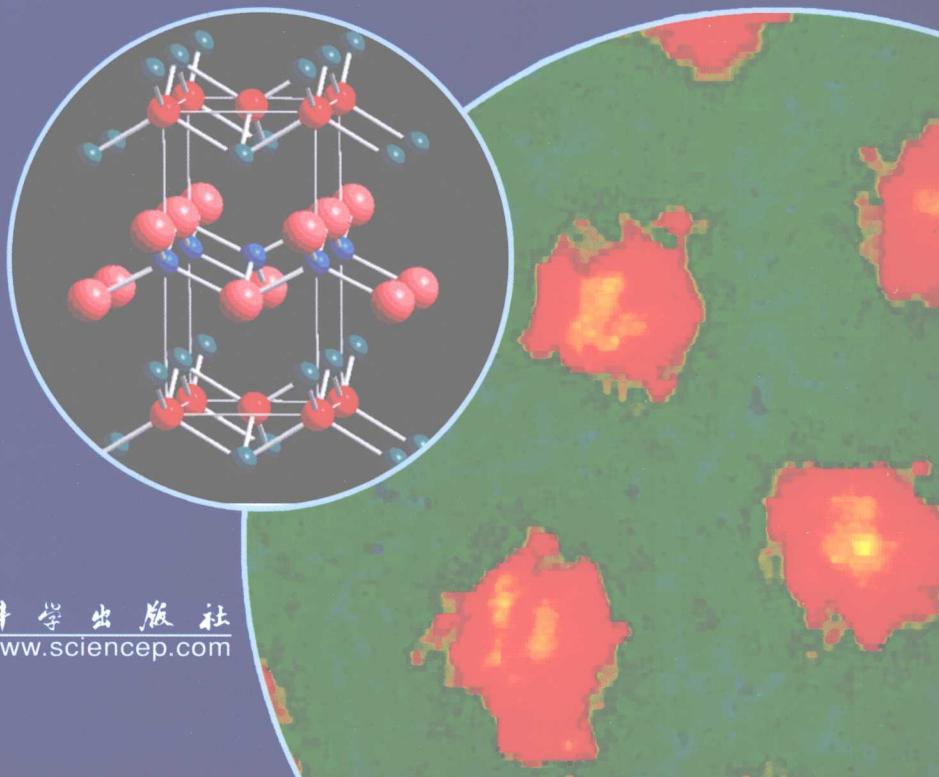


MgB₂ 超导体的 成相与掺杂机理

刘永长 马宗青 著



MgB₂ 超导体的成相与掺杂机理

刘永长 马宗青 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书首先介绍了 MgB₂ 的超导性能及发展概况,系统地研究了其成相热力学和动力学,同时对其烧结成相过程进行了全面的论述。在此基础上进一步研究了原位 Al₂O₃、Cu 和 SiC 掺杂对 MgB₂ 超导体成相过程以及超导性能的影响,并以此为出发点,对目前世界上各类物质掺杂 MgB₂ 超导体的研究现状进行了全面的阐述与总结。

本书可作为高校超导材料和超导物理等相关专业的教学参考书,也可供从事超导材料制备和超导物理研究的科研、生产部门的科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

MgB₂ 超导体的成相与掺杂机理 / 刘永长等著. —北京:科学出版社, 2009

ISBN 978-7-03-023188-8

I . M... II . 刘... III . 硼化合物 : 镁化合物 - 超导性 IV . 0511
TM26

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 159863 号

责任编辑: 吴凡洁 / 责任校对: 陈玉凤

责任印制: 赵博 / 封面设计: 耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 2 月第 一 版 开本: A5(890×1240)

2009 年 2 月第一次印刷 印张: 4 1/2

印数: 1—3 000 字数: 136 000

定价: 35.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换(路通))

