

文章编号: 1000-324X(2007)01-0133-05

纳米 Al 粉掺杂对  $\text{MgB}_2$  超导块材超导电性和显微结构影响郭方方<sup>1</sup>, 徐 政<sup>1</sup>, 许红亮<sup>1</sup>, 冯 勇<sup>2</sup>

(1. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092; 2. 西北有色金属研究院, 西安 710016)

**摘 要:** 以纳米 Al 粉为掺杂物质, 借助超声分散, 较好地解决了纳米 Al 粉的团聚及其与 B 粉的均匀混合问题, 制备出了 1mol%、2mol%、5mol%、8mol% 纳米 Al 粉掺杂的  $\text{MgB}_2$  超导块材, 并对掺杂效果和机理进行了研究. 物相和显微结构分析表明, Al 能够替代 Mg 进入  $\text{MgB}_2$  晶格内, 并导致  $\text{MgB}_2$  的晶胞参数  $a$ 、 $c$  逐渐降低, 其中  $c$  的降低幅度较大. 随着 Al 掺杂量的增加,  $\text{MgB}_2$  的临界温度  $T_c$  逐渐降低, 由未掺杂时的 38.5K 降低至掺杂 8mol% Al 时的 35.5K. 超导电性研究结果表明, 纳米 Al 粉掺杂, 在低温、高场、低掺杂量的条件下可以改善  $\text{MgB}_2$  的超导性能, 掺杂量过大反而抑制  $\text{MgB}_2$  的超导性能, 2mol% 的纳米 Al 粉掺杂效果最好.

**关 键 词:** 纳米 Al 粉掺杂;  $\text{MgB}_2$  超导块材; 超导电性; 显微结构

**中图分类号:** TH142, TN305 **文献标识码:** A

Effects of Nano-Al Doping on Superconductivity and Microstructure of  $\text{MgB}_2$  Bulk SuperconductorsGUO Fang-Fang<sup>1</sup>, XU Zheng<sup>1</sup>, XU Hong-Liang<sup>1</sup>, FENG Yong<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** Nano-size Al powders were dispersed by ultrasonic vibrations to avoid reuniting and doped to the  $\text{MgB}_2$  bulk material uniformly. The effects and mechanism of doping were studied. The phase analysis and microstructure analysis show that Al atoms can dope into the lattice of  $\text{MgB}_2$  and substitute the site of Mg atoms. With the increase of addition, the crystal parameters  $a$  and  $c$  of  $\text{MgB}_2$  decrease gradually and the value of  $c$  depresses more, and the critical temperature  $T_c$  of  $\text{MgB}_2$  depresses too. The value of  $T_c$  is 35.5K for the superconductor with 8mol% addition, while 38.5K for the pure  $\text{MgB}_2$  bulk superconductor. The results of our research demonstrate that the superconductivity of  $\text{MgB}_2$  with nano-Al doping is improved at the conditions of low temperature, high magnetic field and low level addition, the high level addition can restrain the superconductivity of  $\text{MgB}_2$ ; the effects are the best when the value of nano-Al dopant is 2mol%.

**Key words** nano-Al powder doping;  $\text{MgB}_2$  bulk superconductor; superconductivity; microstructure

## 1 引言

$\text{MgB}_2$  超导体与氧化物高温超导体相比, 具有组成和晶体结构简单、没有晶界“弱连接”现象, 稳定性好、易于生产、原料 (Mg 和 B) 资源丰富、价格低廉等优点. 但是与传统超导体相比,  $\text{MgB}_2$  也

具有上临界磁场  $H_{c2}$  较低, 以及  $J_c$  随外加磁场的增加迅速降低的缺点, 这表明随着磁场的增加, 其磁通钉扎性能逐渐变弱. 自从发现  $\text{MgB}_2$  具有超导电性以来<sup>[1]</sup>, 许多研究工作都集中在改善  $\text{MgB}_2$  薄膜、块材和线带材的临界电流密度和磁通钉扎性能上, 并取得了较好的效果. 化学掺杂和替代能够引

收稿日期: 2006-02-02, 收到修改稿日期: 2006-04-12

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (2002AA306251); 国家自然科学基金 (50172040)

