

晶粒细化对MgB₂超导临界电流密度的作用*

郭志超 李平林†

(郑州大学物理工程学院, 河南省量子功能材料国际联合实验室, 郑州 450001)

(2013年11月14日收到; 2013年12月25日收到修改稿)

在多晶系统的MgB₂超导体中存在晶粒间较小的整体电流和晶粒内大的局域电流. 用改变升温速率的方法制备了不同晶粒大小和晶粒连接性的MgB₂样品, 并对它们的晶粒大小进行了统计. 采用一种测量超导临界电流密度的Campbell法, 分别测量和计算得到了它们的整体电流和局域电流密度. 研究表明: 长时间的烧结造成晶粒变大, 材料有较大的整体临界电流密度, 而短时间烧结的样品则相反; 同时发现晶粒细化只提高了样品的局域临界电流密度, 而且样品内部缺陷、杂质及晶界等因素是影响MgB₂超导体整体电流传输的主要因素.

关键词: 晶粒细化, Campbell法, MgB₂超导体, 整体电流和局域电流

PACS: 74.72.-h, 74.62.Bf, 74.20.De, 64.70.Tg

DOI: 10.7498/aps.63.067401

1 引言

超导抗磁性被称为Meissner效应, 是超导体的基本属性之一. 不同的超导体中抗磁性被破坏表现为两种方式: 依赖于超导体属于第一类还是第二类超导体. London理论解释了Meissner效应, 当外磁场 H_e 沿着平行于表面($x=0$)的 z 轴放置时, 仅仅从表面开始的参数 λ 的距离内磁通可以渗透, 长度 λ 被称为磁场穿透深度^[1,2], 但它不能解释第二类超导体的混合态中磁场和超导电性的共存问题. 为了处理中间态问题, 提出了Ginzburg-Landau (G-L)理论, 对于第二类超导体, 按照G-L理论, λ 和 ξ 对温度有相同的依赖关系, 特征长度 ξ_0 被称为关联长度^[1,2]. G-L理论认为在足够低的磁场下磁通线彼此分离, 在高场下它们相互重叠相互作用, 进而形成磁通线晶格. 由于外磁场的存在, 在超导体中激发相应的Meissner临界电流包含两部分: 超导体在磁场中的表面整体电流, 多晶超导体在外磁场中晶粒内的局域涡旋电流^[3,4]. 对这两种客观存在的电流的测量和研究, 不仅是超导材料在工程上

的应用需要和超导输运能力的评估, 也是对超导电性的物理本质的认识和微观机理研究的途径之一. 目前, 能直接区分和测量这两类诱导电流的方法是Campbell法^[5,6]. Campbell法是一种磁测量, 使用交流直流混合磁场叠加, 一种实施方式是通过测量磁场穿透深度与对应的磁通的变化, 即磁通渗透深度 λ' 和外加交流磁场 b_{ac} 的关系. b_{ac} - λ' 曲线明显分为两段, 对应的斜率代表的临界电流密度分别对应所描述的整体电流和局域电流, 整体电流对应曲线在小的 b_{ac} 阶段的线的斜率, 而局域电流对应曲线的高场阶段线的斜率, 这是因为在外磁场中被激发的磁场电流在强的交流磁场作用下整体电流部分被破坏掉. 电流的 J - B 关系由公式

$$J = \left(\frac{\partial \lambda'}{\partial h_0} \right)^{-1}$$

计算得到, 即表达超导体的临界电流密度^[7-9].

在MgB₂超导体的研究上普遍认为细化晶粒可以提高其临界电流密度, 本文使用能从微观上测量区分超导体中两类磁激发电流的Campbell法, 研究晶粒细化作用对多晶的MgB₂超导临界电流

* 郑州大学博士后基金和国家自然科学基金 (批准号: 50771003, 50802004) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lipinglin@zzu.edu.cn

密度的影响.