前　　言

自 1911 年荷兰 Leiden 大学的 Onnes 发现汞的超导性以来,人们一直对这种奇妙的现象进行着艰苦而不懈的探索。经过了近百年的努力,人类对超导的认识取得了很大的进展,并且不断有新的超导材料被发现。超导材料是超导技术得以广泛应用的基础,实用化超导材料主要分为低温超导材料(工作在液氦温区 4.2K,以 NbTi 和 Nb₃Sn 为代表)和高温超导材料(工作在液氦温区 77K,以 Y₁Ba₂Cu₃O₇ 和 BiSrCaCuO 为代表)。2001 年 1 月,二硼化镁(MgB₂)超导电性的发现引起了国内外科学家的普遍关注与研究。因为该超导体具有远高于低温超导体的临界转变温度(T_c),又不存在高温超导体中难以克服的弱连接问题,而且该超导体是一种新的简单的二元金属间化合物超导体,其合成工艺简单,原材料成本低廉,所以 MgB₂ 超导体具有广阔的研究和应用前景,也日趋成为超导研究领域的一大热点。

目前,国内还没有专门探讨 MgB₂ 超导体的科学专著,而且现阶段的研究也大都集中在烧结制备工艺的完善和不同掺杂物的尝试两个方面,对其成相和掺杂机理缺乏系统性的探究和总结,具有一定的盲目性。因而全面系统地澄清 MgB₂ 成相和掺杂机理,可以为进一步制备具有更高超导性能的 MgB₂ 超导体提供很重要的指导意义。

在国家自然科学基金项目(50401003、50834011)和教育部新世纪优秀人才支持计划项目资助下,本课题组首次对 MgB₂ 超导体生成反应热力学和动力学以及成相生长过程作了详实、系统的阐述,并以具有代表性的 Al₂O₃、Cu 和 SiC 掺杂物为例,对目前 MgB₂ 超导体掺杂效应这一研究热点进行了全面系统的分析和总结,提出了不同的提高 MgB₂ 超导性能的掺杂机理。其中第 1 章是超导体的发展概况和 MgB₂ 超导体的研究现状以及发展前景。第 2 章是对 MgB₂ 成相热力学条件和动力学机理的系统分析,指出了 MgB₂ 超导体成相所需的热力学条件和动力学反应机理。第 3 章则重点阐述了 MgB₂ 超导体的成相过程和生长机理,发现

MgB₂ 超导体的成相经历了固-固反应和固-液反应两个阶段,在这两个阶段 MgB₂ 晶体成相和生长遵循不同的机理。第 4~6 章则分别系统地研究了 Al₂O₃、Cu 和 SiC 对 MgB₂ 超导体掺杂效应,澄清了它们的加入对 MgB₂ 超导体成相过程和超导性能的影响机理。在此基础上,第 7 章则系统地总结了各类掺杂物对 MgB₂ 超导性能的不同影响机理。

在本书的编写过程中,得到了许多同仁的建议和帮助,同时也得到周围许多好友的支持和鼓励,在此向他们表示由衷的感谢。作者要特别感谢陈浩、韦晨、王睿、杨小波、布贤政、徐世国和张鹏宇等,他们在文献查阅和图文校正等方面给予了大量的帮助。

由于作者的专业知识和水平所限,本书仍将存在不足之处,如蒙读者指正,将不胜感激。

作 者

2008 年 12 月于天津大学北洋园

目 录

前言

第1章 超导体的发展概况及MgB₂超导体研究应用前景	1
1.1 超导体的发展历史及基本特性	1
1.1.1 超导体的发展简史	1
1.1.2 超导体的基本特性	4
1.2 MgB ₂ 超导体超导性能与机制	5
1.2.1 卓越的超导特性	5
1.2.2 MgB ₂ 超导机理	13
1.3 MgB ₂ 超导体的研究与应用前景	14
1.3.1 MgB ₂ 超导体的制备研究现状	15
1.3.2 MgB ₂ 超导体的应用前景	23
参考文献	24
第2章 MgB₂超导体成相的热力学和动力学研究	30
2.1 Mg-B体系的中间化合物以及相图分析	30
2.1.1 Mg-B体系中间相以及相互演化关系	30
2.1.2 Mg-B体系相图	31
2.2 MgB ₂ 超导体成相的热力学条件	34
2.2.1 化学反应热力学分析理论基础	35
2.2.2 Mg-B体系热力学计算与分析	35
2.3 MgB ₂ 超导体成相的反应动力学模型研究	38
2.3.1 化学反应动力学分析理论基础	38
2.3.2 多晶MgB ₂ 相的反应动力学研究	41
参考文献	51
第3章 MgB₂超导体的烧结成相过程与生长机理	53
3.1 多晶MgB ₂ 成相过程的差热分析	53
3.2 固-固反应阶段	56

