

纳米 C 和 SiC 掺杂对 MgB₂ 带材超导性能的影响^{*}

张现平¹⁾ 马衍伟^{1)†} 高召顺¹⁾ 禹争光¹⁾ K. Watanabe²⁾ 闻海虎³⁾

1) 中国科学院电工研究所应用超导实验室, 北京 100080)

2) 日本东北大学金属材料研究所, 仙台 980-8577, 日本)

3) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2006 年 3 月 1 日收到, 2006 年 3 月 28 日收到修改稿)

采用 X 射线衍射仪、扫描电镜、超导量子干涉仪等仪器对纳米 C 和 SiC 掺杂的 MgB₂ 带材进行了表征, 并采用标准四引线法对样品的临界电流进行了测试. 实验表明, C 和 SiC 掺杂在提高 MgB₂ 带材高场下的临界电流密度方面具有显著效果. 在温度为 4.2 K、磁场大于 9 T 条件下, C 和 SiC 掺杂样品的临界电流密度与未掺杂样品相比均提高一个数量级以上. 掺杂样品高磁场下良好的临界电流性能主要归因于 C 对 B 的替代所产生的晶格畸变、位错等缺陷和局部成分变化而导致的有效晶内钉扎作用. 实验结果表明, SiC 掺杂的 MgB₂ 带材之所以具有非常好的高场电流特性和 C 掺杂的样品一样, C 对 B 的替代起到十分关键的作用.

关键词: MgB₂ 带材, C 掺杂, SiC 掺杂, 临界电流性能

PACC: 7400, 7430, 7470

1. 引言

2001 年日本 Nagamatsu 等人^[1]发现了迄今为止临界温度最高的金属化合物超导体——二硼化镁 (MgB₂), 其超导转变温度达 39 K. 它较高的转变温度、较大的相干长度、较高的上临界场、晶界不存在弱连接等优点引起了全世界科研人员极大的关注. MgB₂ 超导体与合金类超导体一样没有明显的各向异性, 使之在输电应用中可以避免各向异性造成损耗, 其正常态电阻率特别低, 这对超导应用中的稳定性要求特别有利. 另外, MgB₂ 超导体的化学组成和晶格结构简单, 用来合成 MgB₂ 的原料镁和硼价格低廉, 而且远比陶瓷性氧化物高温超导体容易加工成形. 总之, MgB₂ 超导体具有许多优越的特性, 在超导电力、电子器件、国防以及医疗仪器(特别是核磁成像磁体)等方面具有广泛的应用前景^[2]. MgB₂ 材料的磁通特性^[3]以及线材^[4]和厚膜^[5, 6]样品的制备工艺都得到了广泛的研究. 但在一定的磁场中, MgB₂ 超导体的临界电流密度随着磁场强度的增加而急剧减小^[7], 这主要归因于在 MgB₂ 超导体中缺乏

有效的钉扎中心. 这影响了 MgB₂ 超导体在高温 (> 20 K) 高场 (> 4T) 下的实际应用^[8]. 因此提高 MgB₂ 超导体的磁通钉扎能力是实现 MgB₂ 实用化必须解决的一个问题.

国际上很多研究小组开展了提高 MgB₂ 超导体的磁通钉扎能力的研究^[9-12]. 目前的研究结果表明, 纳米粒子掺杂具有较大的潜在开发价值. MgB₂ 材料的相干长度较大, 尺寸小于或接近 MgB₂ 相干长度的颗粒可以作为磁通钉扎中心, 所以掺杂的纳米粒子本身或者纳米粒子与 MgB₂ 的反应产物有可能作为有效的钉扎中心来提高 MgB₂ 的磁通钉扎能力. 而且化学掺杂与其他用来提高 MgB₂ 磁通钉扎能力的方法相比具有方便、均匀、快速等特点, 因而成为国内外学者研究的热点.