2 实验

2.1 制备不同晶粒大小和连接性的MgB₂样品

文献研究显示, 烧结中的压力处理和烧结时间对MgB₂晶粒特性的影响相当大^[10-12]. 为了制备不同晶粒特性的样品, 采用改变烧结时间的方式来影响样品的晶粒大小, 本实验通过不同的放电等离子烧结 (SPS) 烧结升温速率, 进而调节样品的烧结时间. 图1 是用SPS设备通过改变烧结速率影响样品的晶粒特性的烧结控温工艺曲线, 在图中 x 时间段对应的烧结温度区间内 (纵轴), Mg 是处于液相和B反应, 该阶段是样品成相的主要时期^[13-15], 通过这一阶段的升温速率的改变对样品的结构影响最大. 为了对材料进行比较研究和总结烧结参数与晶粒之间的关系, SPS的其他参数选择为烧结温度, 850 °C, 保温时间5 min, 压力40 MPa, 随炉冷却, 烧结气氛是气压约为8 Pa的真空. 在图中改变升温速率的 x min时间段分别采用的升温时间为3, 5, 8, 10, 13 min.

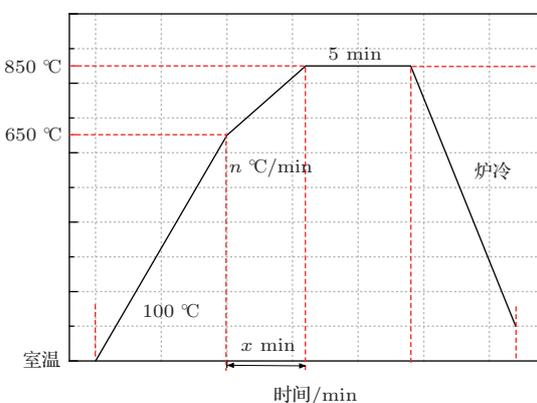


图1 通过改变烧结时间影响样品的晶粒特性的烧结控温方式

2.1.1 制备的MgB₂样品的X射线衍射(XRD)相分析

图2 是在850 °C经不同时间SPS烧结得到的MgB₂块材样品的XRD衍射谱. 从图中可以看到, 850 °C的烧结温度下得到的样品中有很好的MgB₂超导相, 不同时间烧结时样品的相成分基本相同, 样品中相成分单一, 只含有MgB₂和MgO两种相, 且各样品的MgO峰均相对较弱. 该结果表明,

MgO含量较低并且随烧结时间的变化不明显, 只是随烧结时间的延长超导芯中MgO含量略有升高, 说明在烧结合成MgB₂超导相时采用加压密封的方法有效地减少了在烧结过程中因烧结气氛中有氧的存在而生成氧化镁. 对比不同烧结时间的样品的XRD谱可知, 850 °C下经3 min烧结的样品MgB₂峰值突出, 几乎不存在MgO峰, 说明这一参数下制备出的MgB₂样品有较高的超导相纯度. 因为采用的是SPS真空烧结, 所有的样品的杂质相都很少.

