

银含量和烧结温度对 YBCO 超导天线表面电阻的影响^①

周美玲

(北京工业大学)

左铁镛

(国家教委科技司)

王日初

(中南工业大学)

石长生 余立刚

(清华大学)

摘 要

导体表面电阻 R_s 值是影响天线发射(吸收)效率的重要因素,尤其是在超导天线系统中,其影响显得更为重要。研究了用增塑挤压法制备的超导天线中掺杂银的含量、通氧烧结温度等工艺因素对Y系超导天线表面电阻 R_s 的影响。

关键词: 超导线材 超导天线 烧结 掺银 表面电阻

自1986年发现高 T_c 超导材料以来,超导材料的研究一直是世界范围的最大热门课题。本文在高 T_c 超导YBCO线材研究^[1]的基础上,对其主要实用器件——超导天线的关键影响因素之一,即导体的表面电阻 R_s 进行了深入研究。

1 超导天线的制备

采用增塑挤压^[2]工艺制备YBCO超导天线,其主要步骤如下:

(1) 制备超导粉末: 将分析纯 Y_2O_3 和BaO、CuO按 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的名义成分配料,或用化学法^[3]制备粉末,在空气中于940~960℃烧结12h,研磨,过筛(化学法制备的粉末本身粒度小,不用过筛)。

(2) 混料: 在需要掺银的超导粉中加入所设计含量的纯银粉,并加入适量的增塑剂,调匀。

(3) 挤压: 压缩比大于90%,根据要求确定线材的直径,选用适当的模具,线材的长度可以不受限制。

(4) 除增塑剂: 在300℃左右,经过长时间的烘烤,可除去线材中的增塑剂。

(5) 烧结: 在流动的氧气气氛中,调节温度至920~960℃,烧结12~24h,然后缓冷至室温,便得到超导天线。

2 测试结果

表1是保持其他条件不变,改变超导体中掺杂银的含量,在液氮温区下测得的各样品的表面电阻 R_s 。结果表明,随银的掺入,超导体的表面电阻显著降低。

其他条件不变,只改变烧结温度时,测试得到的超导天线的表面电阻 R_s 值列于表2。结果表明,在950℃烧结24h,超导体的表面电阻最小。

表 1 银含量对表面电阻 R_s 的影响

含 Ag 量 / wt.-%	0	3	6	8
R_s / $10^{-3}\Omega$	4.25	3.84	2.76	2.13

注: 体系温度: 77 K; 频率: 560 MHz; 铜的表面电阻: $7.16 \times 10^{-3} \Omega$; 样品尺寸: $d=0.8 \text{ mm}$, $l=200 \text{ mm}$; 铜天线和超导天线尺寸相同。样品烧结工艺: $950 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h。

表 2 烧结温度对表面电阻 R_s 的影响

烧结温度 / $^\circ\text{C}$	920	940	950	960
R_s / $10^{-3}\Omega$	J_c 极低	4.70	4.25	5.36

注: 表中所有样品不含银; 体系温度: 177 K; 频率: 560 MHz, 样品规格: $d=0.80 \text{ mm}$, $l=200 \text{ mm}$; 铜天线和超导天线尺寸相同。烧结时间: 24 h。

超导材料的临界电流密度 J_c 和临界转变温度 T_c 是其重要参数, 但本文主要研究表面电阻 R_s 的影响因素, 对 J_c 和 T_c 没有进行详细研究, 只对实验中所用样品的 T_c 和 J_c 进行测试, 结果表明: 除 $920 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结样品的 J_c 极低外, 其余样品的 J_c 值均大于 400 A/cm^2 , T_c 大于 900 K 。

3 结果分析

理想导体能完全反射电磁波。当电磁波辐射到实验导体表面上时, 总有一部分电磁波穿过导体表层, 进入一定深度 λ , 这一深度 λ 就

是导体的趋肤深度。这时, 一部分电磁波被导体所吸收, 从而产生表面电阻^[4]。

图 1(a)、(b)分别是不含银与含银 6wt.-% 的样品断口 SEM 照片, 可见银的掺入使超导体内部微观组织致密化, 晶粒细化, 孔隙及样品内部的弱连接等缺陷减少。图 2(a)、(b)分别是不含银与含银 6wt.-% 的超导样品的表面 SEM 照片, 比较可知, 银掺入到超导体中使得样品微观组织细密、各种缺陷减少。

