籽晶的污染^[32]。在我们的生长程序中，首先，采用初始冷速为0.15°C/h，生长6.7小时。这一步骤可以视为将顶部小圆柱块长满的一个过程。之后，采用的冷速为0.3°C/h，生长20小时来保证在NdBCO块材在a轴方向上已经完全长满。最后，采用0.5°C/h的冷速，生长20小时来使得c轴方向上长满并获得较高的超导性能。通过这样的一个生长步骤，我们成功的制备出了直径为16mm的NdBCO块材，如图3-7所示。



图3-7 直径为16mm的NdBCO块材俯视图和侧视图

而后，我们按照图3-8中的方式对样品进行了切割测试，可以看出，超导块材的超导转变温度超过了94K，且超导转变温度约为1.2K。这样的结果已经可以与在低氧分压下制备的NdBCO块材的性能相媲美。在我们的测试中，样品A和样品B分别来自块材的上部与下部，分别可以看作是在0.3°C/h和0.5°C/h下的冷速生长的，但是它们却表现出十分近似地超导转变温度。这是因为，由于t.c.s值随着温度的下降而降低，导致它们的实际生长速度十分接近。而在自发形核的实验中，由于生长的起始温度相同，导致两者t.c.s值也一致，因而0.5°C/h冷速下生长的样品体现更高的性能。

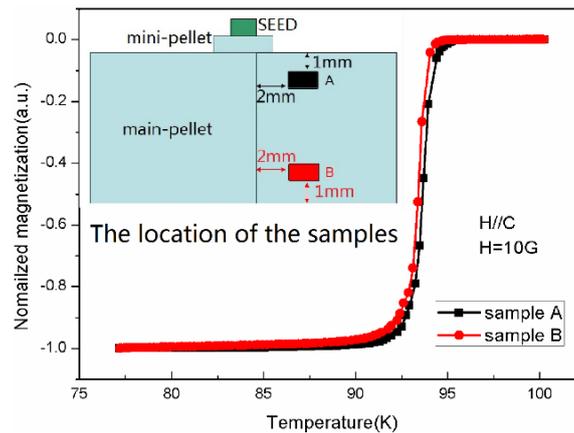


图3-8 籽晶诱导生长的NdBCO块材的超导转变温度图

3.4 本章小结

本章介绍了采用新的冷速控制法（CRCMG）生长大尺寸高性能的NdBCO块材。通过对冷速与超导体性能的研究，并结合REBCO材料的相图知识，我们研究出除了OCMG和CCMG以外的新颖的控制化学计量比的有效方法，冷速控制法。这一方法，对于NdBCO块材的生长有着显著地效果，同时，我们相信冷速控制法对于其他LREBCO体系也适用，具有很好的普适性。

第四章 总结

在本文中，首先简单回顾了超导的基本背景知识，并对 REBCO 高温超导材料的相关系知识进行了介绍。之后重点针对目前 LREBCO 超导块体材料的生长开展了如下研究工作：提出了一种新的生长 LREBCO 块材的生长方法，并通过这种方法制备了大尺寸高性能的 NdBCO 块材。

具体的研究内容如下：

在空气环境下，尝试利用高热稳定 NdBCO/YBCO/MgO 薄膜作为籽晶，采用冷速控制法成功诱导得到 NdBCO 块体材料。首先，我们系统地研究了不同缓冷冷速对 NdBCO 块材样品的 T_c 值的影响，通过实验优化得到，对于前驱体组分为 $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8} + 10\text{mol}\%$ $\text{Nd}_{3.6}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_{10.8} + 1\text{ wt}\%\text{CeO}_2$ 的块材，采用 $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的缓冷冷速，可以实现样品最佳的超导性能。进一步地，我们采用冷速控制法来实现块材生长，这一方法能有效地抑制结晶过程中的自发形核，并实现块材的大尺寸生长。