在众多用来对 MgB₂ 进行掺杂的物质中, C^[13]和 SiC^[14, 15]纳米粒子对于 MgB₂ 磁通钉扎能力的提高效果最为明显. 两者对 MgB₂ 超导材料各种结构性能的影响也有很多相似的地方. 本文通过制备 C 和 SiC 掺杂的 MgB₂ 带材, 从结构、形貌、电磁性能等多个方面研究了这两种掺杂对 MgB₂ 带材产生的影响, 并从磁通钉扎产生机理方面对 C 和 SiC 的掺杂

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50472063, 50377040)和国家“973”项目(批准号 2006CB601004)资助的课题.

[†] E-mail: ywma@mail.iee.ac.cn

效果进行了对比.

2. 实验方法

铁基 MgB_2 带材是采用原位粉末装管法制备的. 实验原料采用 Mg 粉(325 目, 99.8%), B 粉(99.99%) 以及 α (20—30 nm, 98%) SiC (10—30 nm, 98%) 纳米粉. 按 $Mg:B:\alpha$ (α 为 C 或 SiC) = 1:2: y ($y = 0, 0.025, 0.05$ 或 0.10) 的摩尔比准确称量粉末, 在空气中将粉末混合均匀, 随后装入外径为 8 mm、内径为 5 mm 的铁管. 铁管两端密封后, 连续经过旋锻、拉拔、轧制, 得到截面为 $3.2 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的带材. 将得到的带材截成长度约 40 mm 的短样置于石英管式炉中, 先抽真空, 然后充氩气, 在 650°C 烧结 1 h 后随炉子冷却至室温.

采用 X 射线衍射仪 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (SEM)、超导量子干涉仪 (SQUID) 等仪器对样品分别进行成分分析、断口形貌观察以及超导转变温度 (T_c) 测量. 在 4.2 K, 采用标准四引线法测量 MgB_2 超导带材在不同磁场下的临界电流 I_c , 失超判据为 $1 \mu\text{V}/\text{cm}$.

3. 结果和讨论

未掺杂的以及 C 和 SiC 掺杂 (掺杂量均为 5%) 的 MgB_2 带材的 X 射线衍射谱如图 1 所示. 可以看出, 三种样品中的主要组成相均为 MgB_2 . C 和 SiC 掺杂样品的 XRD 图上也没有出现对应于掺杂物质的衍射峰. 这表明在 650°C 热处理后的掺杂样品中 C 和 SiC 大部分已经和 MgB_2 发生了反应.

在 XRD 图上没有观察到文献中^[13, 14]提到的 Mg_2Si 、 Mg_2C_3 、 BC 等反应产物, 这可能是由于测量方

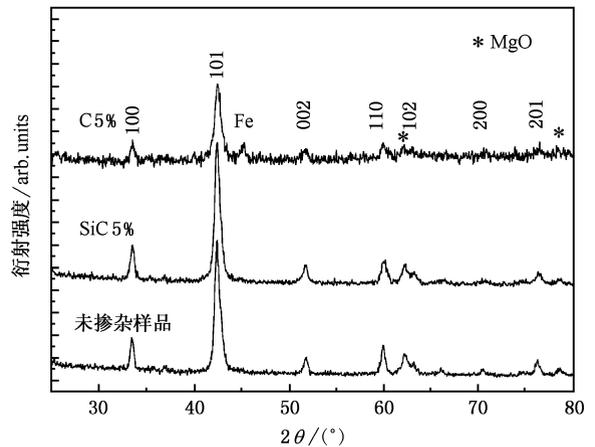


图 1 未掺杂样品以及掺杂量为 5% 的 C 和 SiC 掺杂样品的 XRD 谱

法导致的. 在本次测量中, XRD 分析采用的是快速扫描方式, 一些小的衍射峰不能被清楚地显示出来. 但是从样品的 XRD 图上可以发现, 掺杂样品的 (110) 衍射峰的半高宽比未掺杂样品 (110) 衍射峰的半高宽都有所增大, 表明样品的结晶性降低^[16]. 三种样品中均含有少量的 MgO , 推测原因为采用的原料粉 (Mg 粉和 B 粉) 中存在部分氧化物, 以及装管过程中会带入部分氧. 在 C 掺杂的 XRD 图上出现了 Fe 的衍射峰, 这是由于测试用的样品中含有少量包装材料 (Fe).

