

CRYSTAL-LATTICE DEFECTS

PACS numbers: 64.60.My, 64.70.K-, 64.75.g-, 74.25.Wx, 74.62.Bf, 74.62.Dh

Высшие бориды и кислородсодержащие включения как возможные центры пиннинга в сверхпроводящих материалах на основе MgB_2

А. В. Козырев, Т. А. Прихна, П. П. Барвицкий, А. В. Шатерник,
В. Е. Шатерник*

*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская, 2,
04074 Киев, Украина*

**Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Проведено экспериментальное исследование влияния добавок титана (в виде металла, поливалентного оксида и карбида), а также карбида кремния, на формирование фаз и структуры сверхпроводящих материалов на основе MgB_2 , полученных из порошков магния и бора в условиях высоких давлений и температур (2 ГПа, 800–1050°C). Установлено, что присутствие титана и карбида кремния способствует сегрегации кислорода. При повышении температуры синтеза до 1050°C это приводит к образованию большого количества наноразмерных включений, способных выступать в качестве центров пиннинга. При добавлении оксида титана в материале образуется большое количество оксида магния (до 25 мас.%), при этом титан, как и в случае добавления порошка металла, связывает водород. Кроме формирования включений, содержащих кислород, легирующие добавки также оказывают влияние на распределение включений фаз

Corresponding author: Artem Vyacheslavovych Kozyrev
E-mail: artem.v.kozyrev@gmail.com

*V. M. Bakul Institute for Superhard Materials, N.A.S. of Ukraine,
2 Avtozavodska Str.,
UA-04074 Kyiv, Ukraine*

**G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: A. V. Kozyrev, T. A. Prikhna, P. P. Barvitskyi, A. V. Shaternik, and V. E. Shaternik, Higher Borides and Oxygen-Enriched Inclusions as Possible Pinning Centers in MgB_2 -Based Superconducting Materials, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 7: 863–871 (2019) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.41.07.0863](https://doi.org/10.15407/mfint.41.07.0863).

высших боридов — их численность возрастает, а размер уменьшается до значений, сопоставимых с длиной когерентности, так что значительная их часть может быть центрами пиннинга. Этот эффект особенно хорошо замечен при добавлении титана (1050°C), но также наблюдается в присутствии карбида кремния. В результате увеличения количества центров пиннинга внесение легирующих добавок позволяет значительно увеличить плотность критического тока. При 20 К (0 Тл) в результате добавления 10% Ti плотность критического тока в образцах, полученных в условиях высоких давлений и температур (2 ГПа, 1050°C), удалось повысить от $4 \cdot 10^5$ до $7 \cdot 10^5$ А/см², а в результате добавления 10% SiC — от $9 \cdot 10^5$ до $13 \cdot 10^5$ А/см².

Ключевые слова: диборид магния, массивные сверхпроводники, центры пиннинга, плотность критического тока, термобарический синтез.

Проведено експериментальне дослідження впливу добавок титану (у вигляді металу, полівалентного оксиду та карбіду), а також карбіду кремнію, на формування фаз і структури надпровідних матеріалів на основі MgB_2 , що були одержані з суміші порошків магнію і бору в умовах високих тисків і температур (2 ГПа, $800\text{--}1050^{\circ}\text{C}$). Встановлено, що присутність титану і карбіду кремнію сприяє сегрегації оксигену. При збільшенні температури до 1050°C це приводить до утворення великої кількості нанорозмірних включень, що можуть виступати в якості центрів піннінгу. При додаванні оксиду титану у матеріалі утворюється велика кількість оксиду магнію (до 25 мас. %), при цьому титан, як і у випадку додавання порошку металу, зв'язує водень. Крім формування включень, що містять оксиген, легуючі добавки також впливають на розподіл включень фаз вищих боридів — їх кількість збільшується, а розмір зменшується до значень, співставних з довжиною когерентності, так що значна їх частина може бути центрами піннінгу. Цей ефект є особливо помітним при додаванні титану (1050°C), але також спостерігається і в присутності карбіду кремнію. В результаті збільшення кількості центрів піннінгу внесення легуючих добавок дозволяє значно збільшити густину критичного струму. При 20 К (0 Тл) в результаті додавання 10% Ti густину критичного струму в зразках, одержаних в умовах високих тисків і температур (2 ГПа, 1050°C), вдалось підвищити від $4 \cdot 10^5$ до $7 \cdot 10^5$ А/см², а в результаті додавання 10% SiC — від $9 \cdot 10^5$ до $13 \cdot 10^5$ А/см².