值得注意的是，这种生长方法很可能对于其他功能氧化物材料的生长都有普适性，并成为除 OCMG 与 CCMG 之外的第三种选择。

参考文献

- [1] ONNES H K. The disappearance of the resistivity of mercury [J]. Common Leiden, 1911, 122.
- [2] BEDNORZ J G, M LLER K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba- La- Cu- O system [J]. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1986, 64(2): 189-93.
- [3] WU M K, ASHBURN J, TORNG C, et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure [J]. Physical Review Letters, 1987, 58(9): 908-10.
- [4] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, et al. Superconductivity above liquid nitrogen temperature in Ba-Y-Cu oxides [J]. Science Bulletin, 1987, 32:661-4.
- [5] KAMIHARA Y, WATANABE T, HIRANO M, et al. Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x= 0.05-0.12) with $T_c = 26$ K [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(11): 3296-7.
- [6] CHENG P, SHEN B, MU G, et al. High- T_c superconductivity induced by doping rare-earth elements into CaFeAsF [J]. EPL (Europhysics Letters), 2009, 85(6): 67003.
- [7] FILE J, MILLS R. Observation of persistent current in a superconducting solenoid [J]. Phys Rev Letters, 1963, 10(MATT-146):
- [8] NEUER W M R O E. Effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit [J]. Naturwiss, 1933, 21:787.
- [9] JOSEPHSON B D. Possible new effects in superconductive tunnelling [J]. Physics Letters, 1962, 1(7): 251-3.
- [10] DEEVER B S, FAIRBANK W M. Experimental evidence for quantized flux in superconducting cylinders [J]. Physical Review Letters, 1961, 7(2): 43-6.
- [11] TARASCON J, MCKINNON W, BARBOUX P, et al. Preparation, structure, and properties of the superconducting compound series Bi₂Sr₂Can-1Cu_nO_y with n = 1, 2, and 3 [J]. Physical Review B, 1988, 38(13): 8885.
- [12] 常铁军, 刘喜军. 材料近代分析测试方法 [M]. 哈尔滨工业大学出版社, 2005.
- [13] Elwell D, Scheel H J. Crystal growth from high-temperature solutions. New York:Academic Press, 1975.
- [14] 时东陆, 周午纵, 梁维耀. 高温超导应用研究 [M]. 上海科学技术出版社, 2008.
- [15] JIN S, TIEFEL T, SHERWOOD R, et al. High critical currents in Y-Ba-Cu-O superconductors [J]. Applied physics letters, 1988, 52(24): 2074-6.
- [16] KRAUNS C, SUMIDA M, TAGAMI M, et al. Solubility of RE elements into Ba-Cu-O melts and the enthalpy of dissolution [J]. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1994, 96(2): 207-12.
- [17] NAKAMURA M, KRAUNS C, SHIOHARA Y. Oxygen partial pressure dependence of the yttrium solubility in Y-Ba-Cu-O solution [J]. Journal of materials research, 1996, 11(05): 1076-81.
- [18] 于锡玲, 邵宗书, 王瑞华. 在激光下几种磷酸盐溶液的折光规律 [J]. 高等学校化学学报, 1988, 9:1252.
- [19] BELOUET C, MONNIER M, CROUZIER R. Strong isotopic effects on the lattice parameters and stability of highly deuterated D-KDP single crystals and related growth problems [J]. Journal of Crystal Growth, 1975, 30(2): 151-7.

- [20] DELFINO M. Solution crystal growth of ionic salts by electrolytic solvent decomposition [J]. Journal of Crystal Growth, 1976, 32(3): 378-80.
- [21] FISHMAN Y M. X-ray topographic study of DKDP single crystals grown from solution on KDP seeds [J]. Journal of Crystal Growth, 1977, 41(2): 296-302.
- [22] ARORA S. Advances in gel growth: a review [J]. Progress in Crystal Growth and Characterization, 1981, 4(4): 345-78.
- [23] Yoo S I, Fujimoto H, Sakai N, et al. Melt-processed LRE-Ba-Cu-O superconductors and prospects for their applications[J]. Journal of alloys and compounds, 1997, 250(1): 439-448.
- [24] Babu N H, Kambara M, Cardwell D A, et al. Effect of oxygen content variation on flux pinning in Nd-Ba-Cu-O top-seeded melt grown superconductor[J]. Superconductor Science and Technology, 2002, 15(5): 702.
- [25] Murakami M, Yoo S I, Higuchi T, et al. Flux pinning in melt-grown NdBa₂Cu₃O_y and SmBa₂Cu₃O_y superconductors[J]. Japanese journal of applied physics, 1994, 33(5B): L715.
- [26] Yao X, Shiohara Y. Large REBCO single crystals: growth processes and superconducting properties[J]. Superconductor Science and Technology, 1997, 10(5): 249.
- [27] Kambara M, Yao X, Nakamura M, et al. Fabrication of NdBCO single crystal oxide superconductor with enhanced superconductive properties[J]. Journal of materials research, 1997, 12(11): 2866-2872.
- [28] Cheng L, Li T, Yan S, et al. Large Size and High Performance of a Gd-Ba-Cu-O Bulk Superconductor Grown Using New Approaches[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(9): 3139-3143.
- [29] Chen I G, Liu H J. The effect of Nd₂BaO₄ addition on the melt-textured Nd-Ba-Cu-O superconductor[J]. Superconductor Science and Technology, 2000, 13(6): 665.
- [30] Y. M. Lei, L. Cheng, B. N. Peng, X. Yao, H. Ikuta, "Effects of Nd₂Ba₄Cu₂O₉ addition on air-processed Nd-Ba-Cu-O superconductor bulks", to be submitted
- [31] 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]. Superconductor Science and Technology, 2003, 16(4): L13.
- [32] Hu A, Sakai N, Murakami M. Growth of single-domain (Sm_{0.5}Eu_{0.5})Ba₂Cu₃O_{7-δ} with high T_c and J_c by employing a thermal gradient[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(17): 2539-2541.
- [33] Kojo H, Yoo S I, Murakami M. Melt processing of high-T_c Nd-Ba-Cu-O superconductors in air[J]. Physica C: Superconductivity, 1997, 289(1): 85-88.
- [34] Sano M, Hayakawa Y, Kumagawa M. The effect of the substitution of Sm for Ba on the superconductor[J]. Superconductor Science and Technology, 1996, 9(6): 478.
- [35] Murakami M, Sakai N, Higuchi T, et al. Melt-processed light rare earth element-Ba-Cu-O[J]. Superconductor Science and Technology, 1996, 9(12): 1015.
- [36] Seifert G, Porezag D, Frauenheim T. Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified LCAO - DFT - LDA scheme[J]. International journal of quantum chemistry, 1996, 58(2): 185-192.
- [37] Li T Y, Cheng L, Yan S B, et al. Growth and superconductivity of REBCO bulk processed by a seed/buffer layer/precursor construction[J]. Superconductor Science and Technology, 2010, 23(12): 125002.