图 2 是未掺杂样品以及掺杂量为 5% 的 C 和 SiC 掺杂样品的 SEM 图. 由图 2(a) 可以看出, 未掺杂样品中的晶粒是分散的, 而且存在大量的空洞. 这些空洞的存在将会减少无阻电流的通道, 从而降低临界传输电流. 与此相反, C 和 SiC 掺杂的样品 (见图 2(b) 和图 2(c)) 则显得十分致密, 粒径与未掺杂样品相比也比较均匀, 而且晶粒之间存在熔融层, 表明 MgB_2 粒子之间有较好的连接性^[17]. C 和 SiC 掺杂样品具有的这些特点对于 MgB_2 超导体获得较

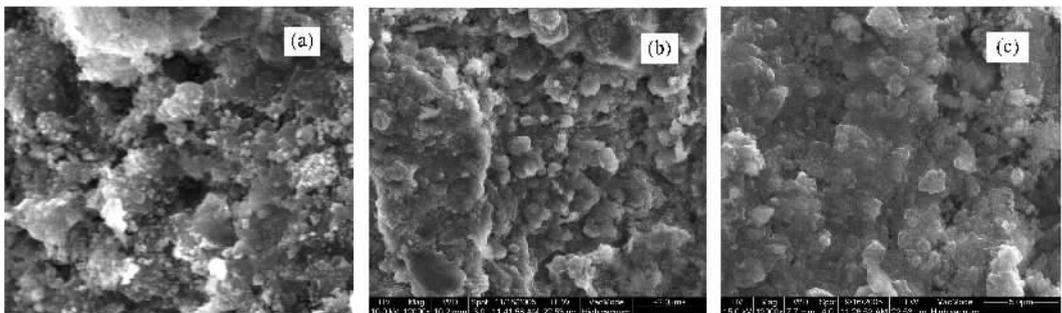


图 2 未掺杂样品 (a) 以及 5% C (b) 和 5% SiC (c) 掺杂样品的 SEM 照片

高的临界电流密度是十分必要的。

由图 3 可以看出, C 和 SiC 掺杂均降低了 MgB₂ 的 $T_{c(onset)}$, 但两者对 T_c 的影响都比较小. 未掺杂样品的起始转变温度为 36.3 K, 转变宽度大约在 4.5 K 左右. 与之相比, C 掺杂样品的 T_c 稍低一点, 起始转变温度在 35 K 左右, 而 SiC 掺杂样品起始转变温度为 34.1 K, 转变宽度为 5.5 K. 与 C 掺杂相比, SiC 掺杂的样品具有较大的 T_c 转变宽度, 这可能是由于 SiC 掺杂在样品中引入了更多的杂质造成的.