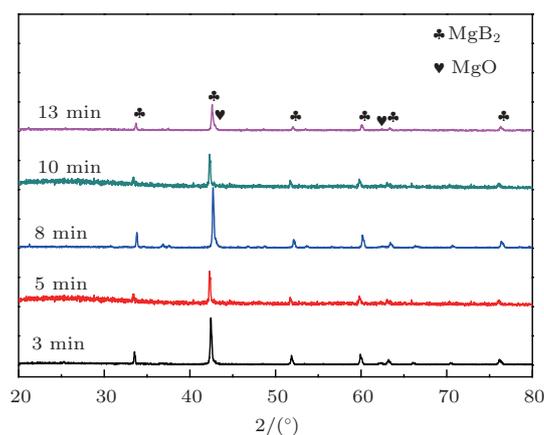


图2 不同升温速率烧结的样品的XRD谱

2.1.2 所制备的MgB₂样品的扫描电镜(SEM)形貌分析

图3 是图1中加热工艺路线下经不同时间烧结的MgB₂块材样品断面的SEM图, 图3(a)–(e) 分别对应图1第二阶段变速率升温用时分别为3, 5, 8, 10和13 min的样品. 由图3中各样品的SEM可观察到样品内的晶粒, 并且所有样品的SEM图像均显示出样品内部有一定量的空穴存在. 对比不同样品的SEM图可知, 经 $x = 3$ min 烧结的样品的断面(图3(a)), 晶粒大小趋于一致, 且晶粒排列紧密, 但是其中空洞最多; 但经 $x = 5$ min (图3(b)) 和 $x = 8$ min (图3(c)) 烧结的样品, 晶间空洞增大, 晶粒排列松散, 并且晶粒也变大, 说明较长时间烧结使得晶粒进一步长大; 经过 $x = 10$ min (图3(d)) 和 $x = 13$ min (图3(e)) 烧结的样品有很好的连接性, 晶粒排列紧密, 这可能是晶粒的长大同时伴随着晶界间氧化层的增大, 晶粒间空穴减少, 但烧结时间的延长, 晶粒变得不明显, 空洞数量改变不明显. 使用场发射扫描电子显微镜对上述不同时间烧结的MgB₂样品的晶粒尺寸的粗略统计如

表 1 所示.

表 1 样品的烧结晶粒尺寸

升温时间 -x/min	平均粒径/ μm
3	0.83
5	1.36
8	1.72
10	1.84
13	1.83

通过形貌分析结果可知, 第二阶段变速率升温用时在 $x = 3\text{--}8\text{ min}$ 烧结时间段内, 随着烧结时间的增加, 晶粒尺寸有所增大. 当第二段升温用时大于 8 min 的样品, 随着烧结时间的增长, 晶粒大小

变化不再明显. 但随着烧结时间的增加, 晶粒表面氧化层变得较为明显, 这可能是由于随着烧结时间的增加, 晶粒表面发生较多的氧化反应以及可能生成如 MgB_4 的杂相^[16].

2.2 用 Campbell 法研究 MgB_2 的晶粒特性与电流关系

图 4 和图 5 是 20 K 温度下利用 Campbell 法在交流磁场的频率为 37, 97, 197, 379, 797 Hz 时得到的 3 min 和 10 min 变速率升温烧结的样品的临界电流密度与直流磁场 B 的关系曲线.

