

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.721'781:539.89

ТОНКАЯ СТРУКТУРА MgB_2 , ЛЕГИРОВАННОГО Y И Gd

© 2022 г. Е. И. Кузнецова^а, Т. П. Криницина^{а, *}, Ю. В. Блинова^а, А. С. Цаплева^б,
И. М. Абдюханов^б, М. В. Дегтярев^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620180 Россия

^бАО «ВНИИИМ», ул. Рогова, 5а, Москва, 620990 Россия

*e-mail: krinitsina@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022 г.

После доработки 07.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа исследована структура сверхпроводящей керамики MgB_2 с различным уровнем легирования Y и Gd (0.5 и 0.005 мас. %). Установлено наличие высокодисперсных включений MgO и боридов Y и Gd. Определен фазовый состав, размеры включений и места их расположения в матрице MgB_2 .

Ключевые слова: диборид магния, легирование, критический ток, сверхпроводимость

DOI: 10.31857/S001532302209008X

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим исключительным свойствам металлокерамический сверхпроводник MgB_2 стал отличной альтернативой коммерческим низкотемпературным сверхпроводящим материалам, таким как NbTi и Nb₃Sn [1]. Тем не менее MgB_2 по своей природе является сверхпроводником со слабым пиннингом потока. Токонесущая способность быстро падает с увеличением внешнего магнитного поля, поскольку MgB_2 обладает довольно низким критическим полем (H_{c2}) и полем необратимости (H^*). Средством решения этой проблемы является введение центров пиннинга, фиксирующих вихри потока Абрикосова, что позволяет увеличить критический ток (J_c). Методом легирования могут быть введены различные типы центров пиннинга, например, частицы второй фазы внутри и по границам зерен, что будет препятствовать росту зерна и увеличит тем самым протяженность границ, а также внесет искажения в решетку. Для того чтобы центры пиннинга были эффективными для увеличения J_c , они должны иметь размеры, большие, чем длина когерентности. В MgB_2 она оценивается в диапазоне от 2 до 10 нм [2].

Ряд химических элементов, прежде всего Al и C, в определенных количествах и при оптимальных способах легирования могут встраиваться в решетку MgB_2 , замещая Mg и B соответственно. В результате такого рода замещения происходит искажение решетки, что приводит к уменьшению длины когерентности. H_{c2} и H^* фактически уве-

личиваются за счет дополнительного внутрислоевого рассеяния на *a* и *n* орбиталях. К сожалению, эти улучшения сопровождаются понижением критической температуры сверхпроводящего перехода T_c [2].

В последние годы для легирования MgB_2 было испытано очень большое количество различных химических элементов [1, 3]. Органические соединения или покрытый углеродом аморфный B использовали в качестве прекурсоров для изготовления MgB_2 с превосходными характеристиками J_c [4]. Среди всех легирующих элементов, редкоземельные элементы (RE) проявляют некоторые уникальные свойства: RE реагируют с B, образуя примеси REB и REB₄ [5–8]. По сравнению с Al, многим видам ионов RE трудно замещать Mg в решетке MgB_2 из-за большего диаметра ионов, чем объясняется низкая растворимость таких элементов как Y, La, Pr, Ce, Dy, Lu и Ho в решетке MgB_2 [8]. Кроме того, некоторые RE, например, Ho, Dy и Nd, обладают сильными магнитными моментами. В отличие от угнетающего влияния ферромагнитных переходных металлов на сверхпроводимость MgB_2 , включения их оксидов (Ho₂O₃, Dy₂O₃, и Nd₂O₃) в MgB_2 оказывают незначительное влияние на T_c , в то время как J_c значительно увеличивается [4].

В целом, RE и REO (оксиды редкоземельных элементов) в MgB_2 могут образовывать примеси REB или MgO, которые сдерживают рост зерен MgB_2 , что приводит к измельчению зерен и увеличению плотности границ зерен. Примеси, вы-

деляющиеся внутри зерна или по границам зерен при увеличении протяженности последних, действуют как эффективные центры пиннинга потока, значительно повышая $J_c(H)$. Например, в работе [9] приведены результаты исследования MgB₂, легированного 3 мас. % Ho₂O. J_c в поле 5 Тл при 20, 10 и 5 К, достигает 1.0×10^3 , 2.0×10^4 и 1.2×10^5 А/см², соответственно. С помощью ПЭМ обнаружено, что мелкие частицы наноборидов (~20 нм) HoB₄ встроены в MgB₂ внутри зерен и отвечают за увеличение J_c . Сравнение эффектов легирования RE показало, что Ho, Dy и Y являются самыми перспективными легирующими элементами для достижения высоких $J_c(H)$ в MgB₂.

Совместное легирование RE с другими легирующими элементами позволяет одновременно повысить силу пиннинга потока и связность зерен. Так, в работе [10] при использовании совместного легирования графеном (GO) и REO в MgB₂ наблюдали существенное увеличение J_c и H_{c2} ($J_c \sim 10^4$ А/см² при 4.5 Тл и 5 К) за счет точечного пиннинга (вклад GO) и зернограничного пиннинга (за счет REO). Авторы работы [11] получили значительное увеличение J_c (10^4 А/см² в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К) за счет легирования 10 мас. % ацетата иттрия Y(C₂H₃O₂)₃. Улучшение характеристик J_c в образцах, легированных ацетатом иттрия, можно объяснить совместным влиянием замены В углеродом и более сильным закреплением потока за счет образовавшихся наночастиц.

