

石墨烯掺杂对 MgB_2 块材微观结构和超导性能的影响

刘浩然¹, 金利华², 杨芳², 王庆阳², 熊晓梅², 冯建情², 李成山², 周廉^{1,2}

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 通过直接掺杂石墨烯、石墨烯包覆硼掺杂、石墨烯丙酮溶液掺杂 3 种方法, 系统研究了石墨烯采用不同方法掺杂时 MgB_2 块材的晶体结构、临界电流密度(J_c)、磁通钉扎性能(F_p)。通过直接掺杂, MgB_2 在低场下临界电流密度值得到了明显提高, 而包覆法和溶液法掺杂石墨烯由于在空气中氧化严重并没有改善 MgB_2 超导性能。

关键词: 超导材料; MgB_2 ; 临界电流密度; 磁通钉扎

中图分类号: TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1256-04

2001 年 Nagamatsu^[1]等发现了 MgB_2 的超导电性, 其 39 K 的临界温度值达到了 BCS 理论的极限, 引起了人们广泛的关注。与传统的低温超导材料相比, MgB_2 可以在 20 K 左右无液氦条件下使用, 极大节约了超导态使用成本; 相比于其他高温超导材料, MgB_2 相干长度较大, 没有晶粒间的弱连接, 因此晶界对输运电流的抑制不明显, 可以承载更高的电流。这些都表明 MgB_2 是一种具有可靠应用潜力和广泛应用前景的超导材料。目前主要应用于核磁共振成像^[2-4]、超导磁体^[5]等方面。

目前, 依然存在一些问题限制着 MgB_2 的应用。第 1, MgB_2 临界电流密度 J_c 随着磁场的增加迅速下降; 第 2, 对于使用原位法制备的 MgB_2 超导体, 热处理后会在原来镁粉的位置留下大量孔洞, 使合成的 MgB_2 结构比较疏松, 不利于超导电流的传输。实验表明, 通过元素掺杂能够改善 MgB_2 磁通钉扎性能, 进而改善它在中高场下的临界电流密度值。 MgB_2 具有较大的相干长度, 十分有利于掺杂, 按照掺杂元素替代原子的不同, 掺杂可以分为电子掺杂与空穴掺杂。电子掺杂是掺杂原子替代 MgB_2 中的 B 原子位, 比如 C^[6-8]、N^[9]等; 空穴掺杂是掺杂原子替代 MgB_2 中的 Mg 原子位, 如 Al^[10]、Cu^[11]、Li^[12]、Ti^[13]等。之后还发展了多元化合物掺杂^[14,15]以及多种元素共掺^[16]的方法提高其磁通钉扎强度。而提高块材致密性一般采用球磨法^[17,18]与分步法^[19,20]。通过球磨, 可以细化晶粒

并提高晶粒连接性。分步法通过使用 MgB_4 作为先驱粉末, 与 Mg 粉反应, 可以有效减少孔洞的生成。本课题组通过采用分步反应和高能球磨相结合的方法也有效改善了 MgB_2 的超导性能^[21]。

本工作采用原位固态烧结的方法, 通过在 MgB_2 中掺杂石墨烯, 系统研究了 MgB_2 微观结构和超导性能的变化。

1 实验

实验使用粒度 $\leq 38 \mu m$ 的球形镁粉和粒度 $\leq 350 nm$ 的纳米级硼粉, 混合实验室自制的石墨烯粉末进行掺杂。石墨烯的掺杂方式分为 3 种: 第 1, 将石墨烯按 8 at% 的比例直接与镁硼混合; 第 2, 将石墨烯混入丙酮中, 使用超声振动搅拌振动 $3 \times 30 min$ 制成石墨烯丙酮溶液, 混入镁硼粉末中研磨直至丙酮完全挥发; 第 3, 将纳米硼粉加入氧化石墨烯乙醇溶液中超声振动搅拌均匀, 使氧化石墨烯能够均匀地包覆在硼的表面, 而后通过滤芯将氧化石墨烯和硼从乙醇中提取出来, 经过氢气环境下还原热处理, 便得到了石墨烯包覆硼粉末, 将该粉末与镁粉混合以达到掺杂的目的。混合粉末按照 Mg:B 为 1:2 的原子比例混合, 石墨烯的掺杂量为 8 at%, 在手套箱研钵内均匀研磨 30 min。将混合粉末压成 $\Phi 20 mm \times 1 mm$ 的圆盘状块体, 在管式真空炉中充氩气于 800 °C 烧结并保温 2 h, 然后冷却至室温。本研究制备 4 组样品进行分析: 未掺杂样品、

收稿日期: 2018-04-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51772250, 51372207); 陕西省自然科学基金 (2017ZDJC-19)

作者简介: 刘浩然, 男, 1989 年生, 博士生, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231079, E-mail: forwardhaoran@163.com