3.2.1 固-固反应初期	57
3.2.2 固-固烧结反应中期	60
3.2.3 固-固烧结反应后期	61
3.3 固-液反应阶段	62
3.4 超导电性对比	65
参考文献	67
第4章 纳米 Al₂O₃ 掺杂对 MgB₂ 多晶体形成及性能的影响	68
4.1 纳米 Al ₂ O ₃ 粉末掺杂对 MgB ₂ 相形成过程的影响	68
4.2 纳米 Al ₂ O ₃ 粉末掺杂对 MgB ₂ 样品组织的影响	73
4.3 纳米 Al ₂ O ₃ 粉末掺杂对块体 MgB ₂ 超导电性能的影响	75
4.3.1 超导临界转变温度	75
4.3.2 晶体结构的变化	77
4.3.3 超导临界电流密度	79
参考文献	83
第5章 Cu 掺杂对 MgB₂ 超导体的成相过程及超导性能的影响	85
5.1 Cu 掺杂 MgB ₂ 超导体的活化烧结机制与模型	85
5.2 Cu 掺杂 MgB ₂ 超导体的低温快速烧结制备	90
5.3 低温烧结 Cu 掺杂 MgB ₂ 超导体的超导性能	93
5.4 Cu 掺杂改善 MgB ₂ 超导性能的机理	95
参考文献	99
第6章 纳米 SiC 掺杂对 MgB₂ 超导体的成相过程以及超导性能的影响	100
6.1 纳米 SiC 掺杂对 MgB ₂ 超导体的成相过程的影响	100
6.2 纳米 SiC 有效引入碳掺杂的烧结反应机理	104
6.3 纳米 SiC 提高 MgB ₂ 在中高场下临界电流密度的机理	108
参考文献	112
第7章 各类掺杂质对 MgB₂ 超导性能的不同影响机理	113
7.1 非碳基化合物的掺杂对 MgB ₂ 超导性能的影响机理	113
7.1.1 硅以及硅化物的掺杂效应及机理	114
7.1.2 氧化物的掺杂效应及机理	116
7.1.3 其他非碳基化合物的掺杂效应和机理	118

7.2 金属元素的掺杂对 MgB ₂ 超导性能的影响机理	118
7.2.1 引起元素替代的金属掺杂	119
7.2.2 引入磁通钉扎中心的金属掺杂	122
7.2.3 改善晶界连通性的金属掺杂	124
7.3 碳基化合物掺杂对 MgB ₂ 超导性能的影响机理	126
7.3.1 非定形碳掺杂	126
7.3.2 纳米 SiC 掺杂	128
7.3.3 碳纳米管掺杂	129
7.3.4 B ₄ C 掺杂	130
7.3.5 碳氢化合物以及碳水化合物掺杂	130
7.3.6 其他碳基化合物掺杂	130
参考文献	132

第1章 超导体的发展概况及MgB₂ 超导体研究应用前景

1.1 超导体的发展历史及基本特性

1.1.1 超导体的发展简史

自1911年荷兰Leiden大学的Onnes发现汞的超导性以来^[1]，人们一直对这种奇妙的现象不懈地进行着艰苦的探索。经过了近百年的努力，人类对超导的认识取得了很大的进展，但是迄今为止还继续有新的超导体被发现，人们还不能完全、完美地解释超导现象。