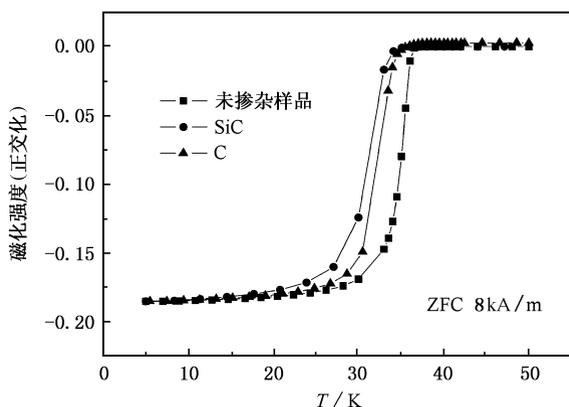


图 3 未掺杂样品以及掺杂量为 5% 的 C 和 5% 的 SiC 掺杂样品的 T_c 曲线

经过掺杂后, 样品的 T_c 小幅度下降, 这表明在 C 和 SiC 掺杂的样品中均发生了 C 对 B 的替代, 因为 Si 是不能进入 MgB₂ 晶格的^[14], 而 T_c 的降低程度可以表征 C 对 B 替代量的多少^[18]. 从这个方面讲, 在 SiC 掺杂的样品中发生了比 C 掺杂的样品中更大程度的 C 对 B 的替代. 这与 C 元素在这两种掺杂物质中存在的形态有关: 在用 C 纳米粒子直接掺杂时, C 元素以原子状态存在, 与其他物质发生反应需要的能量较多; 而用 SiC 纳米粒子进行掺杂时, C 元素以离子方式存在, 发生反应所需要的能量较少.

实验表明, 经过 C 和 SiC 掺杂的 MgB₂ 带材在磁场下的临界电流性能大大提高, 如图 4 所示. 对于 SiC 掺杂的样品, 在 4.2 K, 10 T 条件下, 临界电流达到了 9024 A/cm², 是未掺杂样品的 32 倍多. 对于 C 掺杂的样品, 在同样条件下, 临界电流密度达到了 7439 A/cm², 是未掺杂样品的 26 倍多. 两种掺杂物质掺杂量对 MgB₂ 带材的临界电流磁场依赖性的影响表现出相似性, 例如在低场下两者 2.5% 掺杂的样品的电流密度最高, 而 10% 掺杂的样品则表现了最好的高场性能. 令人惊奇的是, 虽然在 2.5%、5%

两个掺杂比例 SiC 掺杂样品的临界电流都要高于 C 掺杂的样品, 在 10% 掺杂比例, C 掺杂样品的临界电流密度却稍高于 SiC 掺杂的样品. 这可能是由于在 10% SiC 掺杂的样品中有大量的杂质, 这些杂质的存在降低了 MgB₂ 中超导部分的比例, 减少了无阻电流的通道, 从而降低了高水平掺杂样品的电流密度.

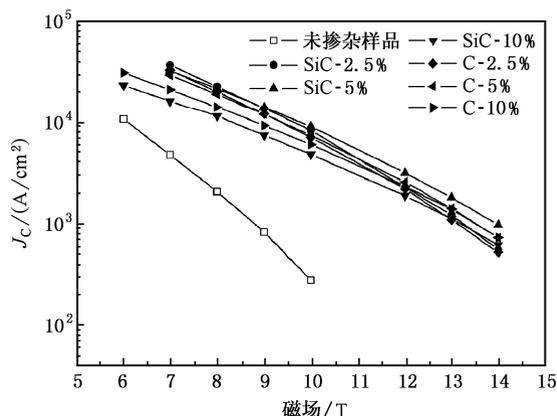


图 4 未掺杂样品以及 SiC 和 C 掺杂样品的 J_c -B 曲线

实验^[14]已经证明, 在 SiC 掺杂的样品中, Si 不能进入 MgB₂ 晶格, 替代主要发生在 C 和 B 之间. C 对 B 的替代会在超导晶粒内产生晶格畸变、位错等缺陷, 还会引起材料局部成分的变化. 这些晶格缺陷或局部成分的改变起着有效晶内钉扎作用, 这在 C 和 SiC 掺杂的样品中对于提高 MgB₂ 带材的磁场电流性能方面都起到重要作用. 但 C 和 SiC 掺杂对 MgB₂ 超导性能的影响还是有一定差别的, 在进一步提高 MgB₂ 的磁场电流性能方面 C 掺杂具有更大的优势.