作者简介: 郭方方 (1979-), 女, 博士研究生. E-mail: mschild@126.com

入有效的磁通钉扎中心,是提高超导体性能的一种常用研究方法. Wang 等人<sup>[2]</sup>掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米粉、Dou 等人<sup>[3]</sup>掺杂  $\text{SiC}$  纳米粉、Feng,Zhao 等人<sup>[4,5]</sup>掺杂  $\text{Zr}$ 、 $\text{Ti}$  后,都显著提高了  $\text{MgB}_2$  块材的临界电流密度  $J_c$  和不可逆场  $B_{\text{irr}}$ . 然而对于  $\text{Al}$  掺杂的研究却存在较多的分歧,有些研究<sup>[6~8]</sup>显示  $\text{Al}$  掺杂抑止了  $\text{MgB}_2$  的超导电性,但也有报道<sup>[9,10]</sup>认为掺杂少量  $\text{Al}$  可以提高  $\text{MgB}_2$  的临界电流密度. 本文采用纳米  $\text{Al}$  粉为掺杂物质,借助超声分散使纳米  $\text{Al}$  粉与  $\text{B}$  粉均匀混合,制备了不同掺杂量的  $\text{MgB}_2$  块材,研究了纳米  $\text{Al}$  粉掺杂对于  $\text{MgB}_2$  超导性能及微观结构的影响,并对掺杂机理进行了探讨.

## 2 实验方法

### 2.1 材料选择和样品制备

将  $\text{Mg}$  粉 ( $<43\mu\text{m}$ , 99%)、 $\text{Al}$  粉 ( $<100\text{nm}$ ) 和  $\text{B}$  粉 ( $<10\mu\text{m}$ , 99.999%) 按  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  ( $x=0.00$ 、 $0.01$ 、 $0.02$ 、 $0.05$ 、 $0.08$ ) 的化学计量比进行称量. 将  $\text{Al}$  粉、 $\text{B}$  粉置于无水乙醇中超声分散,以达到消除纳米  $\text{Al}$  粉团聚、均匀分散与混合的目的. 除去无水乙醇后,将所得的  $\text{B}/\text{Al}$  混合粉末与  $\text{Mg}$  粉进行研磨,再模压成型. 然后将压坯分别用钼箔包好,放入管式炉中. 预抽真空同时升温加热至  $300^\circ\text{C}$  后,停止抽真空并流通高纯氩气,且继续升温至  $850^\circ\text{C}$ ,保温 1h 后,停止加热,炉冷降温,至  $500^\circ\text{C}$  时将试样取出于高纯氩气中冷却至室温,得到样品.

### 2.2 性能测试与表征

对样品进行 X 射线衍射 (XRD) 分析确定其物相组成,使用 PowderX 软件对衍射数据进行处理和分析<sup>[11,12]</sup>,然后采用 Rietveld 方法<sup>[13]</sup>精修,得到试样中  $\text{MgB}_2$  的晶胞参数. 利用场发射扫描电子显微镜 (FSEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和能谱分析 (EDX) 进行显微结构和微区成分分析. 将各个样品切割成相同的几何尺寸,利用综合物理性能测试系统 (PPMS) 中的振动样品磁强计 (VSM),测试其在不同温度 ( $T$ ) 和磁场强度 ( $H$ ) 下的磁化强度 ( $M$ ). 根据比恩模型<sup>[14]</sup>计算,得到试样的临界电流密度 ( $J_c$ ).

## 3 实验结果和讨论

图 1 是纳米  $\text{Al}$  粉掺杂量不同的  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  的 XRD 图谱. 可以看出,所有样品的主晶相均为  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MgO}$  是唯一的第二相,没有富  $\text{Al}$  相及其他杂质相

出现. 这说明纳米  $\text{Al}$  粉分散均匀,且完全固溶进了  $\text{MgB}_2$  的晶格内. 但是随着  $x$  的增加,  $\text{MgO}(220)$  衍射峰 ( $2\theta=62.45^\circ$ ) 的相对强度也逐渐增加. 这是由于纳米  $\text{Al}$  粉十分活泼,其表面极易氧化而形成纳米尺度的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜,这些  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜与  $\text{Mg}$  发生反应后将形成纳米  $\text{MgO}$  颗粒,因此导致  $\text{MgO}$  的含量增加.

