

# 脉冲磁场处理对碳纳米管掺杂 $MgB_2$ 线材临界 电流密度的影响<sup>\*</sup>

陈荣华<sup>1)</sup> 朱明原<sup>1)</sup> 李 瑛<sup>1)†</sup> 李文献<sup>1)</sup> 金红明<sup>1)</sup> 窦士学<sup>2)</sup>

1) (上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

2) (伍伦贡大学电子材料与超导研究所, 伍伦贡 2522, 澳大利亚)

(2006 年 1 月 19 日收到, 2006 年 3 月 23 日收到修改稿)

对碳纳米管 (CNT) 掺杂  $MgB_2$  超导体磁场处理后的行为进行了研究. 结果表明, CNT 掺杂  $MgB_2$  超导体经 5T 脉冲磁场处理后临界电流密度  $J_c(H)$  在低磁场下提高了 2—3 倍, 高场下提高一个数量级以上. 扫描电镜结果显示 CNT 沿着处理磁场方向规则排列并且成为  $MgB_2$  基体的形核中心和高效的磁通钉扎中心.

关键词:  $MgB_2$ , 碳纳米管, 脉冲磁场处理

PACC: 7400, 7460M, 7470N, 6130G

## 1. 引 言

$MgB_2$  超导体 ( $T_c = 39K$ ) 的发现引起了国际超导界的广泛关注<sup>[1-5]</sup>. 由于多晶  $MgB_2$  中不存在高温超导 (HTS) 的晶界弱连接的问题, 因此有着广阔的应用前景<sup>[2, 4-8]</sup>. 目前关于化学掺杂成功用于提高临界电流密度 ( $J_c$ ) 和上临界场 ( $H_{c2}$ ) 的报道已有很多, 研究发现<sup>[9-11]</sup> 用 C 替代 B 可以提高  $MgB_2$  的上临界场. 纳米 SiC 的掺杂使  $MgB_2$  得到高的临界电流密度 ( $J_c$ ) 和上临界场 ( $H_{c2}(0) = 37T$ ), 并且对于块状和线状的  $MgB_2$  超导体同样能保持这样的结果<sup>[12, 13]</sup>. 为了进一步提高  $MgB_2$  的超导性能, 我们尝试了一种制作多晶  $MgB_2$  的新工艺, 即借鉴磁场对组织结构、相的转变等作用<sup>[14, 15]</sup>, 以及磁场处理成功使 HTS 形成织构<sup>[16-19]</sup> 而提高  $J_c$  的方法, 采用脉冲磁场对  $MgB_2$  系超导材料进行处理, 以期使材料性能得到提高. 磁场处理为各种对磁场作用有响应的掺杂剂的取向提供了动力. 因为碳纳米管 (CNT) 所表现出的各种磁性反映了磁场方向、处理温度、螺旋性以及纳米管直径和长度的依赖, 因而可以巧妙地处理这些参数从而得到提高  $J_c$  的最佳方法.

本文是在原位粉末套管 (PIT) 技术制备 CNT 掺杂  $MgB_2$  线材基础上将磁场处理应用于烧结过程, 考察其超导性能, 并通过微结构等分析探索磁场作用机理.  $MgB_2$  成形的原位反应技术中是一个快速过程, 因此这种磁场处理的方法可容易地用于规模化生产中.

## 2. 实 验

实验采用纯度均为 99% 的 Mg 粉和非晶 B 粉, 按 Mg:B = 1:2 的化学计量比进行配料, 加入 10wt% 的 CNT (外径 20nm, 长度 0.5—2 $\mu$ m) 后在有氩气保护的手套箱中用玛瑙研钵充分研磨. 研磨后的粉末装入外直径为 10mm, 壁厚为 1mm, 长度为 10cm, 一端密封的纯铁管中, 装料完毕封闭另一端后拉成直径 1.4mm、长度为 2m 的线, 截取其中长度为 2cm 的几段作为样品在管式炉中烧结, 在 800 $^{\circ}$ C 保温 30min, 同时沿着样品的轴向施加 5T 脉冲磁场, 最后炉冷到室温. 整个烧结过程都在高纯氩气气氛中进行. 实验装置如图 1 所示, 磁体的直径为 80mm, 长度为 12mm, 样品置于其中. 该磁场的频率为 0.05Hz, 脉冲宽度为 20ms, 前锋面为 5ms. 在不加磁场的情况下重复上面的烧结过程得到参照样品与加磁场的

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号 50471100) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: liying62@yahoo.com

样品进行比较。

使用直流超导量子干涉仪(DC-SQUID)在不同温度下对样品的超导性能进行了测试. 通过测量样品的抗磁性转变点得到超导临界温度  $T_c$ ; 不同温度下的临界电流密度  $J_c$  是在测量样品的磁化强度  $M$  的基础上, 应用 Bean 模型计算出来的. 计算公式为  $J_c = 10K(M^+ - M^-)/d$ , 其中  $K = 12w/(3w - d)$ ,  $M^+$  和  $M^-$  分别是  $M-H$  磁滞回线的上分支值和下分支值,  $w$  为样品的长度,  $d$  为样品的厚度. 用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微结构.