直接掺杂样品、溶液法掺杂样品和包覆法掺杂样品。

实验中通过 X 射线衍射(XRD)分析样品晶格结构和相成分,使用扫描电子显微镜(SEM)观察样品截面的微观结构,使用能谱仪(EDS)分析样品区域内各元素的组成和分布,使用综合物性测量系统(PPMS)测试各样品在 20 K、0~6 T 下的磁滞回线(MHL),通过贝恩^[22]模型推导出临界电流密度值和磁通钉扎强度随磁场的变化曲线。

2 结果与讨论

图 1 是烧结后各样品的 XRD 图谱。可以看出 4 组样品主相都为 MgB₂,在未掺杂样品和 8 at% 石墨烯直接掺杂的样品中几乎没有明显的杂相,表明镁硼之间的反应完全。而溶液法和包覆法掺杂石墨烯的样品则残留着未反应的镁,这表明在制备样品过程中硼存在氧化,阻碍了镁硼之间的反应。对于石墨烯掺杂的样品,其 MgB₂ (100)峰相比于未掺杂样品只有非常微小的偏移,这表明 C 替位 B 并不明显,可能是由于石墨烯中 C 原子的结构非常稳定,800 °C 的反应温度不足以让 C 原子脱离化学键进入到 MgB₂ 晶格中。4 组样品在(110)峰的半高宽分别是 0.120°、0.137°、0.354° 和 0.275°,这表明随着石墨烯的加入,MgB₂ 晶粒尺寸变小,晶粒得到细化,而在溶液法和包覆法得到的样品中这一变化更为明显。晶粒细化让块材致密性得到提高,而且晶粒细化有利于提高样品的边界钉扎性能。

图 2 为各样品截面的 EDS 能谱。4 组样品的氧原子含量分别为 2.04 at%、3.55 at%、4.17 at%、2.69 at%。总体样品的氧含量因为掺杂都有明显提高,其中溶液法掺杂因为在手套箱外研磨,因而引入了更多的氧。溶液法和包覆法制备的样品中碳含量相比直接掺杂样品稍高,表明这 2 种方法掺杂石墨烯均匀性更好。

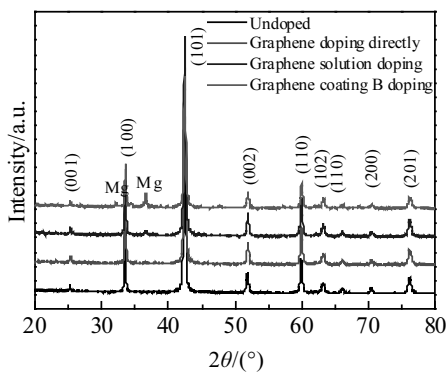


图 1 800 °C/2 h 热处理后各样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples heated at 800 °C for 2 h

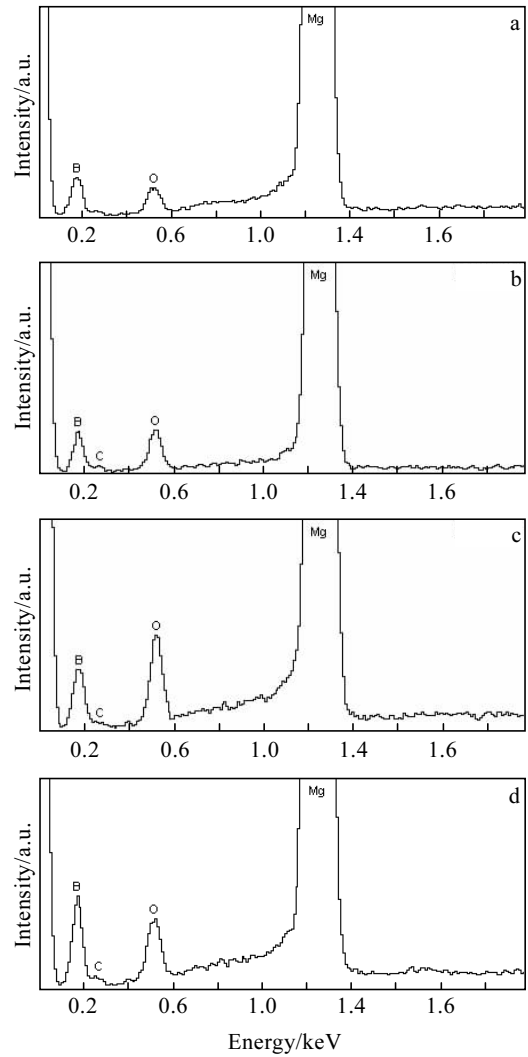


图 2 800 °C/2 h 热处理后各样品的 EDS 能谱

Fig.2 EDS spectra of samples heated at 800 °C for 2 h: (a) undoped sample, (b) doped graphene directly, (c) doped graphene by solution process, and (d) doped graphene by coating method