银的熔点为 $962 \text{ }^\circ\text{C}$, 高于超导体的烧结温度($940 \sim 960 \text{ }^\circ\text{C}$), 但烧结时, Y、Ba、Cu、O 溶于 Ag 中, 使银的熔点大大降低^[5], 在烧结温度下处于熔化状态。液相的存在, 增强了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的扩散, 强化了烧结过程, 这一事实在样品的 X-射线分析中得到证实。图 3 是不含银与含银 6wt.-% 样品的 X-射线衍射谱, 可见, Ag 是以单质形态存在于样品中; 银的加入, 使得衍射峰变窄, 强度增大, 样品的结晶情况得到改善。

银的掺入改善了超导体内部和表面的组织, 从而增强了超导天线对电磁波的反射作用, 降低其表面电阻。

图 4 是改变烧结温度时样品的 X-射线衍射图谱, 可见温度升高时, 样品的结晶好, 杂相减少。图 5(a)、(b)分别为不同温度烧结得到的样品断口 SEM 照片, 可见, 随着温度的升高, 样品的微观组织致密, 晶粒细化, 规则性较强。但当温度升高到 $960 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 样品

图 1 样品的断口 SEM 形貌, $\times 2000$

(a)—不含银; (b)—含 6 wt.-% 银

图 2 样品的表面 SEM 形貌, $\times 2\,000$

(a)—不含银; (b)—含 6 wt.-% 银

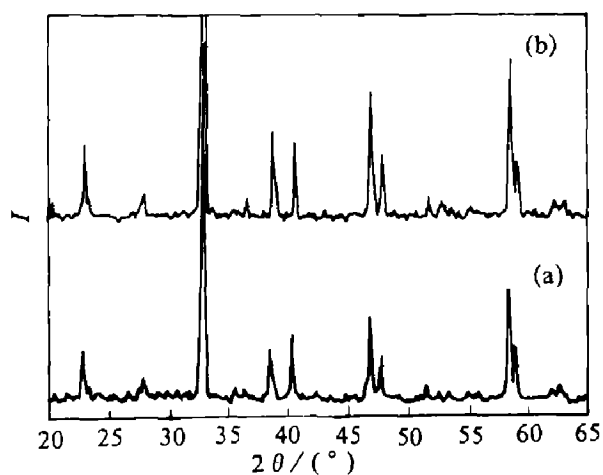


图 3 不含银与含银样品的 X-射线衍图谱

(a)—不含银; (b)—含 6wt.-% 银

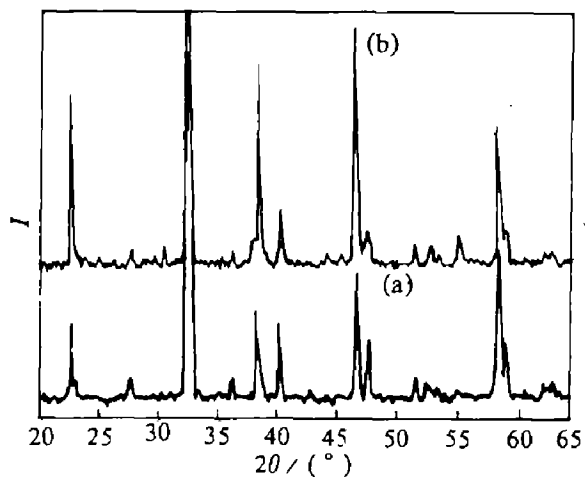


图 4 不同温度烧结样品的 X 射线衍射图谱

(a)—920 °C, 24 h; (b)—950 °C, 24 h

图 5 不同温度烧结样品断口的 SEM, $\times 2\,000$

(a)—920 °C, 24 h; (b)—950 °C, 24 h

(下转第 82 页)

