

# Ca 掺杂的 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导体实验

王爱霞

(空军工程大学理学院, 陕西 西安 710051)

**摘要** 应用固态反应法,制备了 Ca 掺杂的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 超导粉体及超导块体。主要研究了 Ca 掺杂对  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导体显微结构及捕获磁通能力的影响。结果表明,掺 Ca 量为  $x=0.2$  的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导体,晶粒进一步长大呈棒状,晶粒尺寸在 15  $\mu\text{m}$  左右,各晶粒间紧密结合,晶界尤为明显;其捕获磁场的峰值随外加磁场的增大而变化的幅度最小,这表明合适的掺 Ca 量为  $x=0.2$ 。本实验对制备高临界电流密度  $J_c$  的  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导体具有重要意义。

**关键词** Ca 掺杂的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导体; 固态反应法; 正交单一相; 显微结构; 捕获磁通

**DOI** 10.3969/j.issn.1009-3516.2011.05.019

中图分类号 O469 文献标识码 A 文章编号 1009-3516(2011)05-0091-04

在高温超导体发现以来,研究人员主要从两个方面来提高超导体的临界电流密度  $J_c$ : 一方面通过改善烧结工艺,提高超导体的织构化程度来提高临界电流密度  $J_c$ ; 另一方面通过在高温氧化物超导体中掺杂适量的金属及相应的金属氧化物(对 YBCO 超导体而言,有 3 种替代方式: Y 位替代、Ba 位替代和 Cu 位替代<sup>[1]</sup>),引入有效的钉扎中心来改善氧化物超导体的性能,以此来提高临界电流密度  $J_c$ 。目前对 Ca 掺杂的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) 高温超导体的研究较多<sup>[2-8]</sup>。大部分研究认为, Ca 掺杂将导致样品临界电流密度  $J_c$  的增加,其原因是  $Y^{3+}$  被  $Ca^{2+}$  替代后样品中载流子浓度发生变化以及由此引起的 CuO 的无序。

本文应用固态反应法,制备了 Ca 掺杂的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) 超导体。研究了不同组分超导体的显微结构及捕获磁通能力。

## 1 实验方法及结果

### 1.1 Ca 掺杂的 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导粉体的制备

#### 1.1.1 实验

将  $Y_2O_3$  (99.95%),  $BaCO_3$  ( $\geq 99\%$ ),  $CuO$  ( $\geq 99\%$ ) 各粉料烘干,与  $Ca(NO_3)_2$  ( $\geq 99\%$ ) 按  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 的名义组分配料。混合前将称好的各种组分的  $Ca(NO_3)_2$  晶体置于干燥箱中 120  $^\circ\text{C}$ 、10 h 去结晶水,然后将混合粉以球料比 1:2 的配比方法放入玛瑙罐中,置于行星球磨机上以 175 r/min 的速率球磨 3 h,便可得到均匀混合的细化的混合粉料。

将不同组分的 4 组粉料放入  $Al_2O_3$  坩埚中,930  $^\circ\text{C}$ 、24 h 预烧 2 次。第一次预烧所得到的块体要经过认真的研磨,以备第二次预烧时使用。研磨时发现:掺杂量  $x$  越大,研磨起来就越困难。将研磨后的粉料以球料比 1:1 的配比方法放入玛瑙罐中,置于行星球磨机上以 175 r/min 的速率球磨 3 h,即可进行第二次预烧。二次预烧后的块体经再次研磨、过 360 目筛后,放入样品袋中保存待用。

\*收稿日期:2011-03-25

基金项目:教育部重点科研基金资助项目(105154)

作者简介:王爱霞(1981-),女,山西代县人,讲师,硕士,主要从事超导材料及功能材料的研究。

E-mail: ambitiousgirl1@163.com

### 1.1.2 X射线衍射结果

图1给出了  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 各粉体的X射线衍射结果。X射线衍射图线表明,各粉体的物相与Y123相基本上保持一致,全部都是正交单一相<sup>[2]</sup>。