谢辞

时光如梭，岁月如歌。流水浅唱，果实悄落。伴随着学习与成长，四年的本科生活已流走在我们不经意的角落。

首先我诚挚地感谢我的毕业设计指导老师姚忻教授。姚老师学术造诣深厚，他以严谨的治学态度和以身立行的工作风格为我树立了科研者的典范，在姚老师的无私帮助和精心指导下，我不仅学习了丰富的专业知识、领悟了基本的研究方法，还学会了许多为人的道理。这些都是令我受益终身的重要财富，将激励我在将来的工作生活中，继续开拓创新，不懈奋斗。

同时，我也要感谢这段时间实验室的师兄们（郭林山、于德京、彭波南、王伟、崔祥祥），师姐们（程玲、李慧、陈媛媛）的指导帮助。正是你们用你们的经验与知识指导我进行着实验与分析，使得我的毕业设计能够顺利完成。希望你们今后能够学习顺利，事业有成！

此外，我也要感谢这四年来我的朋友以及班级中的其他同学对我的学习，生活和工作上的支持和关心。四年来我们真心相待，和睦共处，共同学习进步！正是一路上有你们我的求学生涯才不会感到孤独，在这毕业之际，也祝福你们都能有美好的未来！

最后，感谢百忙中抽出宝贵时间来审阅我论文的各位专家，感谢您们付出无私的辛苦工作。

庄宇峰

THE GROWTH AND RESEARCH OF HIGH PERFORMANCE REBCO HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR

LRE-Ba-Cu-O superconductors are well known for their significant potential for application, since they show higher properties of critical transition temperature (T_c) and critical current density (J_c) compared with YBCO. Unlike Y123, which forms the composition of Y:Ba:Cu=1:2:3, LREBCO forms a $LRE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$ solid solution due to the LRE/Ba substitution since the ionic radius of RE³⁺ and Ba²⁺ are nearly the same. The LRE/Ba substitution will deteriorate the properties of the superconductors. For example, it has been reported that Nd-Ba-Cu-O bulks produced in air exhibit low T_c with a wide transition due to the Nd/Ba substitution. Among all the LRE-Ba-Cu-O superconductors, NdBCO superconductors exhibit best properties. However, the optimization of the growth process of NdBCO is very complex.

It is known that oxygen controlled melt growth (OCMG) method is an effective method to suppress the RE/Ba substitution. From the thermodynamic point of view, the concentration of oxygen in $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ (RE123ss) increases with increasing pO_2 . And the whole valency of the cations in RE123ss should be increased at the same time. It is known that the substitution of RE/Ba and the increase of the valency of Cu ions lead to the increasing valency of cations. Thus, processing under low pO_2 is effective to suppress the substitution of RE/Ba, by which nearly stoichiometric RE123 can be fabricated. OCMG-processed Nd-Ba-Cu-O superconductors exhibit high T_c of 95 K with a sharp transition. However, it needs a technical support and much more cost to control the pO_2 .