SiC 掺杂对 MgB₂ 的结构产生两种影响, 一是发生 C 对 B 的替代, 二是在材料中引入杂质如 SiC、反应生成的 Mg₂Si 等. C 对 B 的替代会小幅度降低 MgB₂ 的转变温度, 对 MgB₂ 磁通钉扎能力的提高效果却十分明显. 但在材料中引入的杂质, 作为非超导相, 会对 MgB₂ 的电流性能同时产生正负两方面的影响: 一方面, 粒径小于 MgB₂ 相干长度的颗粒可以作为有效的钉扎中心, 降低 MgB₂ 的电流对磁场的依赖性; 另一方面, 杂质的存在会减少无阻电流的通道, 降低 MgB₂ 的临界电流密度. 这可能是 SiC 低掺杂水平(2.5%)的 MgB₂ 带材在低场下电流密度较高但具有较强的磁场依赖性, 而高掺杂水平(10%)的 MgB₂ 带材在低场下电流密度较低却具有较弱的

磁场依赖性(见图4)的主要原因.对不同温度下处理的 MgB_2 研究^[19]发现,高温下处理的 SiC 掺杂的 MgB_2 线材性能与低温处理相比具有较低的电流性能同时却具有较高的上临界场,这也被认为与生成较多的杂质有关.

虽然在 C 掺杂样品中同样存在引入杂质的问题,但由于 C 原子的化学惰性而生成杂质较少;另一方面,随掺杂量或热处理温度的增加,C 对 B 的替代量将随之增加,这会进一步减弱 MgB_2 电流对磁场的依赖性.我们的实验结果^[13]表明,750℃处理的 C 掺杂 MgB_2 带材与 650℃处理的样品相比具有更高的临界电流密度.这与高温处理后 C 对 B 的替代量进一步增加有关,Senkowicz 等人^[20]在 900℃处理的 C 掺杂 MgB_2 块材样品中得到了高达 32 T 的上临界场.综上所述,C 掺杂比 SiC 掺杂具有更多的优点,因此,关于 C 掺杂的研究对于进一步提高 MgB_2 超导体的性能,最终达到实用化的要求具有重要意义.

4. 结 论

通过原位粉末装管法制备了铁基 MgB_2 带材. SiC 和 C 掺杂的样品都显示了较高的磁场电流特性.这主要归因于掺杂样品中具有较多的有效钉扎中心,以及掺杂对晶粒连接性的改善作用.掺杂引入的磁通钉扎中心主要来源于 C 对 B 位置的替代,这在两种掺杂物质样品中都起到十分重要的作用.另一方面,掺杂改善了晶粒连接性,减少了 MgB_2 材料中的空洞.与 SiC 掺杂相比,C 掺杂具有更多的优点,是最有希望实用化的提高 MgB_2 超导体高场电流性能的途径.

作者感谢焦玉磊,肖玲,李晓航,肖立业,郭建栋等老师的讨论与帮助.感谢北京大学陈莉,王永忠,张炎,中科院物理所黄维文等老师在测试方面给予的帮助.

