

利用电泳法在金属基底上制备 MgB_2 超导厚膜^{*}

王淑芳 朱亚斌 张 芹 刘 震 周岳亮 陈正豪 吕惠宾 杨国桢

(中国科学院物理研究所光物理开放实验室, 北京 100080)

(2002 年 11 月 8 日收到, 2002 年 11 月 19 日收到修改稿)

利用电泳技术在高熔点金属基底 Ta, Mo 和 W 上制备 MgB_2 超导厚膜. 厚膜中的 MgB_2 晶粒结合紧密, 粒度小于 $1\mu\text{m}$, 呈随机取向生长. 电阻测量表明沉积在 Ta, Mo, W 上的 MgB_2 厚膜的超导起始转变温度分别为 36.5K, 34.8K, 33.4K, 对应的转变宽度为 0.3K, 1.5K 和 2.0K. 三种基底上制备的 MgB_2 厚膜的临界电流密度在不同温度下随外加磁场的变化情况基本相同, MgB_2/Mo 厚膜的临界电流密度在 5K, 1T 时可达 $1.2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$. 本工艺可以随意控制膜的厚度、形状、大小, 也可进行双面沉积, 且制备出的 MgB_2 厚膜的超导性能优良, 为 MgB_2 超导体的实用化提供了可能.

关键词: MgB_2 超导厚膜, 电泳, 金属基底

PACC: 7400, 7475, 7460J, 8120

1. 引言

新型超导体 MgB_2 以其较高的超导转变温度和临界电流密度, 较大的相干长度, 简单的晶体结构, 低廉的原材料价格及优异的电磁性能, 迅速成为超导领域的研究热点^[1-8]. 各国科研小组围绕成材和改善性能, 对 MgB_2 制备工艺进行了系统深入的探索, 几乎所有传统的材料制备工艺都被用来试制各种形状的 MgB_2 超导材料, 以期获得实用化的工艺. 本小组采用自行设计的电泳工艺成功地在镀银的氧化铝基片上制备出了超导转变温度为 39K 的 MgB_2 超导厚膜^[9]. 此方法简单快捷, 实验成本低, 不受系统真空度的限制. 但因电泳时需先在氧化铝基片上蒸镀一层金属层, 另外, 氧化铝基片价格偏高, 形状大小不好随意控制, 不适于实用化需求. 本工作采用电泳技术直接在金属基底上制备 MgB_2 超导厚膜, 膜的大小、形状、厚度可随意控制, 也可同时进行双面沉积. 此工艺为 MgB_2 超导体的实用化提供了可能.

本文利用电泳技术首次在高熔点金属 Ta, Mo, W 上制备 MgB_2 超导厚膜, 厚膜中 MgB_2 晶粒连接紧

密, 呈随机取向生长. 超导转变温度分别为 36.5K (MgB_2/Ta), 34.8K (MgB_2/Mo) 和 33.4K (MgB_2/W). 磁测量表明三种基底上制备的 MgB_2 超导厚膜的临界电流密度在不同温度下随外加磁场的变化情况基本相同, 1T, 5K 时在 Mo 基底上制备的厚膜的临界电流密度达到了 $1.2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$, 已达到了实用要求.

2. 实验方法

实验采用自行设计的电泳设备, 选一容器用作电泳池, 采用高纯丙酮作为电泳液, 耐腐蚀的不锈钢板作为正负电极. 将充分研磨过的高纯硼粉 (99.999%) 按每升 400—600mg 的比例与丙酮 (99.99%) 混合, 然后加入 3—5mg 的碘, 经超声处理后配置成均匀的硼粉悬浮液.

基底可选用钽 (Ta), 钼 (Mo), 钨 (W), 铌 (Nb), 铁 (Fe), 不锈钢 (SS), 铜 (Cu), 银 (Ag) 等金属, 也可选用熔点高一些的合金材料. 本工作采用高熔点金属 Ta, Mo, W 作为基底, 将抛光后的厚为 0.2mm 的三种金属剪成所需的形状、大小, 经丙酮、酒精、去离子水清洗后固定在阳极上. 电极两端加 1000V 高压, 保持 10min, 金属基底两侧便沉积了一层褐色的硼

^{*} 国家重点基础研究专项经费 (批准号: 1999064604) 资助的课题.