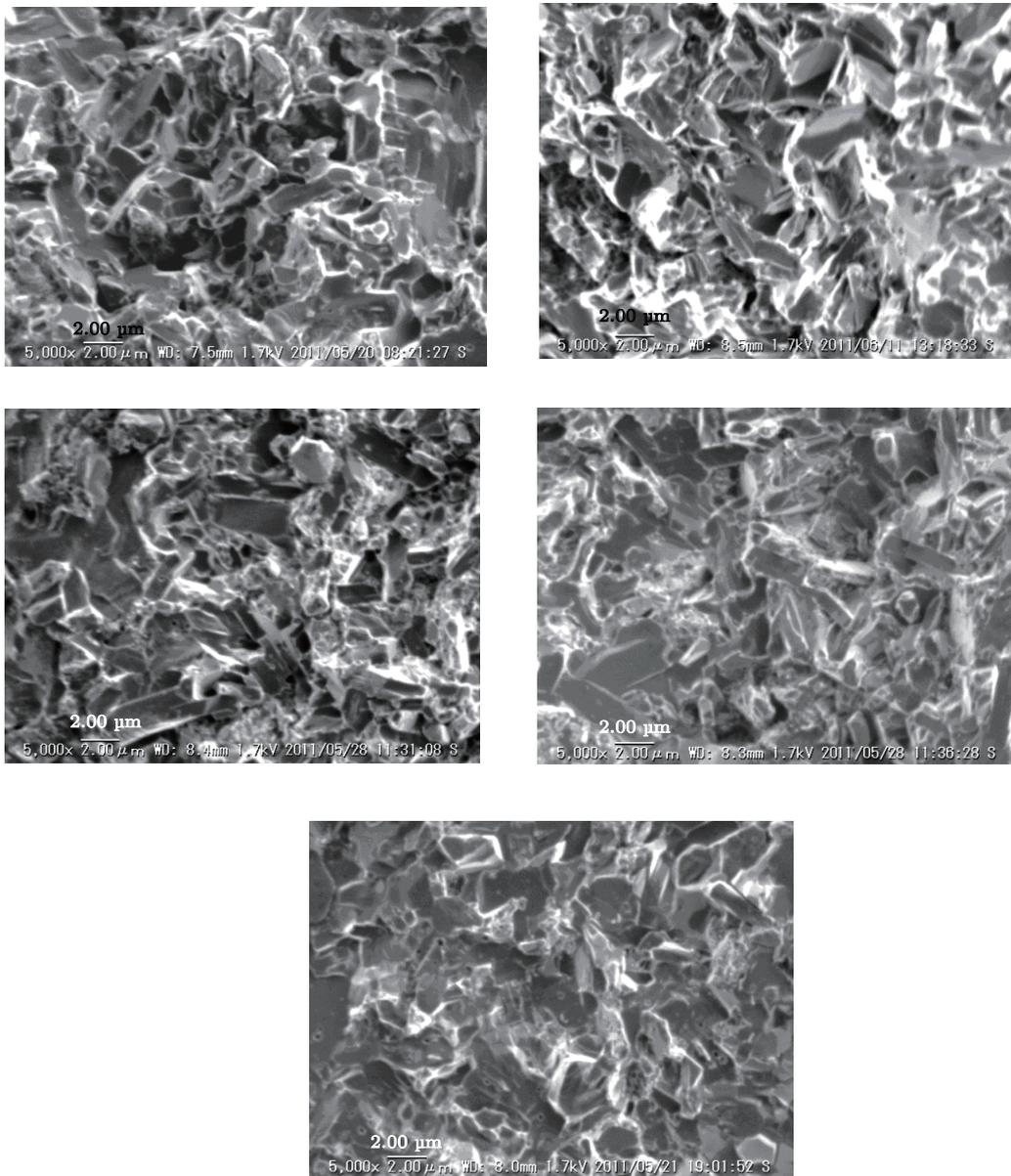


图 3 850 °C 下不同烧结升温速率的 MgB_2 样品的 SEM 图

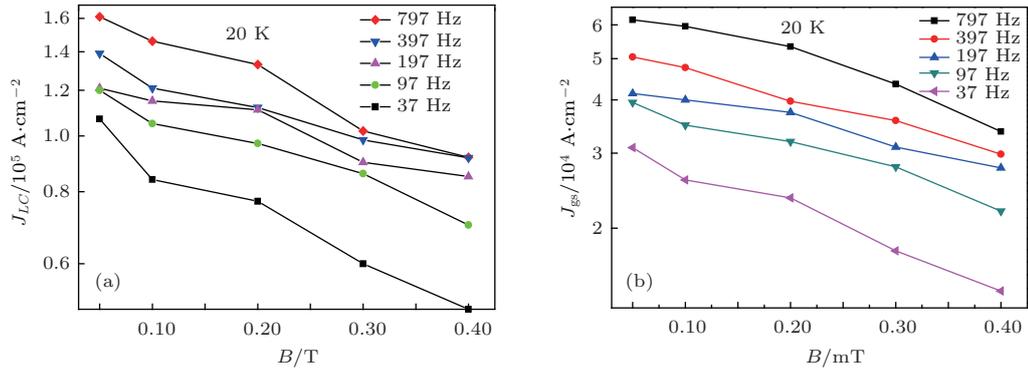


图4 20 K温度下利用Campbell法在交流磁场的频率为37, 97, 197, 379, 797 Hz时得到的变速率升温用时3 min 烧结的样品的临界电流密度与直流磁场 B 的关系曲线 (a) 局域电流密度; (b) 整体电流密度