Ключові слова: диборид магнію, масивні надпровідники, центри піннінгу, густина критичного струму, термобаричний синтез.

An experimental study of the effect of titanium additives (metal, polyvalent oxide and carbide) and silicon carbide on the formation of phases and structure of MgB_2 -based superconducting materials obtained from magnesium and boron powders under high pressures and temperatures (2 GPa, $800\text{--}1050^{\circ}\text{C}$), is performed. As found, the presence of titanium and silicon carbide promotes the oxygen segregation. At the increasing of synthesis temperature to 1050°C , this leads to the formation of a large number of nanoscale inclusions that can work as pinning centres. In addition, titanium binds hydrogen, which prevents the formation of magnesium hydride. The addition of titani-

um oxide leads to the formation of a large amount of magnesium oxide phase (up to 25% wt.), but titanium, as in the case of pure metal powder, still binds hydrogen. In addition to the formation of nanoscale oxygen-rich inclusions, dopants also cause a change in distribution of higher boride phases—their number increases and the size decreases up to values comparable to the coherence length, so, a significant part of them can be pinning centres. This effect is especially noticeable with titanium (1050°C), but is also observed in the presence of silicon carbide. Due to the increase in the number of pinning centres, the doping with titanium and silicon carbide can significantly increase the critical current density in the bulk MgB_2 -based superconducting materials. During the synthesis from magnesium and boron powders mixture (boron contains 1.5% wt. oxygen) at 2 GPa and 1050°C, the addition of 10% wt. titanium increases the critical current density at 20 K and 0 T from $4 \cdot 10^5$ to $7 \cdot 10^5$ A/cm². In the same case of silicon carbide (boron contains 0.66% wt. oxygen), the critical current density increases from $9 \cdot 10^5$ to $13 \cdot 10^5$ A/cm².

Key words: magnesium diboride, bulk superconductor, pinning centres, critical current density, thermobaric synthesis.

(Получено 2 мая 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что одним из наиболее перспективных методов получения сверхпроводящих материалов на основе MgB_2 является их синтез в условиях высоких давлений и температур, что позволяет предотвратить испарение магния и получить высокоплотный материал с хорошей связанностью между зернами и высокой плотностью критического тока, причем за относительно короткое время (1 час) [1]. Благодаря относительно большой длине когерентности в MgB_2 центрами пиннинга могут быть наноразмерные объекты, в том числе границы зерен, включения других фаз или другие неоднородности структуры, в том числе созданные намеренно — путем легирования или в результате изменения параметров синтеза.

Исследование включений кислорода в объеме MgB_2 на уровне атомного разрешения показали [2], что включения Mg (B, O) размером 20–100 нм образуются в результате упорядоченного замещения бора в узлах кристаллической решетки атомами кислорода, тогда как кристаллическая структура MgB_2 сохраняется. Порядок расположения атомов кислорода определяется его концентрацией в исходных веществах, используемых в синтезе, и в основном происходит в плоскости (010). Присутствие таких включений хорошо коррелирует с увеличением плотности критического тока, что указывает на их роль, как центров пиннинга [2].

В наших предыдущих исследованиях было установлено, что сверхпроводящие свойства MgB_2 зависят от количества, размера и распределения включений высших боридов со стехиометрией,

близкой к MgB_{12} — чем мельче эти включения и чем больше их количество, тем выше плотность критического тока [3]. Кроме того, было показано, что добавки Ti, Ta и Zr могут существенно увеличить плотность критического тока. В отличие от материалов, полученных в условиях атмосферного давления, где улучшение сверхпроводящих свойств в результате добавления Ti или Zr объясняется формированием тонких слоев или включений TiB_2 или ZrB_2 , которые выступают в качестве центров пиннинга [4], в условиях высоких давлений и температур наблюдается другой механизм. Сами по себе включения, содержащие Ti, Zr или Ta, являются крупными, неравномерно размещенными и едва ли могут выступать в качестве центров пиннинга. Однако при этом легирующие добавки оказывают влияние на процессы формирования других фаз в условиях синтеза, в частности поглощают водород (с образованием $\text{TiH}_{1,94}$, ZrH_2 или Ta_2H), что приводит к исчезновению примесей MgH_2 , а также способствуют образованию дисперсных включений MgB_{12} .