膜.然后将硼膜置于钽管中,外缠镁带,再用钽包好放入真空石英管中,在 700—900℃下退火 1h.

MgB₂ 厚膜样品的表面截面形貌及晶体结构分别由扫描电子显微镜(SEM)和 x 射线衍射(XRD)确定.超导电性由标准四引线法进行测量,临界电流密度由磁测量获得.

3. 结果和讨论

沉积在 Ta ,Mo ,W 这三种高熔点基底上的 MgB₂ 厚膜的晶体结构和超导电性受退火温度的影响非常大.我们对 MgB₂/Mo 厚膜的性质随退火温度的变化做了详细的研究,实验发现:700℃时处理的样品 Mg 没有完全扩散至 B 膜中,大部分覆盖在 B 膜表面,样品的 R-T 曲线呈完全金属态;760℃时处理的样品

Mg 虽然已扩散到 B 膜中,但没有形成 MgB₂ 超导相,样品的 R-T 曲线呈半导体性质;820℃时处理的样品已形成 MgB₂ 超导相,但反应不充分,样品的 R-T 曲线呈现弱半导体型超导转变;900℃时处理的样品中的 MgB₂ 的结构形貌都很好, R-T 曲线呈金属型超导转变.下面着重讨论 900℃时制备的 MgB₂/Ta ,MgB₂/Mo ,MgB₂/W 厚膜的结构和超导电性.

电泳沉积的 B 膜经退火处理后颜色呈黑色,略带金属光泽.高分辨扫描电镜下三个样品的表面和截面形貌基本上一样.表面 SEM 照片显示厚膜中的 MgB₂ 晶粒呈随机生长,晶粒之间结合比较紧密,晶粒形状不规则,粒度小于 1μm.截面图中膜和基底界面清晰,观测不到反应层或扩散层(参见图 1 中 MgB₂/Mo 厚膜的表面和截面 SEM 照片).

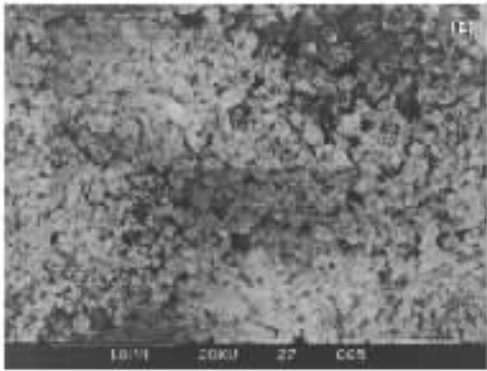


图 1 MgB₂/Mo 厚膜的(a)表面和(b)截面电镜照片

图 2 是 900℃ 时制备的 MgB₂/Ta ,MgB₂/Mo ,MgB₂/W 厚膜的 XRD 谱图.除了很强的基底衍射峰

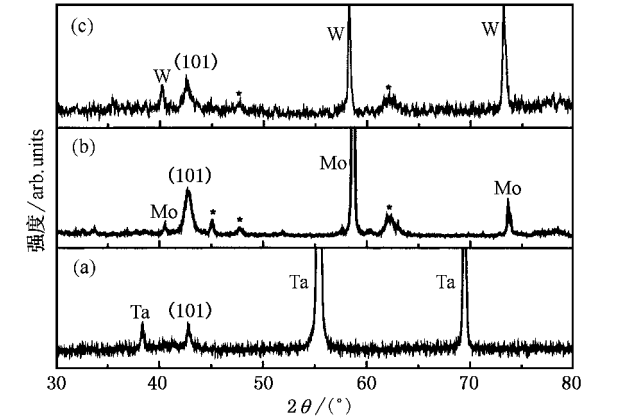


图 2 (a)MgB₂/Ta (b)MgB₂/Mo (c)MgB₂/W 厚膜的 x 射线衍射谱图(“ * ”表示 MoB₄ ,MgO 等杂相)

外,在三个样品的 XRD 图中都可以观测到 MgB₂ (101)的强衍射峰.在 Mo ,W 基底上制备的 MgB₂ 厚膜中还含有一些因在高温退火过程中基底和膜层的互扩散及表面氧化而生成的 MoB₄ ,MgO 等杂相.