- [1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J 2001 *Nature* **410** 63
- [2] Wen H H 2003 *Physics* **32** 325 (in Chinese) [闻海虎 2003 物理 **32** 325]
- [3] Zhao Z W, Wen H H, Li S L, Ni Y M, Ren Z A, Che G C, Yang H M, Liu Z Y, Zhao Z X, 2001 *Chin. Phys.* **10** 340
- [4] Suo H L, Lezza P, Uglietti D, Beneduce C, Abacherli V, Flukiger R 2003 *Appl. Supercond. IEEE. Trans.* **13** 3265
- [5] Chen C P, Feng Q R, Gan Z Z, Xiong G C, Xu J, Liu Y F, Kong L W, Li L, Jia Z, Guo J P, Zhuang C G, Ding L L, Chen L P, Zhang K C 2005 *Chin. Sci. Bull.* **50** 719
- [6] Wang S F, Zhu Y B, Zhang Q, Liu Z, Zhou Y L, Chen Z H, Lü H B, Yang G Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **52** 1505 (in Chinese) [王淑芳,朱亚斌,张 芹,刘 震,周岳亮,陈正豪,吕惠宾,杨国栋 2005 物理学报 **52** 1505]
- [7] Jiang C H, Nakane T, Kumakura H 2005 *Supercond. Sci. Technol.* **18** 902
- [8] Serquis A, Civalè L, Coulter J Y, Hammon D L, Liao X Z, Zhu Y T, Peterson D E, Mueller F M, Nesterenko V F, Indrakanti S S 2004 *Supercond. Sci. Technol.* **17** L35
- [9] Ma Yanwei, Kumakura H, Matsumoto A, Togano K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1181
- Ma Yanwei, Kumakura H, Matsumoto A, Hatakeyama H, Togano K 2003 *Supercond. Sci. Technol.* **16** 852
- [10] Feng Y, Yan G, Zhao Y, Zhang P X, Mossange E, Sulpiced A, Zhou L 2005 *Physica C* **426** 1244
- [11] Scanlan R M, Malozemoff A P, Larbalestier D C 2004 *Proc. IEEE.* **92** 1639
- [12] Bugoslavsky Y, Cohen L F, Perkins G K, Polichetti M, Tate T J, Gwilliam R, Caplin A D 2001 *Nature (London)*. **410** 561
- [13] Ma Y W, Zhang X P, Nishijima G., Watanabe K, Awaji S, Bai X D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 72502
- [14] Dou S X, Braccini V, Soltanian S, Klie R, Zhu Y, Li S, Wang X L, Larbalestier D C 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 7549
- [15] Zhang X P, Ma Y W, Gao Z S, Yu Z G, Nishijima G, Watanabe K 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** 479
- [16] Li S, White T, Sun C Q, Fu Y Q, Plevett J, Lauren K 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 16415
- [17] Ma Y W, Zhang X P, Xu A X, Li X H, Xiao L Y, Nishijima G, Awaji S, Watanabe K, Jiao Y L, Xiao L, Bai X D, Wu K H, Wen H H 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** 13
- [18] Wilke R H T, Bud 'ko S L, Canfield P C, Finnemore D K, Suplinskas R J, Hannahs S T 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 217003
- [19] Soltanian S, Wang X L, Horvat J, Dou S X, Sumption M D, Bhatia M, Collings E W, Munroe P, Tomsic M 2005 *Supercond. Sci. Technol.* **18** 658
- [20] Senkowicz B J, Giенcke J E, Patnaik S, Eom C B, Hellstrom E E, Larbalestier D C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 202502

Effect of nanoscale C and SiC doping on the superconducting properties of MgB₂ tapes^{*}

Zhang Xian-Ping¹⁾ Ma Yan-Wei^{1)†} Gao Zhao-Shun¹⁾ Yu Zheng-Guang¹⁾ K. Watanabe²⁾ Wen Hai-Hu³⁾

¹⁾ Applied Superconductivity Laboratory, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

²⁾ Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

³⁾ Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 1 March 2006 ; revised manuscript received 28 March 2006)

Abstract

Nanoscale C and SiC doped MgB₂ tapes were prepared by the *in situ* powder-in-tube method. The samples were characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscope, superconducting quantum interference device magnetometer etc. Transport J_C and its magnetic field dependence were evaluated by a standard four-probe technique. It is found that J_C for all the C and SiC doped tapes was significantly enhanced in magnetic fields up to 14 T compared to the undoped ones. For the 5% C and SiC doped samples, at 4.2 K and 10 T, J_C increased by a factor of 32 and 26, respectively. The improvement of J_C -B properties in C and SiC doped MgB₂ tapes is attributed to good grain linkage and the introduction of effective flux pinning centers with the doping. Furthermore, our results clearly prove that the observed positive effects after mixing with SiC are nothing else than the result of the decomposition of this compound and substitution of carbon for B in MgB₂.

Keywords : MgB₂ tapes, C doping, SiC doping, critical current properties

PACC : 7400, 7430, 7470

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50472063 and 50377040) and the National " 973 " Program (Grant No. 2006CB601004).

[†] E-mail : ywma@mail.iee.ac.cn