近百年的超导科技发展史大体经历了三个阶段：第一阶段是1911～1957年超导微观理论（目前通称BCS理论）问世，它是人类对超导电性的基本探索和认识阶段。BCS理论是Bardeen、Cooper、Schrieffer共同发展的低温超导理论，其核心是提出了Cooper电子对作为产生超导电性的基础，1972年三人共获诺贝尔奖，这是人类认识超导电性的基础阶段。第二阶段是自1958～1985年，属于人类对超导技术应用的准备阶段。第三阶段是自1986年Bednorz和Müller制备出超导转变温度(T_c)高于30K的超导材料(La-Ba-Cu-O)后开始的高温超导材料阶段，并逐步转入超导技术开发时代，超导转变温度的发展历史如图1.1所示。

结合超导发展的历程，把超导材料按超导现象出现的温度范围可分为两类：液氮温区的低温超导体和液氦温区的高温超导体。

1.1.1.1 低温超导体的发展

现在人们已经发现很多元素都具有超导电性，特别是大部分过渡元素和稀土元素都具有超导电性，元素超导体中具有最高超导转变温度的是Nb，其临界转变温度(T_c)为9.2K。还有常规条件下不能显示出超导

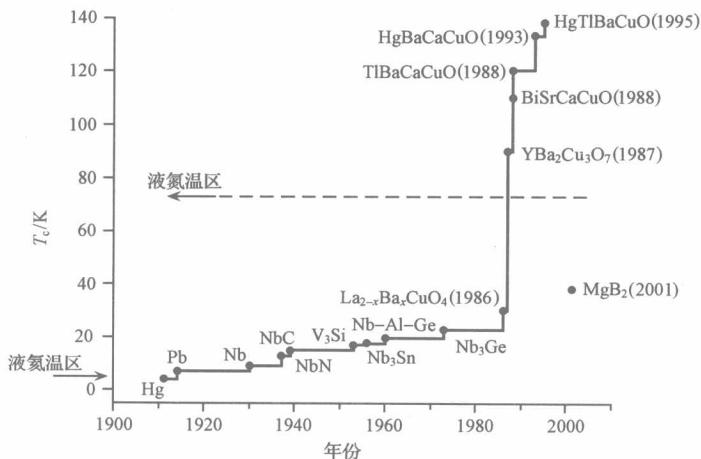


图 1.1 超导转变温度提高的历史过程

电性的许多元素在采用了高压技术、薄膜技术、快速冷却等特殊技术处理后,也在一定条件下显示出超导电性。例如,在室温和常压下为半导体的 Ge 和 Si,在约 120kbar^① 的压力下都进入金属变态,Si 的超导临界转化温度为 6.7K,Ge 的超导临界转化温度为 5.35K^[2]。到目前为止,尚有 Cu、Ag 和 Au 等室温下的良导体以及一些铁磁和反铁磁元素仍未发现它们显示出超导电性。

在发现具有超导电性的元素之后,人们又发现一些化合物和合金也具有超导电性。组成这些化合物及合金的元素可能都是超导元素(如 Nb₃Sn, $T_c = 18.1\text{K}$; NbTi 合金, $T_c = 9.5\text{K}$; V₃Ga, $T_c = 16.5\text{K}$),也可以只有一种是超导元素或都不是超导元素(如 La₂C₃, T_c 在 5.9 ~ 11.0K; C₈K, T_c 在 128 ~ 198mK),这一类超导材料具有实用价值,是目前仍然值得大力研究和探索的领域。但是低温超导体的超导转变温度很低,维持液氮运行的成本又比较高,因此大大限制了其在实际工业中的应用,人们正在不断努力寻求更高超导转变温度的化合物。