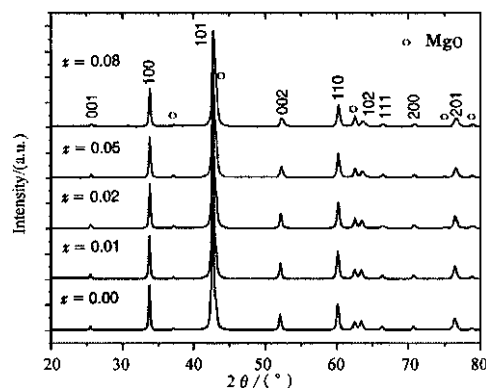


图 1  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$

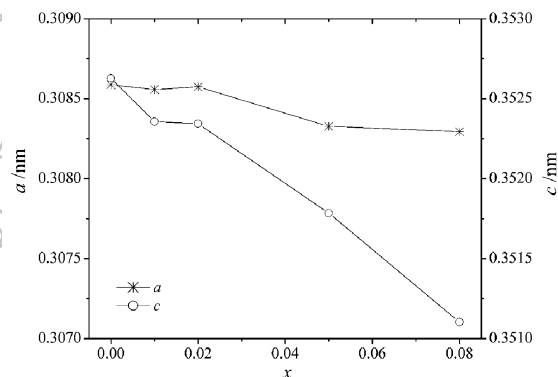


图 2  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  的晶胞参数

Fig. 2 Lattice parameters of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$

图 2 给出了  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  的晶胞参数. 如图所示,未掺杂样品的  $\text{MgB}_2$  晶格常数为:  $a=0.30858\text{nm}$ ,  $c=0.35263\text{nm}$ , 比国际标准卡 (PDF No.38-1369) 的数据 ( $a=0.3083\text{nm}$ ,  $c=0.3521\text{nm}$ ) 略高. 随着  $x$  的增大,  $a$ 、 $c$  都逐渐降低 ( $x=0.02$  的  $a$  略高于  $x=0.01$  的), 其中  $c$  的降幅最大. 未替代样品的  $c=0.35263\text{nm}$ , 而替代 8% 的  $\text{Al}$  后, 样品的  $c=0.35111\text{nm}$ .  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的半径分别为  $0.0675$ 、 $0.086\text{nm}$ <sup>[13]</sup>, 发生替代后必定会使晶胞参数减小. 根据上述 XRD 分析的结果, 可以确认  $\text{Al}$  替代了  $\text{MgB}_2$  中的  $\text{Mg}$ , 形成了  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  的固溶体, 这将对其超导性能产生一定的影响.

图 3 是  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  的 FSEM 图像. 与  $x=0.02$  相比,  $x=0.08$  的试样中  $\text{MgB}_2$  晶粒的形貌、大小和