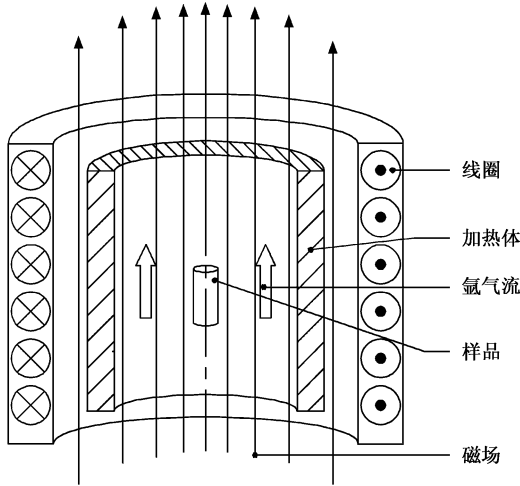


图1 实验装置示意图

### 3. 结果与讨论

图2所示分别为5T磁场、0T磁场处理后测得的纯  $MgB_2$  超导体的临界电流密度随磁场的变化关系. 测量磁场  $H$  垂直于处理场  $H_a$ . 从图中可以看出, 与无磁场处理后的样品相比, 5T脉冲磁场处理后样品的  $J_c$  在低磁场区域有所提高, 而在高磁场区域下降的速度略快于无磁场处理的样品, 但从整体来看区别并不大. 测量磁场  $H$  平行于处理场  $H_a$  的测量也同样得到类似结果. 此结果表明磁场处理对无掺杂  $MgB_2$  超导材料基本没有影响. 一般认为, 磁场中的晶体取向需要有两个条件<sup>[20]</sup>: 处理过程中存在液相以及晶粒具有一定的尺寸, 从而具有的各向异性性能大于热无序化效应; 磁各向异性能与每个晶粒的体积和顺磁磁化率成比例. 由 Reich 等人研究了标准态的  $MgB_2$  磁学性能<sup>[21]</sup>, 他们发现了 B 中的电子反磁性行为, 所以  $MgB_2$  和  $MgB_4$  的反磁性都是

由 B 原子引起的. 室温下  $MgB_2$  磁化率很小, 并随温度的增加而减小<sup>[22]</sup>, 可以预知在烧结处理时磁化率变得更小. 而且  $MgB_2$  晶粒的尺寸很小(约 100nm—500nm), 这可能是造成在磁场处理下  $MgB_2$  样品中不能出现晶粒取向的一个原因.

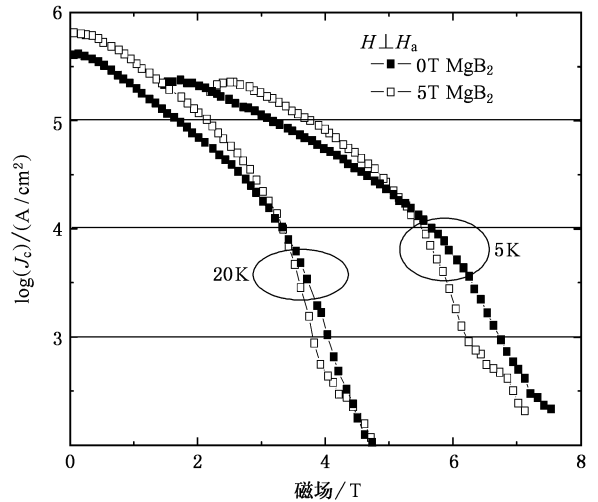


图2 无掺杂  $MgB_2$  样品的  $J_c(H)$  随磁场变化的关系曲线( $H_a$  为处理磁场,  $H$  为测量磁场)