图 3 对应地给出了上述三个样品的超导转变温度测试结果.MgB₂/Ta ,MgB₂/Mo ,MgB₂/W 厚膜的超导起始转变温度分别为 36.5K ,34.8K ,33.4K ,相应的超导转变宽度为 0.3K ,1.5K 和 2.0K .Mo ,W 基底上的 MgB₂ 厚膜的超导转变宽度较大是因为膜里含有少量的杂相引起的.

在超导量子干涉仪上分别测试了三个样品的磁滞回线,然后由 Bean 公式得到了不同温度下厚膜的临界电流密度随外场的变化情况.计算结果显示三种金属基底上沉积的 MgB₂ 厚膜的临界电流密度在不同温度下随外磁场的变化情况基本相同.图 4 是 MgB₂/Mo 厚膜的临界电流密度 J_c 在 5K ,15K ,25K ,

30K 时随外磁场的分布曲线,磁场方向垂直与样品表面.当外加磁场达到 1T 时,样品在 5K 时的 J_c 为 $1.2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$,即使在温度达到 25K 时 J_c 仍然可维持在 10^4 A/cm^2 ,已经达到了实用标准.我们认为可以通过优化实验条件及技术进一步提高 J_c ,如采用纳米 B 粉配置电泳液,优化退火过程以尽量减少因基底和膜的热胀系数的不同而引起的薄膜表面裂纹,增加 Mg 压使 Mg 在厚膜中的扩散反应更加充分均匀等.

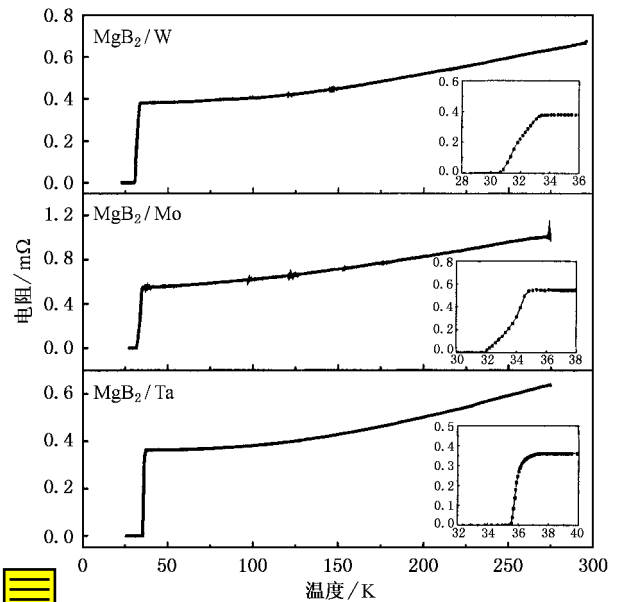


图3 MgB_2/Ta 、 MgB_2/Mo 、 MgB_2/W 厚膜的 $R-T$ 曲线(图中小图为超导转变温度附近的 $R-T$ 曲线的放大图)

高熔点金属 Ta、Mo、W 虽然和膜层没有或很少有反应,但其柔韧性很差,在应用上受到某些限制.为此,我们又尝试了在不锈钢、铁、铜、银上制备 MgB_2 厚膜.目前在不锈钢和铁上得到了较好的结

果.铜、银因和膜层反应强烈,得到的 MgB_2 厚膜的超导转变温度较低,此工作正在进一步的优化当中.