① 1bar=10⁵Pa。

1.1.1.2 高温超导体的发展

自1973年发现转变温度为23.2K的合金超导体Nb₃Ge以后的12年间,超导材料的临界温度研究工作基本毫无进展。直到1986年Bednorz和Müller制备出超导转变温度高于30K的La-Ba-Cu-O^[3],在世界范围内掀起了研究高温氧化物超导体的热潮,并且在这一阶段,世界各国的研究发展均突飞猛进。例如,1987年初,中国科学院物理研究所宣布获得了La-Sr-Cu-O超导材料,起始转变温度高达48.6K^[4];同年2月,美国朱经武小组宣布制成了YBa₂Cu₃O_{7-x},在80~93K温区内获得了稳定的超导转变^[5]。这是人类首次在液氮沸点以上的温区观察到超导现象,也就意味着可以不必再用价格昂贵的液氦作为冷却介质,而使用廉价液氮就可以获得超导电性,这给超导的应用带来了极大的福音。中国科学院物理研究所也几乎在同时独立地得到了同样的成果。然后,人们迅速地相继制出了RBa₂Cu₃O_{7-x}(R=La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu或Th),也就是用三价稀土元素R取代元素Y,它们的超导转变温度都在90K左右。

1987年6月,法国Caen大学的一个研究小组宣布制成了Bi-Sr-Cu-O新型超导材料,它不含稀土元素,超导转变温度在7~22K^[6]。尽管从当时已获得液氮温区超导电性来看,此超导转变温度值还较低,但是由于这种超导材料不含稀土元素且性能比较稳定,所以受到广泛关注。

1988年初,日本Maeda等制成Bi-Sr-Ca-Cu-O超导体,其超导转变温度比YBa₂Cu₃O_{7-x}可高出10K以上^[7]。这些超导材料的化学式为Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}(n=1,2,3或4),其中Bi₂Sr₂CaCu₂O₈称为Bi-2212相,T_c=84K,Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀称为Bi-2223相,T_c=105K。几乎在同时,美国Arkansas大学宣布发现了又一个新的Tl-Ba-Ca-Cu-O超导材料系列,其超导转变温度最高可达125K^[8]。

在此之后,虽然有一些新的超导材料被发现,但是人们最关心的超导转变温度值却徘徊不前。直至1993年,瑞士苏黎世联邦工业大学固体物理研究所研制成功了汞系超导材料HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ}(n=1,2或3),其中n=3时的HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}在常压下超导转变温度为134K,在高压下超导转变温度可达164K^[9]。

至今已经又过去了十几年, 尚无新的超导转变温度更高的材料被发现, 也就是说, 目前超导转变温度最高的超导材料是 HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}, 在常压下超导转变温度为 134K。

1.1.2 超导体的基本特性

1.1.2.1 零电阻效应

对于超导体, 在一定的转变温度以下, 其电阻突然变为零, 这种低温下电阻完全消失的现象称为超导体的零电阻效应。零电阻是超导体的基本特征之一, 通常把电阻变为零的温度称为超导转变温度或临界温度, 用 T_c 表示。实验表明, 超导体发生从常态到超导态相变时, 电阻(R)消失是在一定温度间隔中完成的, 在此温度段中, 经常用三个转变温度标志 $R-T$ (T 为温度)的变化: 起始转变温度 T_s 为 $R-T$ 曲线开始偏离线性的转折点; 中点温度 T_m 为电阻下降到正常态电阻 R_n 的一半时所对应的温度; 零电阻温度 $T(R=0)$ 为电阻降到零时的温度。

1.1.2.2 迈斯纳效应

迈斯纳(Meissner)效应又叫完全抗磁性。1933 年, Meissner 等^[10] 发现, 超导体一旦进入超导态, 体内的磁通量将会被全部排出体外, 磁感应强度(B)恒等于零, 这种现象称为迈斯纳效应。

从 1911 年超导现象发现到 1933 年, 二十多年间, 人们一直把超导体单纯看成理想导体, 即除电阻为零之外, 其他一切性质都和普通金属相同。迈斯纳效应展示了超导体与理想导体完全不同的磁性质, 使人们对超导体有了全新的认识。

迈斯纳实验表明, 不论是先降温后加磁场, 还是先加磁场后降温, 只要进入超导态, 超导体就把全部磁通排出体外, 与初始条件无关, 也与过程无关, 即超导体内部磁感强度不仅恒定不变, 而且恒定为零。 $B=0$, 这就是迈斯纳实验的结论。