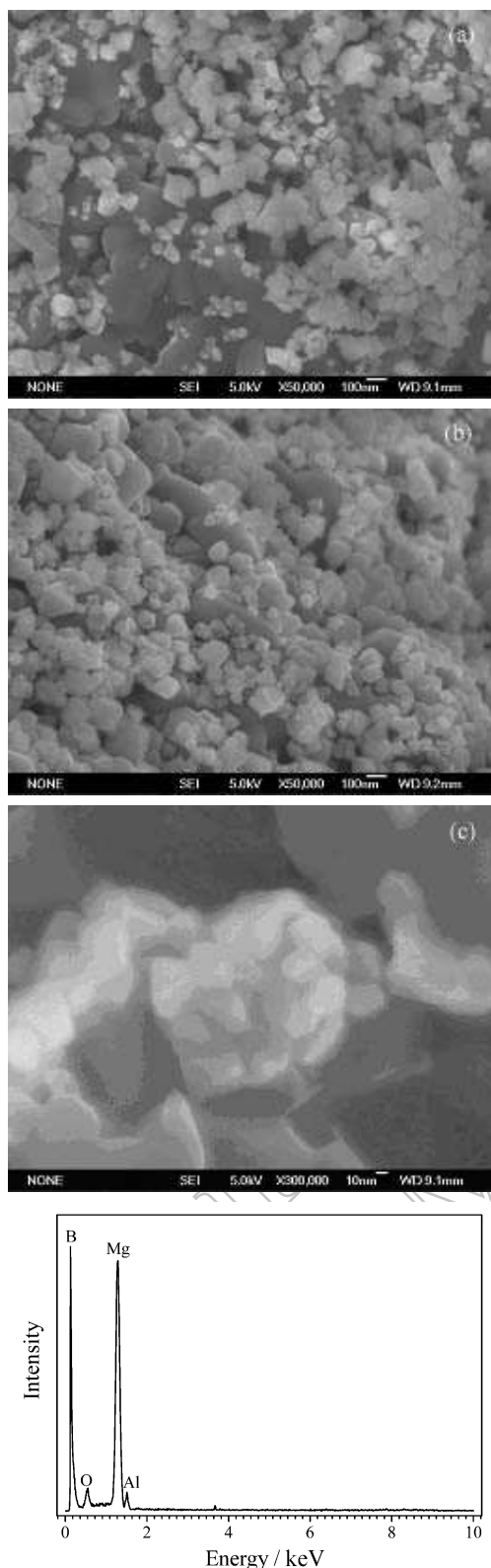


图 3  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  的 FSEM 图像与 EDS 图谱

Fig. 3 FSEM images and EDS patterns of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  (a)  $x=0.02$ ; (b)  $x=0.08$ ; (c)  $x=0.02$ , showing the aggregates of nanosized  $\text{MgB}_2$  grains and nanosized holes; (d) EDS spectrum of  $\text{Mg}_{0.92}\text{Al}_{0.08}\text{B}_2$

晶粒度分布没有明显的变化. 样品中均可发现亚微

米级、纳米级  $\text{MgB}_2$  晶粒共存的现象, 最小的  $\text{MgB}_2$  晶粒仅 20nm 左右. 图 3(c) 显示出 200nm 左右的  $\text{MgB}_2$  纳米晶粒聚集体. 个别晶粒之间有  $\phi 10\text{nm}$  的孔洞出现, 这与  $\text{MgB}_2$  的相干长度相当, 故极有可能成为磁通钉扎中心. 此外, 不同的晶粒聚集体间有 50~100nm 的孔洞出现. EDS 分析显示各试样中 Al 的分布比较均匀, 样品微区内 Al 的含量为 1.23at%, 与其配比十分接近, 这说明制备样品时采用的超声分散工艺基本消除了纳米 Al 粉的团聚现象, 从而使 Al 达到了均匀分布.

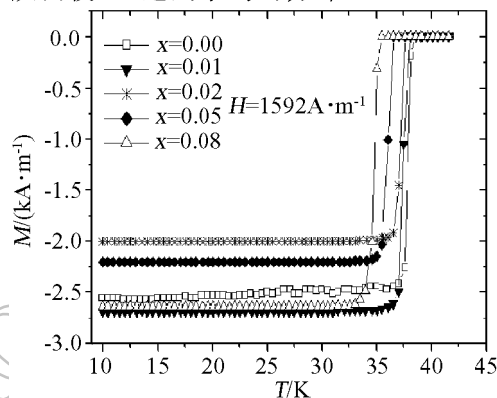


图 4  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  的  $M(T)$  曲线

Fig. 4  $M(T)$  curves of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$

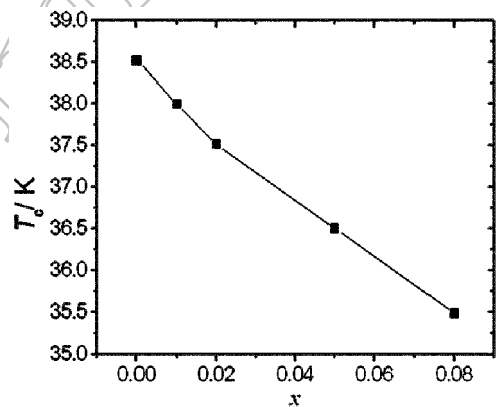


图 5  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  的  $T_c$  曲线

Fig. 5  $T_c$  curve of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$

图 4 显示了 Al 掺杂量不同的  $\text{MgB}_2$  试样的  $M(T)$  测试结果, 根据此结果确定的  $T_c$  见图 5. 可以看出, Al 替代 Mg 后明显地降低  $\text{MgB}_2$  的  $T_c$ , 未掺杂  $\text{MgB}_2$  的  $T_c$  为 38.5K, 而  $x=0.08$  时的  $T_c$  仅 35.5K. 这一结果与 Berenov 等<sup>[10]</sup> 的不同, 他们的研究结果显示少量 Al 掺杂对  $\text{MgB}_2$  的  $T_c$  影响不大, 掺杂量为 5at% 时的  $T_c$  仍高达 37.4K.

试样的临界电流密度 ( $J_c$ ) 根据比恩模型<sup>[14]</sup> 计算, 结果如图 6 样品  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  的  $J_c(B)$  曲线所示.