图 3 为样品断面的 SEM 像。由图中可以看出未掺杂样品成相比较均匀,但孔洞比较多。而掺杂后样品的致密度得到提高,孔洞减少,掺杂后样品晶粒尺寸较小,这点也与之前的 XRD 结果相符合。对 MgB₂ 超导体而言,晶粒的细化能够提供有效的边界钉扎,从而提高其高场下的临界电流密度值。

图 4 为样品临界电流密度随磁场的变化情况。由图 4 可以看出直接掺杂石墨烯在低场下相比于未掺杂样品其临界电流密度得到提高,这是由于掺杂石墨烯能够细化晶粒,提高了晶粒连接性。但随着磁场的增加,临界电流密度值明显下降,这是由于石墨烯并没有分解出足够多的 C 原子与 B 替位产生钉扎中心,而

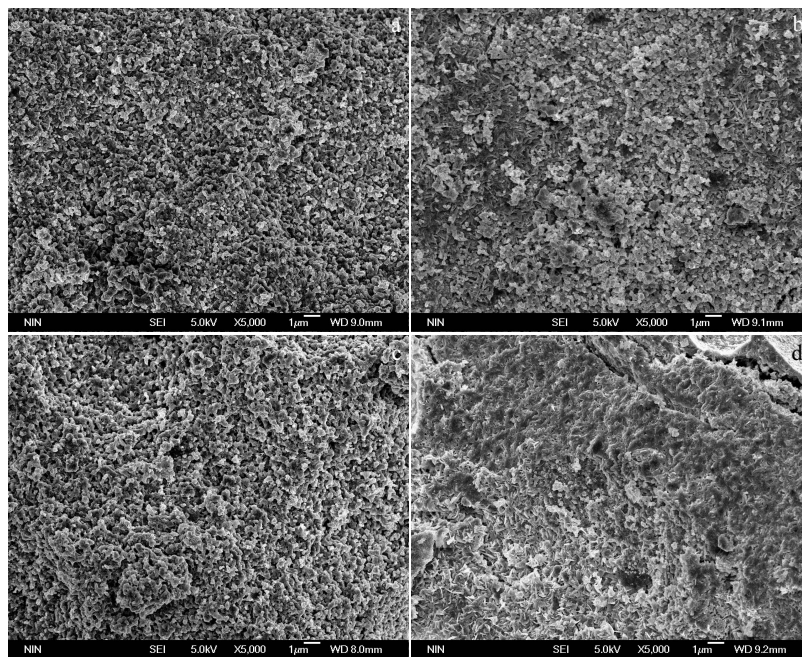


图 3 样品断面 SEM 像

Fig.3 SEM images of fracture for MgB₂ samples: (a) undoped sample, (b) doped graphene directly, (c) doped graphene by solution process, and (d) doped graphene by coating method

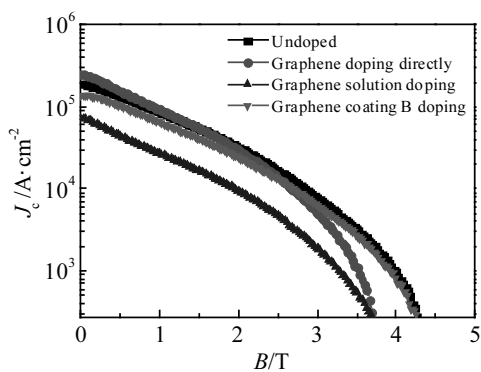


图 4 样品的临界电流密度随磁场的变化关系

Fig.4 Critical current density J_c of the samples as a function of external magnetic field B

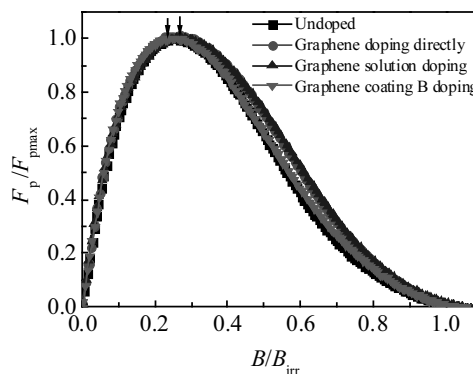


图 5 20 K 时样品磁通钉扎力 F_p/F_{pmax} 随磁场 B/B_{irr} 的变化曲线

Fig.5 Normalized flux pinning force F_p/F_{pmax} as a function of reduced field B/B_{irr} at 20 K for samples