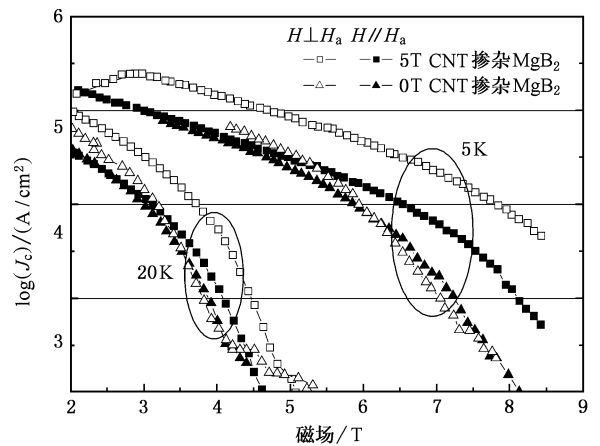


图3 CNT 掺杂  $MgB_2$  样品的  $J_c(H)$  随磁场变化的关系曲线( $H_a$  为处理磁场,  $H$  为测量磁场)

通过对 CNT 掺杂的  $MgB_2$  样品的磁化率测量, 发现在 5T 脉冲磁场中烧结样品的超导临界温度  $T_c$  为 36.1K, 略高于无磁场处理、CNT 掺杂样品的临界温度 35.7K. 由于烧结过程中 CNT 上的碳原子会有部分溶入到  $MgB_2$  晶格中,  $MgB_2$  的内禀性能被破坏, 导致它们的临界温度都低于纯  $MgB_2$  的临界温度<sup>[1]</sup>.

图3所示为 CNT 掺杂  $MgB_2$  样品分别经过 0T,

5T 脉冲磁场处理的  $J_c(H)$  曲线. 在测量磁场  $H$  平行或垂直于轴向( 烧结时脉冲磁场  $H_a$  )方向, 无磁场处理的样品得到的  $J_c$  基本相同. 而 5T 脉冲磁场  $H_a$  处理后的样品与 0T 磁场处理样品相比, 有两个显著的特征: 一是在 5K 下、低测量磁场时,  $J_c$  提高 2—3 倍, 而在高达 8T 测量磁场下  $J_c$  甚至提高了一个数量级以上; 二是在测量磁场  $H$  与处理磁场  $H_a$  有关的两个方向上, CNT 掺杂  $MgB_2$  样品的  $J_c$  都得到提高, 尤其是  $J_c(H \perp H_a)$  比  $J_c(H // H_a)$  提高的更明显, 如图 4 所示  $J_c(H \perp H_a)/J_c(H // H_a)$  的比值随着外加磁场的增加而迅速提高, 说明磁场作用使得  $MgB_2$  超导体的  $J_c(H)$  各向异性提高, 并且在垂直处理磁场方向磁通钉扎能力更强. Rango<sup>[16]</sup> 等人对各向异性进行了计算:  $\Delta E = \mu_0 V H_a^2 \Delta\chi / 2$ , 其中  $\mu_0$  为自由空间磁导率,  $H_a$  为处理场,  $V$  为晶粒体积, 而  $\Delta\chi = \chi_{//c} - \chi_{\perp c}$ , 由文献 [23] 知 CNT 的  $\Delta\chi = 4.1 \times 10^{-7} m^3 kg^{-1}$ , 因而通过计算得到 5T 磁场下 CNT 的磁各向异性  $\Delta E$  约为  $10^3 kT$ , 说明磁场会使 CNT 产生取向.  $J_c(H)$  的各向异性的提高可以归结为沿着处理磁场方向 CNT 的取向, 提高了电流通路的有效横截面积, 有取向的 CNT 也将比无序的 CNT 提供更有效的磁通钉扎.

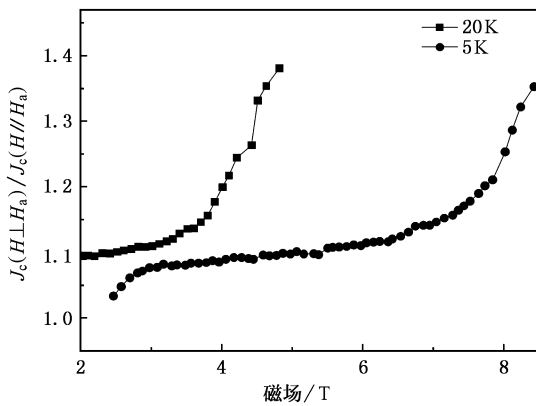


图 4 CNT 掺杂的  $MgB_2$  样品  $J_c(H \perp H_a)/J_c(H // H_a)$  随磁场的变化关系 ( $H_a$  为处理磁场,  $H$  为测量磁场)