Добавки SiC также способствуют повышению плотности критического тока, но за счет сегрегации кислорода в отдельные включения. В работе [5] показано, что такой эффект наблюдается и при добавлении Ti.

В предыдущей работе [6] было показано, что вместо образования матричной фазы MgB_2 в материале происходит формирование твердого раствора кислорода со стехиометрией $\text{MgB}_{1,68-1,74}\text{O}_{0,32-0,26}$, что близко к теоретически рассчитанному — $\text{MgB}_{1,75}\text{O}_{0,25}$.

В настоящей работе рассматриваются процессы формирования наноразмерных структурных неоднородностей, таких как включения Mg–B–O и включения фаз высших боридов, способных оказывать существенное влияние на свойства сверхпроводящих материалов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ/ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА

Образцы сверхпроводящих материалов на основе MgB_2 получали путем синтеза в условиях высоких давлений и температур (2 ГПа, 600–1050°C) из стехиометрической смеси порошков магния и бора с добавлением легирующих добавок в количестве 10% масс. [3] в контакте с гексагональным нитридом бора. В качестве исходных веществ использовали несколько типов аморфного бора производства компании H.C. Starck: (I) 4 мкм, 96,4% чистоты, 1,5% масс. O и (II) <5 мкм, 97,5% чистоты, 0,66% масс. O; а также магний в форме металлической стружки (0,1–0,5 мм, ТУ48-10-93-88); порошок титана (MaTecK, 1–3 мкм, 99% чистоты); порошок карбида кремния (0,2–0,8 мкм); порошок карбида титана TiC (Донецкий завод химреактивов, ТУ 6-09-492-75); полидисперсный поливалентный оксид титана, полученный методом электроэрозионного дисперги-

рования титана в воде (0,1–40 мкм, 49% масс. TiO , 39% масс. Ti_3O , 12% масс. Ti_2O_3). Порошки размельчали и смешивали в планетарном активаторе в атмосфере аргона до образования гомогенной механической смеси, которая помещалась в аппарат высокого давления типа наковальня с углублением. Нагрев осуществлялся под давлением, также как и значительная часть охлаждения после завершения синтеза. Синтез проводили в контакте с гексагональным нитридом бора в квазигидростатических условиях. Фазовый состав определяли методом порошковой рентгенографии с использованием полнопрофильного анализа методом Ритвельда, сканирующей электронной микроскопии с микрорентгеноспектральным анализом, а также методом оже-спектроскопии.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате сравнительного анализа фазового состава и структуры образцов сверхпроводящих материалов на основе MgB_2 , полученных в условиях высоких давлений и температур, было установлено, что во всех случаях происходит формирование, по крайней мере, трех фаз: (1) матричной, (2) кислородсодержащих включений и (3) включений фаз высших боридов. Во всех случаях состав этих фаз зависит от параметров синтеза, что указывает на отсутствие термодинамического равновесия.

В материалах, полученных при температуре 1050°C и под давлением 2 ГПа из порошка, содержащего 1,5% масс. кислорода, стехиометрия матричной фазы, согласно результатам Оже-спектроскопии, соответствует стехиометрии $\text{MgB}_{1,7-2,2}\text{O}_{0,4-0,6}$.

При добавлении порошка поливалентного оксида титана (10% масс.), стехиометрия матричной фазы при температуре синтеза 800°C соответствует $\text{MgB}_{1,6}\text{O}_{0,2}$, а при 1050°C — $\text{MgB}_{2,6}\text{O}_{0,1}$, то есть обогащение матричной фазы кислородом не наблюдается. Напротив, происходит сегрегация кислорода во включения, близкие к оксиду магния. Если при температуре синтеза 800°C большинство включений, содержащих кислород, были определены как $\text{TiO}_{0,8}\text{Mg}_{0,02}$, то при температуре синтеза 1050°C наблюдалось значительное разнообразие в составе кислород содержащих включений — от $\text{TiO}_{0,3}$ до $\text{TiO}_{2,2}\text{Mg}_{1,6}$ (или $\text{Ti}_{0,45}\text{Mg}_{0,73}\text{O}$). То же самое наблюдается и во включениях фаз высших боридов — от $\text{MgB}_9\text{O}_{0,37}$ при 800°C до $\text{MgB}_{6,4}\text{O}_{0,13}$ при 1050°C . Таким образом, при повышении температуры синтеза в присутствии поливалентного оксида титана наблюдается движение в направлении установления термодинамического равновесия, соответствующего образованию отдельных включений фазы MgO и фазы Mg-B , обогащенной бором по сравнению с чистым MgB_2 , что объясняется не столько испарением части магния при нагревании (высокое давление препятствует этому), сколько