因此人们可以得出结论: 电性质 $R=0$, 磁性质 $B=0$ 是超导体两个最基本的性质, 这两个性质既彼此独立又紧密相关。

1.1.2.3 同位素效应

1950年美国科学家 Maxwell^[11]和 Reynolds 等^[12]分别独立发现汞的几种同位素临界温度各不相同, T_c 与原子质量 M 的平方根成反比

$$T_c \propto 1/M^\vartheta, \quad \vartheta = 1/2 \quad (1.1)$$

同位素原子量越小, T_c 越高, 后来发现其他超导元素也有类似的现象, 这称为同位素效应。同位素效应的发现在超导史上的作用是不可低估的, 它为探明超导转变的微观机制提供了一条很重要的线索。

1.1.2.4 临界磁场和临界电流

当磁场逐渐增大到某一特定值后, 超导体会从超导态转变成为正常态, 这种破坏超导电性所需的最小磁场称为临界磁场, 记为 H_c 。

实验表明, 临界磁场是温度的函数, $H_c(T)$ 随温度升高而下降, 可用如下经验公式表示^[13]:

$$H_c(T) = H_c(0)(1 - T^2/T_c^2) \quad (1.2)$$

式中, $H_c(0)$ 为 $T=0\text{K}$ 时超导体的临界磁场大小。

超导体无阻载流的能力也是有限的, 当通过超导体中的电流达到某一特定值时, 超导体又会重新出现电阻, 发生超导态到正常态的转变, 电流的这一特定值称为临界电流 I_c 。

1.2 MgB₂超导体超导性能与机制

目前, 氧化物高温超导体的临界转变温度已达到 160K 左右, 是 MgB₂ 超导体的 4 倍, 而且从实用角度工作在液氮温区的高温超导材料具有更大的优势。但超导转变温度仅为 40K 左右的 MgB₂ 超导体仍然受到国际超导界的广泛关注, 这是由它本身所具有的卓越超导性能所决定的。

1.2.1 卓越的超导特性

MgB₂ 是一种半金属化合物, 它是目前已知的不含 Cu-O 面和 C₆₀ 的临界转变温度最高的超导体, MgB₂ 超导体的主要物理特性与传统低温

超导体和高温超导体有明显不同。

1.2.1.1 MgB₂ 的晶体结构

MgB₂ 具有类似六边形 AlB₂ 的晶体结构, 属于六方晶系, 具有 P_6/mmm 空间群^[14,15], 晶格常数为 $a = 3.08489(3)$ Å, $c = 3.52107(5)$ Å^[16], 理论密度为 2.605 g/cm^3 。这种结构含有类似石墨的 B 层, 在两个 B 原子层之间有一个六方紧密堆积的 Mg 层, Mg 原子处在 B 原子形成的六角形的中心, 其典型晶体结构如图 1.2 所示。位于 B 原子面中的 B-B 原子间的距离明显小于 B 原子面之间的距离, 因此 B—B 键长方向存在着很明显的各向异性^[17,18]。

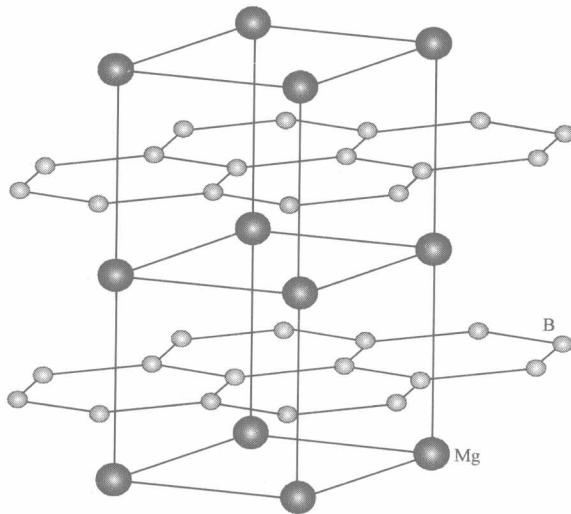


图 1.2 MgB₂ 的晶体结构模型^[17]

与钙钛矿型结构的氧化物高温超导体相比, MgB₂ 的晶体结构要简单得多。图 1.3 还给出了 MgB₂ 与其他类型超导体的晶体结构的对比^[19]。因此, 作为具有超导电性的新材料, MgB₂ 为研究新一代具有简单结构的超导体开辟了新思路。它的发现提出了关于其超导机制的问题, 即 MgB₂ 是以声子为媒介的 BCS 超导体, 还是更奇特的其他类型的超

导体?