直接掺杂导致石墨烯在样品中发生团聚，掺杂物尺寸较大也不能提供有效的点钉扎，导致磁通钉扎强度下降。而石墨烯包覆硼掺杂的样品在高场下临界电流密度值超过了直接掺杂石墨烯的样品，分析认为这是由于包覆法使得石墨烯的掺杂更加均匀，少量的替位和较细的石墨烯粉末都能提供钉扎中心而使得钉扎强度提高。溶液法掺杂石墨烯在高场和低场下性能不佳，这是由于在手套箱外掺杂引入了过多的氧，而该方法

也没能将石墨烯掺杂粉末变得比较均匀。

图 5 给出了各样品磁通钉扎的变化情况。由图中可以看出，未掺杂样品峰值所对应的 B/B_{irr} 值约为 0.2，这表明该样品钉扎力主要是由晶界钉扎提供的，而石墨烯掺杂后的样品其峰值逐渐向右移动，所对应的 B/B_{irr} 值最大达到 0.3，这说明掺杂后样品的点钉扎得到增强，钉扎力则由晶界钉扎转变为点钉扎。可以看出，石墨烯掺杂能够改善样品的点钉扎。

3 结 论

1) 采用固态烧结方法制备了 MgB₂ 块材, 通过直接掺杂、包覆、溶液等方法掺杂了石墨烯。

2) 石墨烯掺杂对于 MgB₂ 性能的提高是有效的, 但是由于石墨烯本身容易团聚的特性, 如何均匀地将石墨烯掺杂引入 MgB₂ 晶格是问题的根本。

3) 溶液法虽然将石墨烯在丙酮中均匀分散, 但掺杂的过程中石墨烯又发生团聚, 而采用石墨烯包覆硼作为先驱粉末和镁粉混合反应, 则有效提高了石墨烯掺杂的均匀性, 但是由于在实验室制备包覆粉末时没有隔绝氧气, 因而包覆的硼粉氧化比较严重, 性能不佳。

参考文献 References

- [1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T *et al.* *Nature*[J], 2001, 410: 63
- [2] Lvovsky Y, Stautner E W, Zhang T. *Supercond Sci Technol*[J], 2013, 26: 093 001
- [3] Amin A, Robert T B, Deissler J *et al.* *Supercond Sci Technol* [J], 2016, 29: 055 008
- [4] Poole C, Baig T, Deissler R J *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2016, 29: 044 003
- [5] Pite J, Kováč P, Tropeano M *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2015, 28: 055 012
- [6] Fujii H, Ozawa K, Kitaguchi H. *Supercond Sci Technol*[J], 2014, 27: 035 002
- [7] Wang D L, Zhang H T, Zhang X P *et al.* *Physica C*[J], 2015, 508: 49
- [8] Wong D C K, Yeoh W K, De Silva K S B *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2015, 644: 900
- [9] Jiang C H, Nakane T, Kumakura H. *Supercond Sci Technol*[J], 2005, 18: 902
- [10] Kubota M, Cizek P, Rainforth W M. *Compos Sci Technol*[J], 2008, 68: 888
- [11] Woźniak M, Juda K L, Hopkins S C *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2013, 26: 105 008
- [12] Cimberle M R, Novak M, Manfrinetti P *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2002, 15: 43
- [13] Naito T, Yoshida T, Fujishiro H. *Supercond Sci Technol*[J], 2015, 28: 095 009
- [14] Gajda D, Morawski A, Zaleski A *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2013, 26: 115 002
- [15] Shan D, Yan G, Zhou L *et al.* *Physics Procedia*[J], 2012, 27: 172
- [16] Yang Y, Zhao D, Shen T M *et al.* *Physica C*[J], 2008, 468(15-20): 1202
- [17] Wu Y F, Lu Y F, Yan G *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2006, 19: 1215
- [18] Haßler W, Hermann H, Herrmann M *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2013, 26: 025 005
- [19] Peng J M, Cai Q, Cheng F *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2017, 694: 24
- [20] Xu D, Wang D L, Yao C *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2016, 29: 105 019
- [21] Yang F, Li S Q, Yan G *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2015, 622: 714
- [22] Bean C P, Doyle M V, Pincus A G. *Phys Rev Lett*[J], 1962, 9(3): 93

Effect of Graphene Doping on the Microstructure and Superconducting Properties of MgB₂ Bulks

Liu Haoran¹, Jin Lihua², Yang Fang², Wang Qingyang², Xiong Xiaomei², Fen Jianqing², Li Chengshan², Zhou Lian^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The graphene doped MgB₂ bulks were synthesized by graphene doping directly, graphene-acetone solution doping, and graphene coating B doping, and the microstructure, critical current density, flux pinning properties were studied. The critical current density of MgB₂ by graphene doping directly gets significant enhancement at low field. However, the superconducting properties for samples synthesized by solution process and coating method do not improve obviously due to the oxidation decreases the activity of B powders.

Key words: superconducting material; MgB₂; critical current density; flux pinning force

Corresponding author: Yang Fang, Ph. D., Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231117, E-mail: yangfang@c-nin.com