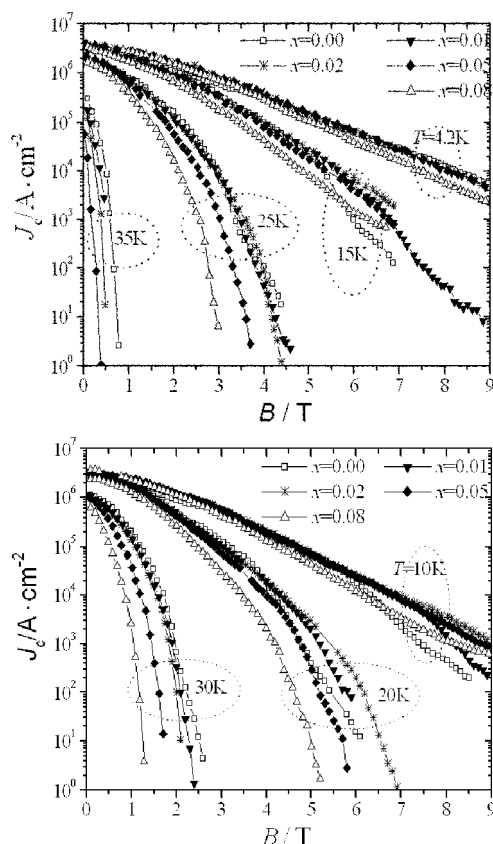
图6 不同温度下  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  的  $J_c(B)$  曲线

Fig. 6  $J_c(B)$  properties of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  at different temperatures

(a) 4.2K, 15K, 25K, 35K; (b) 10K, 20K, 30K

计算公式为:  $J_c = 20(M^+ - M^-)/a(1 - a/3b)$   
 式中  $M^+$ —降磁场时的磁化强度;  $M^-$ —升磁场时的磁化强度;  $a$ —样品垂直磁场方向的短边长度;  
 $b$ —样品垂直磁场方向的长边长度;  $c$ —样品平行磁场方向的边长.

总体来讲,少量纳米 Al 粉掺杂对  $\text{MgB}_2$  的临界电流密度  $J_c$  提高不大,但低温、高场的  $J_c$  值略有提高. 温度低于 20K、磁场高于 5T 时,掺杂 1mol%、2mol%、5mol% 纳米 Al 粉的样品,  $J_c$  值均高于未掺杂样品的,其中  $x=0.02$  时的掺杂效果最好,其  $J_c$  值达到了  $3600\text{A}/\text{cm}^2$ (10K, 8T)、 $6800\text{A}/\text{cm}^2$ (15K, 6T) 和  $200\text{A}/\text{cm}^2$ (20K, 6T), 分别比未掺杂样品高出约 8 倍、8 倍和 13 倍. 这些结果与一些文献<sup>[7,15]</sup>报道的不同,但与 Berenov 等<sup>[10]</sup>的研究结果有相同之处. 当温度上升至 25K 后,所有掺杂样品的  $J_c(B)$  值均低于未掺杂样品的,这显然是 Al 替代导致  $\text{MgB}_2$  的临界温度降低的缘故.

理论上讲,磁化曲线中升、降场的重合点所对应的磁场强度,就是样品在该测试温度下的不可逆磁场强度 ( $B_{\text{irr}}$ ). 但是,考虑到仪器噪声及测试误差,

本研究中以样品的  $J_c=100\text{A}/\text{cm}^2$  为标准,将其所对应的磁场强度确定为不可逆磁场强度  $B_{\text{irr}}$ , 据此得到各个样品在不同温度时的  $B_{\text{irr}}$ , 如图 7 所示. 显然,当 Al 的掺杂量不超过 8mol% 时,可使  $\text{MgB}_2$  在 20K 以下的  $B_{\text{irr}}$  得到提高. 例如,当  $x=0.00$ 、0.01、0.02 时,试样的  $B_{\text{irr}}$  逐渐上升, 10K 时分别达到 8.9、9.1、11.5T; 当  $x=0.05$ 、0.08 时,  $B_{\text{irr}}$  反而分别下降至 10.8、9.9T. 可见,利用 2mol% 纳米 Al 粉掺杂的效果较好.