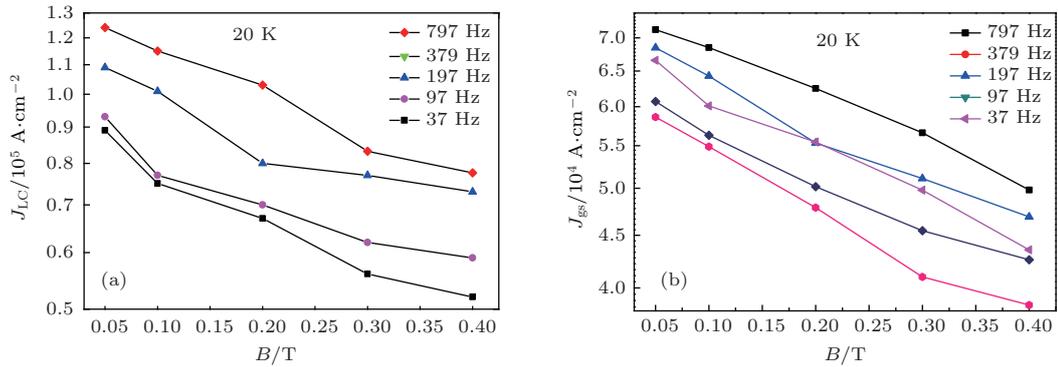


图5 20 K温度下利用Campbell法在交流磁场的频率为37, 97, 197, 379, 797 Hz时得到的10 min 变速率升温烧结的样品的临界电流密度与直流磁场 B 的关系曲线 (a) 局域电流密度; (b) 整体电流密度

对比图4和图5, 20 K测试温度、797 Hz的交流外场条件下, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 和0.4 T的外加直流磁场中, Campbell法测量变速率用时10 min 烧结的 MgB_2 样品的局域临界电流密度分别为 1.31×10^5 , 1.17×10^5 , 1.06×10^5 , 0.98×10^5 和 0.87×10^5 A/cm²; 而相同测试条件下, 变速率用时3 min 烧结得到的样品局域临界电流密度分别为 1.61×10^5 , 1.48×10^5 , 1.39×10^5 , 1.27×10^5 和 1.18×10^5 A/cm². 可以看到相同测试条件下变速率用时10 min 烧结的 MgB_2 样品的局域临界电流密度明显小于变速率用时3 min 烧结得到的 MgB_2 样品的值. 比较两种样品的SEM图, 变速率用时10 min 烧结的 MgB_2 样品内部有较大的晶体颗粒, 这样晶粒的长大使得晶粒内的局域电流减少.

但是对比两者的整体电流密度, 不难发现变速率用时10 min 烧结的 MgB_2 样品的整体电流密度明显大于变速率用时3 min 烧结得到的样品, 对应SEM长时间的烧结晶粒变大, 使得晶粒的连接性变强和晶粒间的载流能力增强, 也就是整体载流电流能力增强. 但是长时间的烧结也可能造成晶粒表

面存在较厚的氧化层, 且由于氧化层的存在阻碍了晶粒间电流的运输, 使得较长时间烧结的 MgB_2 样品的临界电流密度有所减小.

3 测量结果与分析

通过对制备 MgB_2 超导体中不同的反应阶段使用不同的烧结升温速率, 制备了不同晶粒连接性和晶粒尺寸的样品, 用SEM对制备的样品进行了微观结构和形貌表征. 结果显示: 通过改变升温速率的方式, 烧结时间短的样品晶粒尺寸较小, 连接性差; 而经过长时间烧结的样品的平均晶粒尺寸变大, 连接性也有所提高.

对比两个样品的 J_c - B 结果, 得知升温速率为10 min 烧结的 MgB_2 样品内部有较大尺寸的晶体颗粒, 晶粒内的局域电流较小. 对比两者的整体电流密度, 升温速率为10 min 烧结的 MgB_2 样品的整体电流密度明显大于升温速率为3 min 时烧结得到的样品. 长时间的烧结晶粒变大, 晶粒的连接性增强, 使得晶粒间的载流能力增强, 也就是提高了样