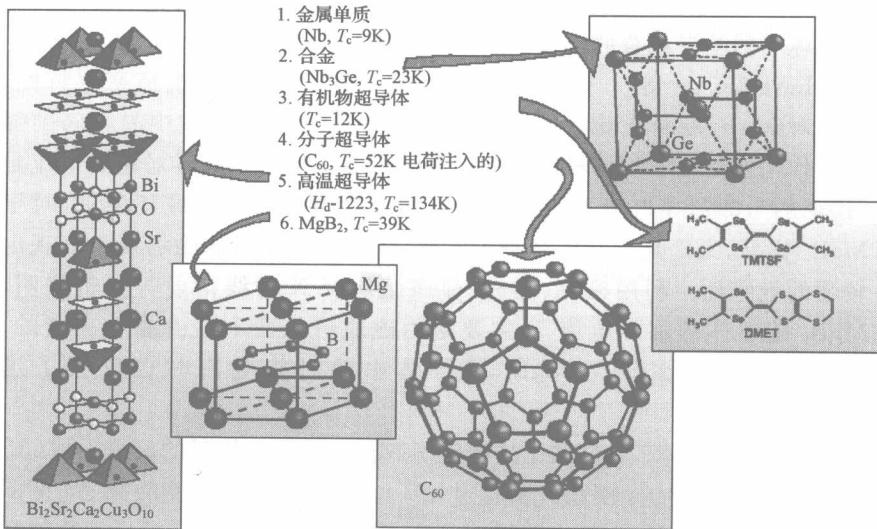


图 1.3 不同类型超导体晶体结构对比^[19]

Bud'ko 等^[20]从同位素效应入手研究了上述问题,把晶格振动(其量子称为声子)与电子联系了起来,它告诉人们电子-声子的相互作用与超导电性密切相关,证明了 MgB₂ 是传统的 BCS 超导体。进一步的研究表明,MgB₂ 是以声子为媒介的 BCS 超导体,其超导电性源于 B 原子的声子谱^[21]。此外,临界转变温度随压力增加而减小的发现也进一步表明,MgB₂ 超导体中声子贡献起主要作用^[22]。

不难想象,MgB₂ 的简单晶体结构和所具备的较高 T_c 为超导体的基础特性研究创造了条件,也为更深入的探索和研究其超导机理提供了方便。

1.2.1.2 MgB₂ 超导体的临界电流密度

对于第二类超导体 MgB₂ 来说,临界电流密度(J_c)是一个重要的参数。考虑到 MgB₂ 超导材料的实用范围为 2~3T,因此提高中场下的 J_c 是一个非常重要的研究方向。很多科研小组在这一领域开展了深入而广

泛的研究,目的是要搞清 MgB₂ 超导体的临界电流密度是否会像高温超导体一样受到晶界弱连接的限制,从而必须通过织构化来克服类似高温超导体弱的晶界耦合的影响。

Larbalestier 等^[23]首先研究了 MgB₂ 超导体的临界电流密度特性,通过对 MgB₂ 块材磁化特性的研究表明:MgB₂ 多晶材料中晶粒间的强耦合作用使得在非织构样品中即可获得较高的 J_c 值,晶界对超导电流是“透明的”,即超导电流不受晶界连通性的限制。实验研究还发现,对于 MgB₂ 样品,无论是多晶体还是无定形,其超导电流对弱磁场都未表现出较强的敏感性。利用磁化、磁光、显微组织及 X 射线衍射等分析表明,MgB₂ 超导体的临界电流 I_c 主要是由磁通钉扎而不是由晶界决定的。Bugoslavsky 等在研究 MgB₂ 超导体中的涡旋电流时也证实了这一点^[24]。