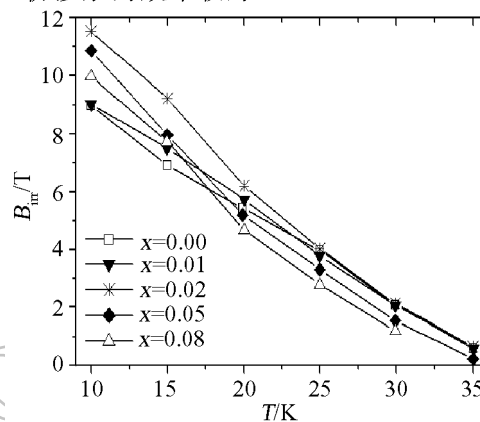
图7  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  的不可逆磁场

Fig. 7 Irreversible magnetic field of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$

Berenov 等<sup>[10]</sup>在 Al 掺杂量为 1at%、2.5at% 的  $\text{MgB}_2$  块材中发现了许多纳米  $\text{MgO}$  颗粒,并认为这些纳米  $\text{MgO}$  颗粒是  $\text{MgB}_2$  性能改善的主要原因. 在本研究中,因纳米 Al 粉掺杂而产生的纳米  $\text{MgO}$  颗粒,也是有效的磁通钉扎中心. 其次,  $\text{Al}^{3+}$  替代  $\text{Mg}^{2+}$  后产生的晶格应力、位错、Mg 空位等缺陷,可能成为磁通钉扎中心. 再次,纳米 Al 粉参与固相反应后,可能提高了  $\text{MgB}_2$  晶粒的连接性. 这些因素综合起来,使得掺杂少量纳米 Al 粉的  $\text{MgB}_2$  块材在低温、高场下的  $J_c$  得到了改善. 但是,当掺杂量逐渐增加后,  $\text{MgB}_2$  的超导性能受到抑制的程度将越来越严重.

## 4 结论

1. 超声分散能够较好地解决纳米 Al 粉的团聚及其与 B 粉的均匀混合问题,从而达到了 Al 在  $\text{MgB}_2$  超导体内均匀分布的效果.
2. Al 能够完全替代 Mg 进入  $\text{MgB}_2$  晶格内. 随着掺杂量的增加,  $\text{MgB}_2$  的晶胞参数  $a$ 、 $c$  逐渐降低,其中  $c$  的降低幅度较大.
3. 随着 Al 掺杂量的增加,  $\text{MgB}_2$  的临界温度逐渐降低,由未掺杂时的 38.5K 降低至掺杂 8mol% Al 时的 35.5K.

4.  $T \leq 20\text{K}$  时, 分别掺杂 0.00、1mol%、2mol% Al 的  $\text{MgB}_2$  的  $J_c(B)$  性能逐渐变好, 而掺杂量为 5mol%、8mol% 时, 性能反而逐步下降.  $T \geq 25\text{K}$  时, 所有掺杂样品的  $J_c(B)$  性能都低于未掺杂样品.

## 参考文献

- [1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranka T, *et al.* *Nature*, 2001, **410**: 63–64.
- [2] Wang J, Bugoslavsky Y, Berenov A, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**: 2026–2028.
- [3] Dou S X, Soltanian S, Horvat J, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**: 3419–3422.
- [4] Feng Y, Zhao Y, Sun Y P, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 3983–3985.
- [5] Zhao Y, Feng Y, Sun Y P, *et al.* *Physica C*, 2002, **122**: 378–381.
- [6] de la Pena O, Aguayo A, de Coss R. *Phys. Rev. B(Condens. Matter Mater. Phys.)*, 2002, **66**: 12511–12514.
- [7] Xiang J Y, Zheng D N, Li J Q, *et al.* *Physica C*, 2003, **386**: 611–615.
- [8] Zheng D N, Xiang J Y, Lang P L, *et al.* *Physica C*, 2003, **408-410**: 136–137.
- [9] Cimberle M R, Novak M, Manfinetti, *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2002, **15**: 43–47.
- [10] Berenov A, Serquis A, Liao X Z, *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2004, **17**: 1093–1096.
- [11] Dong C. *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**: 838–839.
- [12] Dong C, Chen H, Wu F. *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**: 168–173.
- [13] Young R A (Ed). *The Rietveld Method. IUCr, Oxford University Press*, 1995.
- [14] Bean C P. *Rev. Mod. Phys.*, 1964, **36**: 31–33.
- [15] Toulemonde P, Musolino N, Flükiger R. *Supercond. Sci. Technol.*, 2003, **16**: 231–236.