品的整体载流能力。

4 结 论

有文献报道, 通过减小晶粒尺寸(细化晶粒)可提高 MgB_2 在磁场中的载流能力, 而本文的研究结果表明, 细化晶粒提高超导临界电流密度的方法只提高了超导体的局域电流密度, 这与常规的量子扰动超导探测器测量临界电流密度结果的认识一致。但通过细化晶粒降低了材料的连接性, 从而降低了 MgB_2 样品的整体电流能力, 这是使用Campbell法研究得知的。在超导材料的实际应用上往往使用的是超导材料的整体载流能力, 所以细化晶粒对超导线材的输运能力起削弱作用。

感谢北京工业大学材料学院索红莉教授对研究工作的指导以及河南师范大学刘志勇老师的讨论。

参考文献

- [1] Source W 2011 *Superconductivity, BCS Theory, John Bardeen, Meissner Effect, Technological Applications of Superconductivity* (Washington DC: Original Publisher) pp11-23
- [2] Government U S 2011 *High Temperature Superconductivity in Perspective* (Washington DC: Original Publisher) pp81-93
- [3] Thomas M L, Beena K, Hyunsoo K 2012 *Physica C* **483** 91
- [4] Muller K H, Andrikidis C, Liu H K 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10218
- [5] Teruo M 2007 *Flux Pinning in Superconductors* (Berlin: Springer-Verlag) pp221-350
- [6] Baorong N, Zhiyong L, Yoshihiro M 2008 *Physics C* **468** 1443
- [7] Guo Z C, Suo H L, Liu Z Y, Liu M, Ma L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 177401 (in Chinese)[郭志超, 索红莉, 刘志勇, 刘敏, 马麟 2012 物理学报 **61** 177401]
- [8] Otabe E S, Kiuchi M, Kawai S 2009 *Physica C* **469** 1940
- [9] Ni B, Ge J, Yuri T, Edmund S O 2011 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **21** 2862
- [10] Ma Z, Liu Y, Cai Q 2012 *Nanoscale* **4** 2060
- [11] Kovac P, Husek I, Kulich M 2010 *Physica C* **470** 340
- [12] Malagoli A, Braccini V, Bernini C 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 2
- [13] Takahashi M, Okada M, Nakane T 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 12
- [14] Kim D H, Hwang T J, Cha Y J 2009 *Physica C* **469** 1059
- [15] Ahn J H, Oh S 2009 *Physica C* **469** 1235
- [16] Aldica G, Batalu D, Popa S 2012 *Physica C* **477** 43

Grain refinement influence on the critical current density of the MgB₂ superconductor sample*

Guo Zhi-Chao Li Ping-Lin[†]

(International Laboratory of Quantum Functional Material of Henan Province, School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

(Received 14 November 2013; revised manuscript received 25 December 2013)

Abstract

There exist two kinds of critical current densities in polycrystalline bulk of MgB₂, i.e., the large local critical current density corresponding to the shielding current in inductive measurements, which flows inside the grains, and the small global critical current density that flows through the grains for whole sample. This behavior is considered to be mainly caused by the significant granularity in polycrystalline bulk. In this work, MgB₂ superconductors are prepared under different Spark plasma sintering (SPS) heating rates. The microstructures of the samples are investigated, and their critical current densities are measured by Campbell method from the penetrating AC flux profile and the AC magnetic field versus penetration depth. It is found that an extremely high global critical current flows through the whole sample with a bigger grain size, which is prepared by a low heating rate during SPS sintering. That is to say, the grain refinement only increases the local critical current density of the sample. These results imply that the global current is reduced due to the existence of various defects and the poor electrical connectivity in MgB₂ sample.

Keywords: grain refinement, Campbell method, MgB₂ superconductor, local critical current density and global critical current density

PACS: 74.72.-h, 74.62.Bf, 74.20.De, 64.70.Tg

DOI: [10.7498/aps.63.067401](https://doi.org/10.7498/aps.63.067401)

* Project supported by the Postdoctoral Science Foundation of Zhengzhou University and National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50771003, 50802004).

[†] Corresponding author. E-mail: lipinglin@zzu.edu.cn