### 1.2 Ca掺杂的 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导块的制备

Ca掺杂的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导块的制备采用传统的固态反应法。

#### 1.2.1 成型与烧结

选用  $\phi 13$  mm 的不锈钢模具,在 260 MPa 的压力作用下,分别将粒度为 360 目的上述 4 种组分的粉体 ( $\approx 1.5$  g) 干压成型。将各成型坯体放入高温炉,以 120  $^{\circ}C/h$  的速率升温至 920  $^{\circ}C$ ,保温 24 h 后,再以 120  $^{\circ}C/h$  的速率降至室温,最后经过 450–600  $^{\circ}C$ 、48 h 的流通  $O_2$  处理后,即可得到一组具有不同掺 Ca 量的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 超导块体。

#### 1.2.2 烧结密度的测定

不同掺杂量的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导样品的烧结密度的测定可采用下述方法:用电子天平称质量  $m$ ,用电子尺测直径  $d$  与厚度  $h$ ,然后将上述各量代入式(1),计算可得各烧结块的烧结密度  $\rho$  (此处  $\rho$  为视在密度)。

$$\rho = \frac{4m}{\pi d^2 h} \quad (1)$$

不同掺杂量的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  烧结块的烧结密度见表1。由表中的数据可知,Ca掺杂量  $x$  越大,样品的烧结密度  $\rho$  也越大。烧结密度越大,样品的致密性就越好。可见,Ca掺杂可有效地提高  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导体的烧结活性,并有利于烧结过程中气体的排出,因此得到致密的烧结体。

## 2 物理性能的测定及分析讨论

### 2.1 Ca掺杂的 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导块的显微结构

通过分析Ca掺杂量不同的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 超导块体的显微结构如晶粒尺寸、晶界形貌等的差异,不仅可以给出  $Ca^{2+}$  替代  $Y^{3+}$  在  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导体烧结过程中的作用,还可以更好地解释Ca掺杂对超导体超导性能的影响。

图2给出了掺Ca量不同的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 超导块体表面的扫描电镜分析结果。

没有掺杂Ca( $x=0$ )的  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导体内部存在大量的气孔,晶界模糊,晶粒形状各异,大小不等。掺Ca量  $x=0.1$  的超导体内部的气孔大量消失,晶粒长大,尺寸小于 10  $\mu m$ ,各晶粒间紧密结合,晶界较为明显。掺Ca量  $x=0.2$ ,晶粒进一步长大且呈棒状,晶粒尺寸在 15  $\mu m$  左右,晶界尤为明显。当掺Ca量为  $x=0.3$  时,晶界又变得模糊不可辨认,棒状晶粒减少,晶粒尺寸大小不等,部分晶粒过分长大。因此,从掺Ca量不同的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 超导块体的扫描电镜分析结果看,合适的掺Ca量为  $x=0.2$ 。

### 2.2 Ca掺杂的 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导块的捕获磁通能力

用脉冲磁化法对4种烧结样品进行磁化,被磁化的样品的磁场分布采用Hall扫描法获得<sup>[9-10]</sup>。将样品在液氮条件下冷却后,放入充磁机的防护箱中加脉冲磁场(磁场在 0–18 T 的范围内取值)进行磁化,约 15 s

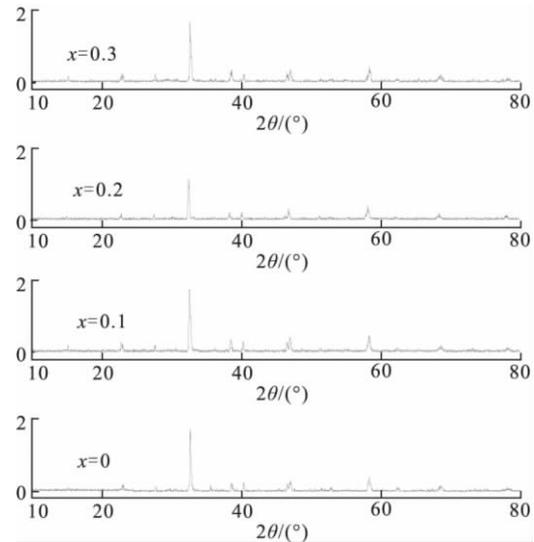


图1  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 各粉体的X射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction of  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) powders

表1  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导体的烧结密度

Tab. 1 Sintered density of  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  superconductor

掺Ca量	$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$
$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	4.80	5.15	5.36	5.56