为了解释  $J_c(H)$  显著提高的机理, 进一步对磁场处理 CNT 掺杂的  $MgB_2$  超导体的微观结构进行了观察. 图 5 所示的分别为不经磁场处理和沿着导线轴向的 5T 脉冲磁场中处理的 CNT 掺杂  $MgB_2$  样品的扫描电镜图像. 无磁场处理的 CNT 掺杂样品( 图 5(a) )的颗粒沿着导线轴向有所延长, 这可能是

在少量的 CNT 在机械拉伸过程定向排列导致的, 此拉伸过程将会导致烧结过程中镁熔体沿着垂直方向流动. 对于在 5T 磁场中处理的样品, 可以清楚地看到沿着导线轴的织构结构( 图 5(b) ), 样品内微孔沿着处理磁场方向明显地延长( 如图内箭头方向 ).

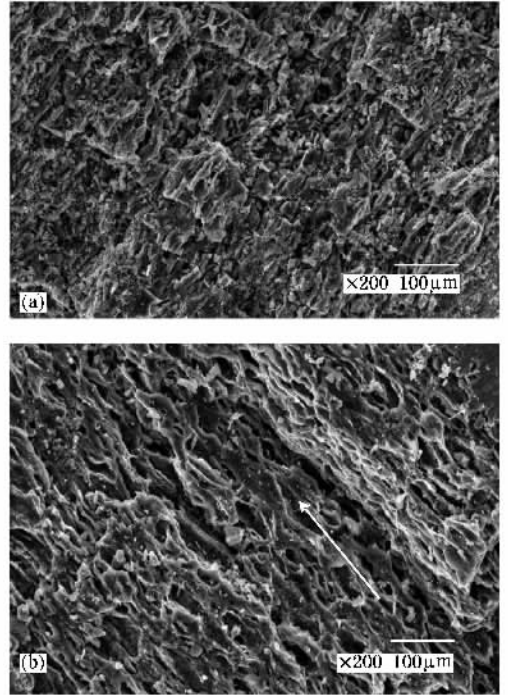


图 5 CNT 掺杂  $MgB_2$  样品的 SEM 形貌图 ( a ) 无磁场处理 ( b ) 5T 脉冲磁场处理

为了考察 CNT 在磁场下的取向, 对 5T 磁场下处理的 CNT 掺杂  $MgB_2$  微结构进行了观察. 如图 6

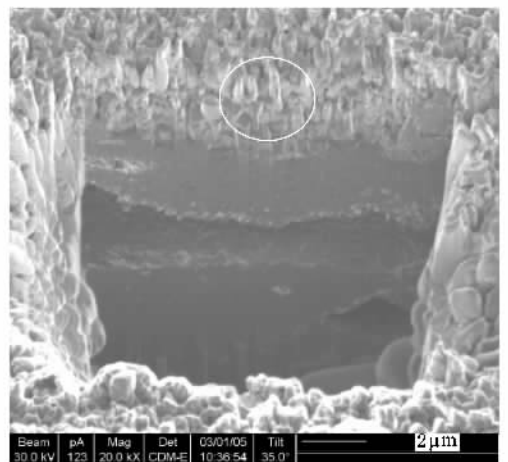


图 6 沿着导线轴向进行 5T 脉冲磁场中处理的 CNT 掺杂  $MgB_2$  样品的 SEM 形貌

所示的是沿着导线轴向的 5T 脉冲磁场中处理的 CNT 掺杂 MgB<sub>2</sub> 样品的扫描电镜高倍显微图像。从图上可以看出 MgB<sub>2</sub> 附着于规则排列的 CNT 生长并形成结构致密的基体,由于有 CNT 作为形核中心,这种基体的晶粒连接紧密,提高了超导电流通路的有效横截面积,并且分布其中的 CNT 成为高效的钉扎中心。

CNT 掺杂 MgB<sub>2</sub> 的织构源于 CNT 的各向异性磁化率<sup>[23]</sup>,它导致了磁场中 CNT 的定向排列。Lu<sup>[22]</sup>指出了 CNT 在磁场中的一些新奇的磁性,包括磁场引起的所有纯 CNT 的金属—绝缘转变,大的弱磁场磁化系数和磁化系数随着温度的增加而减小的现象。Ramirez 等<sup>[24]</sup>发现就每一份碳而言,对于平行和垂直于轴向的外加磁场,CNT 具有比任何形式的 C 元素

都有较大的取向磁化系数,Choi 等<sup>[25]</sup>报道了通过 CNT 的磁场排列,CNT-聚合物复合材料的热电性有所提高。在脉冲磁场处理 CNT 掺杂 MgB<sub>2</sub> 线材的过程中,CNT 定向排列提高了临界电流密度  $J_c$  并使其表现出高的各向异性。