Kambara 等^[25]通过磁化法测定了 MgB₂ 粉末和块材的磁滞回线($M-H$ 回线),根据 Bean 模型计算了 MgB₂ 块材的 J_c 和磁场的关系(见图 1.4),在多晶 MgB₂ 块材中获得的高 J_c ,说明 MgB₂ 的晶界可以承载很高的临界电流密度,这一点和高温超导材料明显不同。同时图 1.5 所示的剩余磁化强度随外场变化的研究显示,MgB₂ 中具有较强的耦合特性,这同时也说明 MgB₂ 超导体具有体磁通钉扎能力^[26]。

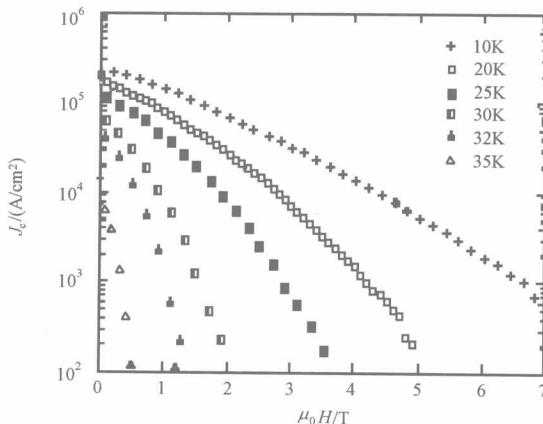
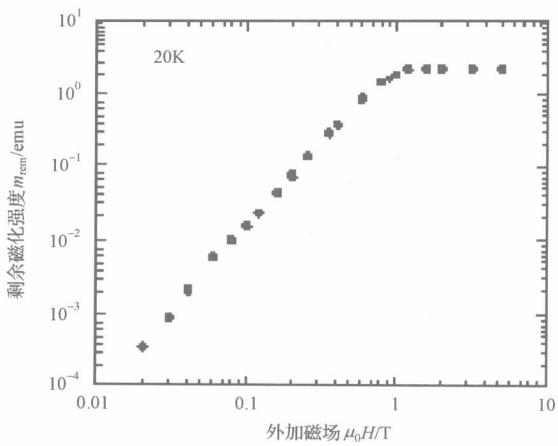


图 1.4 多晶 MgB₂ 块材的晶间临界电流密度和外场关系曲线^[18]

图 1.5 多晶 MgB₂ 块材的剩余磁化强度随外场变化^[19]

很多研究小组^[27~33]都对 MgB₂ 超导体的临界电流密度特性进行了大量研究。研究结果表明, MgB₂ 晶界不存在类似高温超导体的弱连接或快速的磁通蠕动, 而这正是限制高温超导材料临界电流密度的重要因素。对不同位向的 MgB₂ 晶体的超导体临界电流密度测试结果显示, 无论何种晶粒取向均可获得高的 J_c , 这意味着 MgB₂ 线带材的制备可以通过考虑 MgB₂ 超导相的织构化问题而实现, 多晶 MgB₂ 线带材就有希望获得较高的临界电流密度。

1.2.1.3 MgB₂ 超导体的磁通钉扎

超导材料的临界电流密度和磁场的关系与材料的磁通钉扎密切相关, 而超导材料的磁通钉扎是非常复杂的物理现象, 到目前为止人们还没有完全理解。通过研究临界电流密度在不同磁场和温度下的变化规律可以揭示很多关于钉扎作用的本征特性。目前的研究结果表明 MgB₂ 超导体属于第二类超导体, 因此其磁通钉扎机制也符合第二类超导体的规律。在传输电流密度(J)的作用下, 第二类超导体的磁通格子在混合态受到体洛伦兹力(F_L)作用, 如图 1.6 所示。

$$F_L = J \times B \quad (1.3)$$