后取出,立即放入盛有液氮的容器中,用霍耳探头测样品沿直径方向的捕获磁通分布情况,相关数据由与霍耳探头相连接的 X-Y 记录仪读取。各样品直径约 12 mm,霍耳探头沿直径方向的扫描范围为 30 mm,霍耳探头距样品表面高度约为 1 mm。实验中发现,当外加磁场小于 7 T 时,样品的捕获磁通很小,在此不予考虑。图 3 给出了外加磁场大于 7 T 时的掺 Ca 量不同的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 超导块体沿径向的捕获磁场峰值(即样品中心的捕获磁通)与外加磁场的关系。

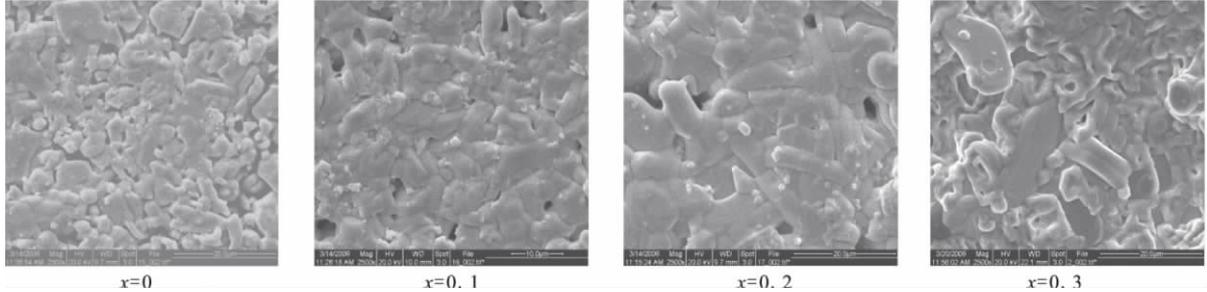


图 2 掺 Ca 量不同的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 超导块体的显微结构

Fig. 2 Microstructure of different Ca-doped  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ )

由图 3 可知,当外加磁场为 12 T 时,各样品中心的捕获磁场峰值最大; $x=0.2$  的样品中心捕获磁场峰值随外加磁场的增大而变化的幅度最小,这主要是因为该样品晶粒呈棒状且晶界较为明显,对磁通的钉扎能力强。

### 3 结论

通过实验,研究了烧结法制备的 Ca 掺杂的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导体的显微结构及捕获磁通能力。从以上两方面的研究表明,合适的掺 Ca 量  $x=0.2$  这为熔化生长法和熔渗法制备  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导体提供了实验基础,对获取高临界电流密度  $J_c$  的  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导体具有重要的指导意义。

#### 参考文献:

- [1] 张莉. YBCO 掺杂效应的研究[J]. 兰州理工大学学报, 2004, 30(1): 130-133.  
ZHANG Li. Study of effects of doping of YBCO [J]. Journal of Lanzhou university of technology, 2004, 30(1): 130-133. (in Chinese)
- [2] Rajiv Giri, Awana V P S, Singh H K, et al. Effect of Ca doping for Y on structural/microstructural and superconducting properties of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [J]. Physica C, 2005, 419: 101-108.
- [3] Widder W, Berner D, Munzel J, et al. Charge carrier distribution in  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_x$  [J]. Physica C, 1996, 267: 254-260.
- [4] Dong Han Ha, Sunye Byon, Yong-II Kim. Correction of impurity effects on the characterization of YBCO superconductor [J]. Physica C, 2000, 333: 72-78.
- [5] Anita Semwal, Strickland N M, Bubendorfer A, et al. Doping dependence of the critical current and irreversibility field in  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [J]. Supercond sci technol, 2004, 17: S506-S510.
- [6] Ying X N, He J, Wang Y N. A low temperature internal friction study of  $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  with different oxygen content [J]. Solid state communications, 2004, 130: 441-444.
- [7] Shixun Cao, Lingwei Li, Fen Liu, et al. Structure and charge transfer correlated with oxygen content for a  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$  ( $y=6.84-6.32$ ) system: a positron study [J]. Supercond sci technol, 2005, 18: 606-610.
- [8] 付华明, 刘石香, 徐克西. Ca 掺杂对  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导块材性能影响的研究 [J]. 低温与超导, 2004, 32(2): 56-59.  
FU Huaming, LIU Shixiang, XU Kexi. Effects of Ca doping on superconducting performance of YBCO bulk [J]. Cryogenics and superconductivity, 2004, 32(2): 56-59. (in Chinese)
- [9] Fujimoto H, Kawano K, Higuchi T, et al. Pulsed magnetization of melt-processed  $YBaCuO$  superconductors [J]. Physica C, 1997, 282-287: 2237-2238.