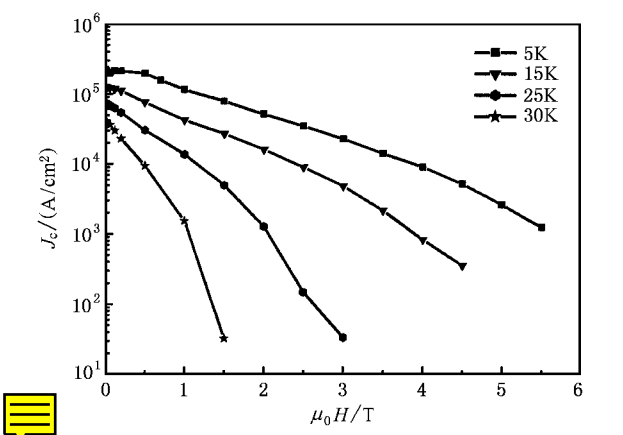


图4 MgB_2/Mo 厚膜的临界电流密度 J_c 随外磁场的分布曲线

4. 结 论

利用电泳技术在金属基底上制备出了厚度、形状、大小可随意控制的 MgB_2 超导厚膜.采用扫描电子显微术、x 射线衍射、电阻测量和磁测量技术研究了高熔点金属 Ta、Mo、W 上制备的 MgB_2 厚膜的表面截面形貌、晶体结构和超导电性.结果表明,基底和膜层之间几乎没有反应,其界面清晰可见;厚膜中 MgB_2 晶粒结合紧密,呈随机取向生长,晶粒粒度小于 $1\mu\text{m}$; MgB_2/Ta 、 MgB_2/Mo 、 MgB_2/W 的超导转变温度分别为 36.5K、34.8K、33.4K;三种金属上制备的 MgB_2 厚膜的临界电流密度在不同温度下随外场的变化情况基本相同, MgB_2/Mo 样品的 J_c 在 5K、1T 时达到了 $1.2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$.本工艺为 MgB_2 厚膜及带材线材的制备提供了一种新的可行的方法.

[1] Jun Nagamatsu *et al* 2001 *Nature* **410** 63

[2] Jin S *et al* 2001 *Nature* **411** 563

[3] Bugoslavsky Y *et al* 2001 *Nature* **411** 561

[4] Wang S F *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 170(in Chinese) 王淑芳等 2002 物理学报 **51** 170]

[5] Zhang S Y *et al* 2001 *Chinese Physics* **10** 335

[6] Zhao Z W *et al* 2001 *Chinese Physics* **10** 340

[7] Li S C *et al* 2001 *Chinese Physics* **10** 338

[8] He L H *et al* 2001 *Chinese Physics* **10** 343

[9] Zhu Y B *et al* 2002 *Physics C* **371** 7

MgB₂ thick films grown on metal substrates using the electrophoresis technique^{*}

Wang Shu-Fang Zhu Ya-Bin Zhang Qing Liu Zhen Zhou Yue-Liang

Chen Zheng-Hao Lü Hui-Bin Yang Guo-Zhen

(*Laboratory of Optical Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*)

(Received 8 November 2002 ; revised manuscript received 19 November 2002)

Abstract

MgB₂ thick films were grown on metal substrates Ta , Mo and W using the electrophoresis technique . The scanning electron microscopy and x-ray diffraction show that the grains in the MgB₂ thick films are in random orientation with their size below 1 μ m . The onset temperatures of superconducting transition of MgB₂/Ta , MgB₂/Mo , MgB₂/W are observed at 36.5 , 34.8 and 33.4K , with the transition widths of 0.3 , 1.5 and 2.0K , respectively . The critical current density of the MgB₂/Mo thick film at 5 K and 1T is more than 10⁵ A/cm² . This new method provides a great potential for MgB₂ in practical applications .

Keywords : MgB₂ thick films , electrophoresis , metal substrates

PACC : 7400 , 7475 , 7460J , 8120

^{*} Project supported by the State Key Program for Basic Research of China (Grant No. 1999064604) .