On the other hand, Nd-Ba-Cu-O bulk superconductors melt-processed in air without additional high temperature annealing have been studied. For the CCMG method, with the increasing Ba/Cu ratio, the substitution of RE/Ba in RE123ss will be suppressed. With the increasing concentration of BaO in the solvents, the chemical potential of Ba in RE123 increases. It indicates that the occupancy of Ba²⁺ ions on Ba²⁺ sites increases and the substitution ratio, x in RE123ss, decreases. Therefore, processing in Ba-rich solvents is helpful in suppressing the substitution of RE/Ba. For instance, Sun et al. reported that SmBCO bulk with a high T_c of 95 K was obtained, by adding $Sm_2Ba_4Cu_2O_9$ (Sm242) in the precursors. What's more, Chen et al. reported that the addition of Nd_2BaO_4 (Nd210) in Nd-Ba-Cu-O system can lead T_c to reach 85K with a broad transition width. In addition, Lei et al. reported for the NdBCO samples melt-processed in air, with the addition of $Nd_2Ba_4O_2$ (Nd242), T_c comes to approximately 88.1K with a transition of 2.4K. It is obvious that CCMG is effective to Sm-Ba-Cu-O system. However, the improvement of the superconducting performance of Nd-Ba-Cu-O system by CCMG is limited.

Furthermore, A. Hu et al. reported that high- T_c Sm-Eu-Ba-Cu-O grains can be gain by fast cooling method in air. They found that thermal gradient plays a crucial role in the crystallization

rate, and revealed that a decrease in the crystallization rate promoted RE substitution on the Ba site. By fast cooling method, air-processed Sm-Eu-Ba-Cu-O superconductors with a T_c value over to 95K is reported. Coincidentally, H. Kojo et al. reported that Nd-Ba-Cu-O multi-grains exhibiting high T_c and J_c can be fabricated by employing the precursors of Ba-rich Nd123 and Nd422 with the cooling rate of 1 °C/h in air.

Therefore, it is feasible to grow high- T_c Nd-Ba-Cu-O grains in air. However, many issues need to be researched on. Firstly, the growth mechanism of the fast cooling method is not clear. What's more, systematic research on the relation between cooling rate and the T_c of the samples needs to be completed. Finally, fully grown air-processed Nd-Ba-Cu-O bulk with high performance has not been fabricated yet. Most importantly, there is a critical problem that it is difficult to produce high performance Nd-Ba-Cu-O bulk because fast cooling rate may promote heterogeneous nation. To avoid this situation, an accelerated cooling rate method reported by Peng et al. was employed here to realize the single-domain growth.

In this work, we have grown a high performance Nd-Ba-Cu-O bulk in air without additional high temperature annealing in low pO_2 by using both composition CCMG and CRCMG methods which displays high T_c of over 94 K.

The precursor powders involved in this work were $Nd_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_{7-\delta}$ and $Nd_{3.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_{10-\delta}$, which were the same as the one used by H. Kojo et al. The powders were independently prepared by the solid state reaction. During the preparation, Nd_2O_3 , $BaCO_3$ and CuO powders were well mixed according to the corresponding stoichiometric proportion, and then the mixture underwent 3 times repeated calcinations with intermediate grindings. The precursor powders were then mixed according to a nominal composition of $Nd_{0.9}Ba_{2.1}Cu_3O_{7-\delta} + 10mol\% Nd_{3.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_{10-\delta} + 1 wt\% CeO_2$.

Two kinds of melt-growth experiments (without and with seeds) were performed to prepare NdBCO superconductors: spontaneous nucleation growth and seed-induced bulk growth.

In spontaneous nucleation growth, the mixed precursor powders were uni-axially pressed into pellets with 20 mm in diameter and 8 mm in thickness. Then the pellets were heated to a T_{max} of 1105 °C, then cooled to 1069 °C in 15 min. Finally each pellet was grown under the cooling rates ranging from 0.3 to 1.0 °C/h for 20h, respectively before furnace quenching to room temperature.

For seed-induced bulk growth, an NdBCO film (NdBCO film/YBCO buffer layer/MgO substrate) was used as the seed, and an extra mini-pellet with 5 mm in diameter was prepared to prevent the contamination from the seed. Then the precursor powders were pressed into pellets with 20 mm in diameter and 13 mm in thickness. In order to ensure the continuous growth of the pellets, an accelerated cooling rate method was employed here. The precursor pellets experienced a thermal treatment as follows: the pellets were heated to a T_{max} of 1105 °C, and then held for 1.5 h before being fast cooled to a T_s (starting temperature for growth) of 1072 °C in 15 min. Finally, the pellets undergone 3 periods of cooling process, with the cooling rate of 0.15 °C/h for 6.7h, 0.3 °C/h for 20h, and 0.5 °C/h for 20h, successively, before furnace quenching to room temperature.

After the melt processing, small samples approximately $2.0 \times 2.0 \times 1.0 mm^3$ were obtained from grown crystals, and were then annealed in flowing oxygen cooling down from 350 °C to 300 °C in a period of 100 h, together with the bulk samples. And then, the superconducting performance of those small samples were measured by using a Quantum Design (San Diego, CA) SQUID magnetometer.