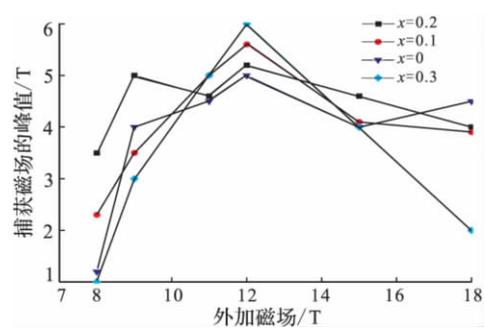


图 3 掺 Ca 量不同的  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  超导块体的捕获磁通能力

Fig. 3 Trapped magnetic flux of different Ca-doped  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  superconductor

- [10] Hirofumi Fukai, Hideyuki Yamada, Naomichi Sakai, et al. Pulsed field magnetization of large-grain GdBaCuO bulk superconductor[J]. Physica C, 2003, 392-396: 585-588.

(编辑: 田新华)

## The Experimental Study of Ca-doped $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductor

WANG Ai-xia

(Science Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

**Abstract:** The solid-state reaction method (sintering process) is used for preparing the synthesis of Ca-doped  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  powders and bulk superconductors. The influence of Ca-doping on microstructure and trapped magnetic flux of  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  is investigated. It is found that the club-shaped grains are formed for the  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  superconductor with Ca quantity  $x=0.2$ . The grain size is about 15 $\mu$ m and all the grains are well linked. The grain boundary is especially clear and the maximum trapped magnetic field changes slowly while the pulsed magnetic field changes. So the reasonable Ca doping content is around  $x=0.2$ .

**Key words:** Ca-doped  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  superconductor; solid-state reaction; orthogonal and single phase; microstructure; trapped magnetic flux

(上接第 84 页)

- [7] Candes E, Tao T. Near optimal signal recovery from random projections: universal encoding strategies[J]. IEEE trans info theory, 2006, 52(12): 5406-5425.
- [8] 郭海燕, 杨震. 基于近似 KLT 域的语音信号压缩感知[J]. 电子与信息学报, 2009, 31(12): 2948-2952.  
GUO Haiyan, YANG Zhen. Compressed speech signal sensing based on approximate KLT[J]. Journal of electronics & information technology, 2009, 31(12): 2948-2952. (in Chinese)
- [9] 孙林慧, 杨震. 基于压缩感知的分布式语音压缩与重构[J]. 信号处理, 2010, 26(6): 824-829.  
SUN Linhui, YANG Zhen. Distributed speech compression and reconstruction based on compressed sensing theory[J]. Signal processing, 2010, 26(6): 824-829. (in Chinese)
- [10] Raginsky M, Willett R M. Compressed sensing performance bounds under poisson noise[J]. IEEE transactions on signal processing, 2010, 58(8): 3990-4002.

(编辑: 田新华)

## The Minimax Method of Design of Measurement Matrices for Compressed Sensing Based on Incoherence Criterion

LI Bing-jie, LÜ Yuan, YE Meng, LI Guang-fei

(Science Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

**Abstract:** For the fixed orthonormal basis, the design of the determinate measurement matrix is investigated by using the incoherence criterion between the measurement matrix and the sparse basis. The smaller the coherence between the measurement matrix and the sparse basis is, the less the required measurement number in the process of compressed sampling is, the more information in the original signal will be contained, and the higher the probability of restructure is. According to the definition of coherence between the measurement matrix and the sparse basis, the minimax method of satisfying optimal incoherence is constructed for the fixed known orthonormal basis, furthermore, the measurement matrix that is most incoherent with the orthonormal basis can be found. Finally, to verify the effectiveness of the method mentioned in this paper, the comparison, between a numerical simulation example of taking the fixed orthonormal basis as a discrete cosine basis and the coherence corresponding to the common measurement matrices, is made.

**Key words:** compressed sensing; sparse basis; measurement matrix; minimax method