## 4. 结 论

尝试将磁场处理工艺应用于 MgB<sub>2</sub> 超导体的制备并取得了高  $J_c$  的超导线材。纯 MgB<sub>2</sub> 由于缺乏磁场响应中心而没有表现出超导性能的提高,CNT 掺杂样品在磁场中处理后得到  $J_c(H)$  在低磁场下提高 2—3 倍、高场下提高超过一个数量级的显著效果,并由于 CNT 的取向而产生了明显的各向异性。

- [ 1 ] Nagamatsu J 2001 *Nature* **410** 63
- [ 2 ] Larbalestier D C , Cooley L D , Rikel M O *et al* 2001 *Nature* **410** 186
- [ 3 ] Bugoslavsky Y , Perkins G K , Qi X *et al* 2001 *Nature* **410** 563
- [ 4 ] Slusky J S , Rogado N , Regan K A *et al* 2001 *Nature* **410** 343
- [ 5 ] Yoshii K , Hideki A 2002 *Supercond. Sci. Technol.* **15** ( 10 ) L25
- [ 6 ] Kambara I M , Babul N H , Sadkii E S *et al* 2001 *Supercond. Sci. Technol.* **14** ( 4 ) L5
- [ 7 ] Buzea C , Yamashita T 2001 *Supercond. Sci. Technol.* **14** ( 11 ) R115
- [ 8 ] Feng Y , Zhao Y , Sun Y P *et al* 2001 *Appl Phys. Lett.* **79** 3983
- [ 9 ] Braccini V , Gurevich A , Giencke J E *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **71** 012504
- [ 10 ] Wilke R H T , Bud'ko S L , Canfield P C *et al* 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 217003
- [ 11 ] Dou S X , Yeoh W K , Horvat J , Ionescu M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4996
- [ 12 ] Dou S X , Soltanian S , Horat J , Wang X L , Zhou S H *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3419
- [ 13 ] Dou S X , Braccini V , Soltanian S , Klie R *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 7549
- [ 14 ] Ludtka G M , Jaramillo R A , Kisner R A *et al* 2004 *Scripta. Mater.* **51** 171
- [ 15 ] Liu Y S , Zhang J C , Jia G. Q *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **70** 184424
- [ 16 ] de Rango P , Less M , Lejay P *et al* 1991 *Nature* **349** 770
- [ 17 ] Noudem J G , Beille J , Bourgault D *et al* 1996 *Physica C* **264** 325
- [ 18 ] Lu X Y , Nagata A , Watanabe K , Nojima T *et al* 2001 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11** 3553
- [ 19 ] Liu H B , Ferreira P J , Vander Sande J B , Otto A 1999 *Physica C* **316** 234
- [ 20 ] Livingston J D , Hart H R Jr 1998 *J. Appl. Phys.* **64** 5806
- [ 21 ] Reich S , Leitus G , Felner I 2002 *J. Supercond.* **15** 109
- [ 22 ] Lu J P 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 1123
- [ 23 ] Stamenov P , Coey J M D 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291** 279
- [ 24 ] Ramirez A P , Haddon R C , Zhou O *et al* 1994 *Science* **265** 84
- [ 25 ] Choi E S , Brooks J S , Eaton D L *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6034

# Effect of pulsed magnetic field on critical current in carbon-nanotube-doped $\text{MgB}_2$ wires<sup>\*</sup>

Chen Rong-Hua<sup>1)</sup> Zhu Ming-Yuan<sup>1)</sup> Li Ying<sup>1)†</sup> Li Wen-Xian<sup>1)</sup> Jin Hong-Ming<sup>1)</sup> Dou Shi-Xue<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Department of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China*

<sup>2)</sup> *Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, Northfields Ave. Wollongong, NSW 2522 Australia*

(Received 19 January 2006; revised manuscript received 23 March 2006)

## Abstract

This study is about carbon-nanotube (CNT)-doping of  $\text{MgB}_2$  superconductor processed under the magnetic field. The  $J_c(H)$  for CNT doped sample increased by a factor of 2—3 in low field and more than an order of magnitude in high field after processing in magnetic field. The alignment of CNT along the processing field direction was observed by SEM.

**Keywords:**  $\text{MgB}_2$ , carbon nanotube, pulsed magnetic field processing

**PACC:** 7400, 7460M, 7470N, 6130G

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50471100).

<sup>†</sup> E-mail: liying62@yahoo.com