связыванием его кислородом.

Результаты исследований фазового состава этих материалов методом рентгеновской дифракции с использованием расшифровки методом Ритвельда показали присутствие большого количества MgO (21–25% масс.), что сопоставимо с количеством кислорода, внесенного в материал путем добавления поливалентного оксида титана.

Как видно из табл. 1, внесение титана в форме порошка чистого металла или карбида не приводит к существенному изменению количества фазы MgO , также как и добавление SiC . При этом высшие бориды вообще не видны на рентгенограмме, поскольку большое количество атомов бора в ячейке кристаллической решетки приводит к снижению интенсивности рефлексов, вплоть до фонового уровня [7]. В то же время, при сравнении данных, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, хорошо заметно отличие в расположении этих включений. Если при температуре 800°C кислородсодержащие включения имеют форму тонких слоев (рис. 1), то с добавлением SiC они образуют отдельные наноразмер-

ТАБЛИЦА 1. Фазовый состав сверхпроводящих материалов на основе MgB_2 , полученных из магния и бора (тип I и II) с добавками (10% масс.) и без них в условиях высоких давлений и температур ($800\text{--}1050^\circ\text{C}$, 2 ГПа, 1 ч), по данным рентгенофазового анализа.

TABLE 1. Phase composition of the superconducting materials based on MgB_2 , obtained from magnesium and boron (type I and II) with additives (10% wt.) and without them under conditions of high pressures and temperatures ($800\text{--}1050^\circ\text{C}$, 2 GPa, 1 h), according to X-ray phase analysis.

Тип бора	Добавка (10% масс.)	$T_{\text{сверхзв}},$ $^\circ\text{C}$	$\text{MgB}_2,$ % масс.	$\text{MgO},$ % масс.	Другие фазы
I	–	800	73	12	Mg, MgH_2
I	Ti	800	72	13	Mg, TiH_2
I	TiC	800	75	13	TiC, TiO_2
I	Ti–O	800	56	25	Mg, TiO_2
I	–	1050	87	13	–
I	Ti	1050	83	14	$\text{TiH}_2, \text{TiB}_2$
I	TiC	1050	78	13	TiC
I	Ti–O	1050	75	21	TiH_2
I	–	1200	76	24	–
II	–	800	91	9	–
II	–	1050	94	6	–
II	SiC	1050	86	6	SiC

ные включения, причем с повышением температуры до 1050°C их количество существенно возрастает.

При добавлении титана в структуре сверхпроводящего материала наблюдается увеличение количества темных включений фаз высших боридов, в том числе мелкодисперсных (рис. 2).

Нужно отметить, что увеличение количества включений высших боридов и кислородсодержащих включений сопровождается значительным повышением плотности критического тока, свидетельствующим об их участии в механизме протекания сверхпроводяще-