镁电解质结构,发现在这两种熔体中离子的自由体积分布都是不均匀的,氯离子与镁离子的配位数相差不大,径向分布函数曲线都有相同的形式。但在氯化镁为原料的电解质中,由于 Ca^{2+} 离子的影响, Mg^{2+} 离子与 Cl^- 离子的距离增大较多。这也可以从两种熔体的 $\text{Mg}-\text{Cl}$ 径向分布函数曲线图中看到。两种熔体中都存在桥式结构的复杂离子集团,而在氯化镁为原料的镁电解质中桥式络合离子集团的量更多更复杂,具有网状结构。两种熔体都存在孔穴结构,熔体中都不存在单独的 Mg^{2+} 离子。计算的熔体都有相近的总体位能,各种离子的位能分布对应于两种熔体的相似性。计算结果也证明,无论何种电解质电解时的电流都是由碱金属离子 K^+ 和 Na^+ 迁移的。因此,以光卤石为原料和以氯化镁为原料的镁电解质熔体具有相同的结构组成,差别甚微。

4 结论

对以光卤石为原料的熔融镁电解质进行结构计算分析表明,熔体中存在较多的孔穴分布。熔体中与 Mg^{2+} 离子配位的 Cl^- 离子数为4.12。熔融电解质中存在的络合离子主要有 MgCl_4^{2-} 、 MgCl_3^- 和 MgCl_6^{4-} 。计算结果证明不存在单独的镁离子。熔体电流的主要迁移者为

K^+ 和 Na^+ 离子。

对以氯化镁为原料的熔融电解质进行结构计算分析,表明熔体中与 Ca^{2+} 离子配位的 Cl^- 离子数平均则为4.25,与 Mg^{2+} 离子配位的 Cl^- 离子数平均为4.10。电解质中存在以 CaCl_5^- 、 MgCl_3^- 、 CaCl_4^{2-} 和 MgCl_2 、 CaCl_2 为主的络合阴离子,还存在桥式结构的复杂络合离子集团。熔体中不存在游离的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子。熔体电流的主要迁移者为 K^+ 和 Na^+ 离子。以光卤石为原料和以氯化镁为原料的熔融镁电解质具有相似的结构组成。

参考文献

- 1 Maroni V A, Hathaway E J, Carins E J. J Phys Chem, 1971, 75: 155.
- 2 Стретен著,韩薇等译.电解法制镁.北京:冶金工业出版社,1981.
- 3 徐日瑶.镁冶金学.北京:冶金工业出版社,1981.
- 4 Kleppa O J, McCarty F G. J Phys Chem, 1966, 70: 1249.
- 5 维丘科夫著,邱竹贤等译.铝镁电冶金.沈阳:辽宁教育出版社,1989.
- 6 谢刚,邱竹贤.高等学校化学学报,1990, 5: 546.
- 7 Pauling L.卢嘉锡等译.化学键的本质.上海:上海科技出版社,1966.
- 8 Metropolis N *et al.* J Chem Phys, 1953, 21: 1087.
- 9 Tosi M P, Fumi F G. J Phys Chem Solid, 1964, 25: 45.

(上接第78页)

出现部分熔化现象,反而对 J_c 及 R_s 不利。

本研究表明:超导体的表面电阻与其表面及内部组织有密切关系。超导体微观组织的致密化和内部缺陷的减少,将能增强其对电磁波的反射作用,降低超导体的表面电阻。掺入一定量的银、控制适当的烧结温度,将降低超导体的表面电阻 R_s 值。

参考文献

- 1 周美玲,左铁镞,吴衡宁,王蔚国.中南矿冶学院学报,1991, 22(1): 67-73.
- 2 周美玲,王志华.一种陶瓷类超导线材的制作方法.发明专利申请号: 8810570.0
- 3 彦太山.硕士论文,中南工业大学,1991.
- 4 轧景海.硕士论文,清华大学,1992.
- 5 何纯孝等编.贵金属合金相图.北京:冶金工业出版社,1983.