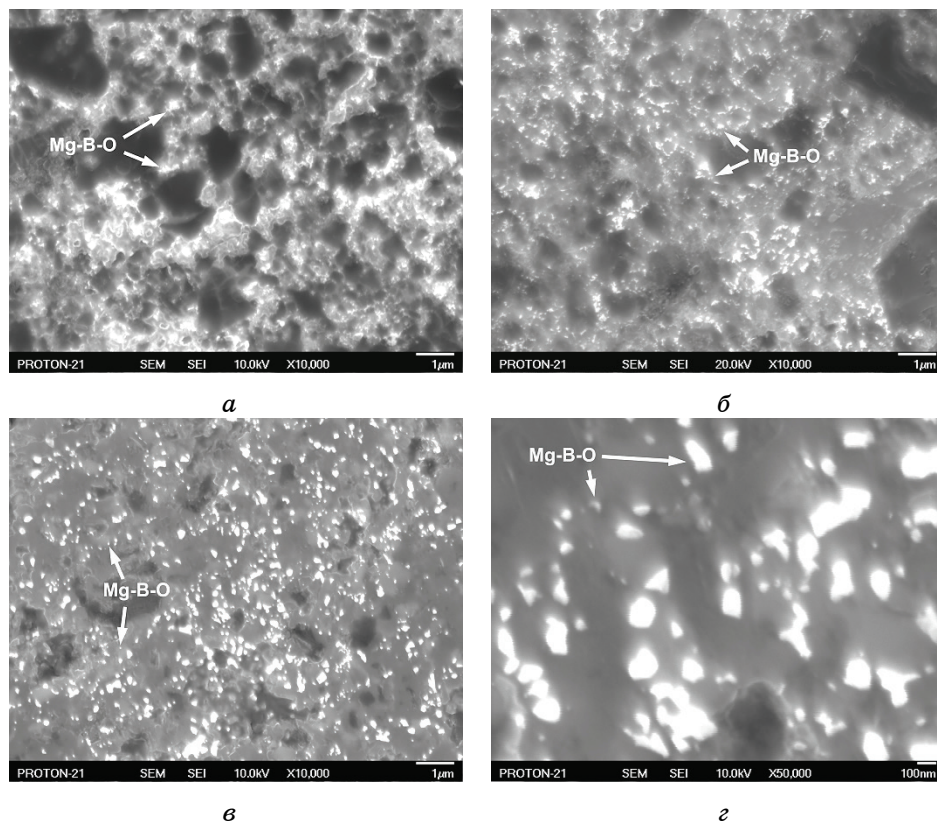


Рис. 1. Структуры сверхпроводящих материалов, полученных из стехиометрической смеси магния и бора (тип II) в условиях высоких давлений (2 ГПа) при температуре 800°C , без добавок (а) и с добавлением 10% масс. SiC (б), а также при 1050°C с добавлением 10% масс. SiC (в–г).

Fig. 1. Structures of superconducting materials obtained from a stoichiometric mixture of magnesium and boron (type II) under high pressures (2 GPa) at 800°C without dopant (a) and with 10% wt. SiC (б), and at 1050°C with 10% wt. SiC (в–г).

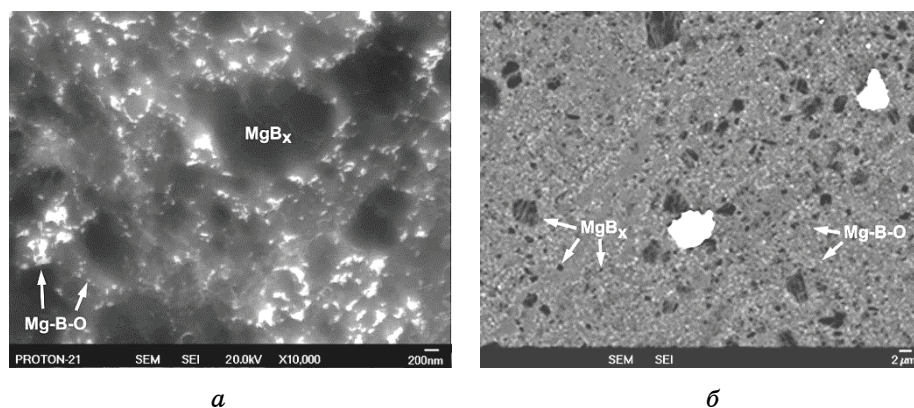


Рис. 2. Структуры сверхпроводящих материалов, полученных из стехиометрической смеси магния и бора (тип I) в условиях высоких давлений и температур (2 ГПа, 1050°C, 1 ч), без добавок (а) и с 10% масс. Ti (б).

Fig. 2. Structures of superconducting materials obtained from a stoichiometric mixture of magnesium and boron (type I) under high pressures and temperatures (2 GPa, 1050°C, 1 h) without dopant (a) and with 10% wt. Ti (б).

го тока в качестве центров пиннинга. При температуре 20 К плотность критического тока в нулевом магнитном поле в результате добавления 10% Ti (В тип I, 2 ГПа, 1050°) увеличилась от $4 \cdot 10^5$ до $7 \cdot 10^5$ А/см², а в результате добавления 10% SiC (В тип II, 2 ГПа, 1050°C) — от $9 \cdot 10^5$ до $13 \cdot 10^5$ А/см².

Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с результатами, полученными для тонких пленок MgB₂ [8], в которых более высокая плотность критического тока объясняется более высокой плотностью более мелких включений, обогащенных кислородом.

4. ВЫВОДЫ

Влияние легирующих добавок на уровень сверхпроводящих свойств материалов на основе MgB₂ заключается в формировании развитой наноструктуры с большим количеством включений, способных служить центрами пиннинга. В присутствии добавок SiC и Ti наблюдаются процессы, связанные с сегрегацией кислорода, а также с распределением фаз высших боридов. Повышение температуры от 800 до 1050°C приводит к интенсификации этих процессов. Избыток кислорода, созданий путем введения в состав сверхпроводящего материала поливалентного оксида титана, не оказывает негативного влияния на уровень сверхпроводящих свойств. При этом образуется значительное количество фазы MgO (до 25% масс.).

Работа выполнена в рамках темы III-3-18 (0776) «Наноинженерия новых высокоэффективных сверхпроводящих и магнитных керамических композиционных материалов и пленочных гетероструктур» Государственный регистрационный номер работы 0118U000008, выполняется согласно Постановления Бюро ВФТПМ НАН Украины от 5.12.2017, протокол № 17.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. T. A. Prikhna, W. Gawalek, Ya. M. Savchuk, A. V. Kozyrev, M. Wendt, V. S. Melnikov, V. Z. Turkevich, N. V. Sergienko, V. E. Moshchil, J. Dellith, Ch. Schmidt, S. N. Dub, T. Habisreuther, D. Litzkendorf, P. A. Nagorny, V. B. Sverdun, H. W. Weber, M. Eisterer, J. Noudem, and U. Dittrich, *IEEE T. Appl. Supercon.*, **19**, No. 3: 2780 (2009).
2. R. F. Klie, J. C. Idrobo, N. D. Browning, A. Serquis, Y. T. Zhu, X. Z. Liao, and F. M. Mueller, *Appl. Phys. Lett.*, **80**: 3970 (2002).
3. T. A. Prikhna, W. Gawalek, Ya. M. Savchuk, T. Habisreuther, M. Wendt, N. V. Sergienko, V. E. Moshchil, P. Nagorny, Ch. Schmidt, J. Dellith, U. Dittrich, D. Litzkendorf, V. S. Melnikov, and V. B. Sverdun, *Supercond. Sci. Technol.*, **20**: S257 (2007).
4. D. Goto, T. Machi, Y. Zhao, N. Koshizuka, M. Murakami, and S. Arai, *Phys. C*, **392–396**: 272 (2003).
5. T. Prikhna, W. Gawalek, Ya. Savchuk, V. Tkach, N. Danilenko, M. Wendt, J. Dellith, H. Weber, M. Eisterer, V. Moshchil., N. Sergienko, A. Kozyrev, P. Nagorny, A. Shapovalov, V. Melnikov, S. Dub, D. Litzkendorf, T. Habisreuther, Ch. Schmidt, A. Mamalis, V. Sokolovsky, V. Sverdun, F. Karau, and A. Starostina, *Phys. C*, **470**: 935 (2010).
6. T. A. Prikhna, V. V. Romaka, A. P. Shapovalov, M. Eisterer, V. Sokolovsky, H. W. Weber, G. E. Grechnev, V. G. Boutko, A. A. Gusev, A. V. Kozyrev, W. Goldacker, V. E. Moshchil, V. B. Sverdun, T. Habisreuther, Ch. Schmidt, V. V. Kovylaev, V. Shaternik, M. V. Karpets, and A. V. Shaternik, *IEEE T. Appl. Supercon.*, **27**, Iss. 4 (2017).
7. B. Birajdar, N. Peranio, and O. Eibl, *Supercond. Sci. Technol.*, **21**: 073001 (2008).
8. T. Prikhna, A. Shapovalov, M. Eisterer, V. Shaternik, W. Goldacker, H. W. Weber, V. Moshchil, A. Kozyrev, V. Sverdun, V. Boutko, G. Grechnev, A. Gusev, V. Kovylaev, and A. Shaternik, *Phys. C*, **533**: 36 (2017).