В большей части опубликованных работ в качестве доказательства легирования использовали данные рентгеноструктурного анализа, показывающие изменение параметров решетки или выделение вторых фаз. Структура MgB₂, легированного RE, изучена мало, а в принципе установлено, что эффективность центров пиннинга зависит от их размеров, состава и распределения. Кроме того, насколько нам известно, попытки легирования MgB₂ гадолинием не предпринимались. Поэтому цель работы состоит в том, чтобы получить однородно легированную керамику MgB₂ с оптимальными по размеру и распределению частицами вторых фаз на основе Y и Gd и охарактеризовать микроструктуру, что поможет лучше понять влияние различных микроструктурных особенностей на значения J_c и T_c .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Смесь из порошков магния и аморфного бора с атомным соотношением 1 : 2 и легирующего элемента, который вводили с использованием водного раствора солей азотной кислоты Y₂(NO₃)₃·6H₂O или Gd₂(NO₃)₃·6H₂O, прессовали в таблетки диаметром ~7 мм и высотой ~3 мм. Таблетки отжигали при 850 и 900°С, образцы с большим количеством

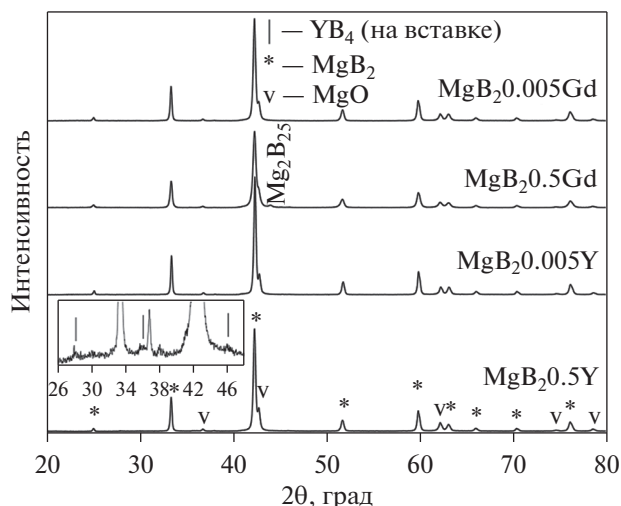


Рис. 1. Рентгенограммы образцов.

легирующего элемента отжигали при более высокой температуре. Затем отожжённые образцы измельчали, а полученный порошок вновь компактировали в таблетки.

При высокой температуре соль азотной кислоты разлагается: $4Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = 2Y_2O_3 + 6N_2O_5 + 24H_2O$. Температура разложения легирующей примеси ниже температуры спекания 850–900°С. Y(NO₃)₃ разлагается с образованием Y₂O₃ и затем Y реагирует с B с образованием YB₄. В любом случае, это уменьшает количество бора, доступного для образования MgB₂. При этом избыток магния окисляется с образованием MgO.

Были получены образцы с содержанием Y или Gd 0.5 и 0.005 мас. %.

Микроструктура исследована с помощью рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактомере Empyrean в излучении CuKα и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на микроскопе Tescan G² 30. Съёмку проводили при ускоряющем напряжении 300 кВт. Для ПЭМ-исследования порошки MgB₂ осаждали на Cu-сеточки с углеродной подложкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенографического исследования (рис. 1) показывают, что во всех образцах основной фазой является MgB₂ и присутствует небольшое количество фазы MgO, которая является наиболее распространенной примесью [12, 13]. Кроме того, наблюдается небольшое количество фазы Mg₂B₂₅ в образце, легированном 0.5Gd, и можно выделить слабые пики, принадлежащие фазе YB₄ в образце MgB₂:0.5Y (указаны рисками

Таблица 1. Содержание фаз в образцах и параметры решетки MgB_2 (об.%)

Легирующий элемент	MgO	MgB_2	Mg_2B_{25}	a_{MgB_2} , нм	c_{MgB_2} , нм
0.5Y	5%	95%	—	0.3092	0.3538
0.005Y	6%	94%	—	0.3088	0.3529
0.5Gd	3%	92%	5%	0.3091	0.3533
0.005Gd	5%	95%	—	0.3091	0.3536

на вставке). В таблице приведены данные о фазовом составе и параметры решетки MgB_2 всех исследованных образцов. Параметры кристаллической решетки a и c для MgB_2 соответствуют нелегированному соединению MgB_2 и становятся больше с увеличением содержания иттрия. Иттрий и, особенно, гадолиний — элементы с более крупными ионными радиусами. Замещение этими элементами может объяснить увеличение параметров решетки MgB_2 в образцах, даже слабо легированных (см. табл. 1). В исследованиях [2–8],

упомянутых во введении, бориды RE присутствовали как примесные фазы и не образовывали однородных твердых растворов с MgB_2 из-за низкой растворимости RE в решетке диборида [9].

Однако рентгеновские данные, полученные в нашем исследовании, указывают на деформацию решетки MgB_2 , возникающую при легировании. В работе [14] предполагается, что незначительное искажение решетки MgB_2 , может быть вызвано деформацией, создаваемой вокруг дисперсных выделений, а не непосредственно элементарным замещением.

Легирование Y. На рис. 2 показаны типичные структуры керамики MgB_2 0.005Y. ПЭМ-изображения показали, что размер зерен составляет 50–200 нм, но на некоторых участках зерна трудно различить, так как они хорошо консолидированы. Рефлексы на микродифракционных картинах принадлежат матричной фазе MgB_2 (хорошо выделено направление [110]) и мелкодисперсным фазам MgO и, вероятнее всего, YB_4 , которым соответствует слабое диффузное кольцо с $d = 0.213$ нм.

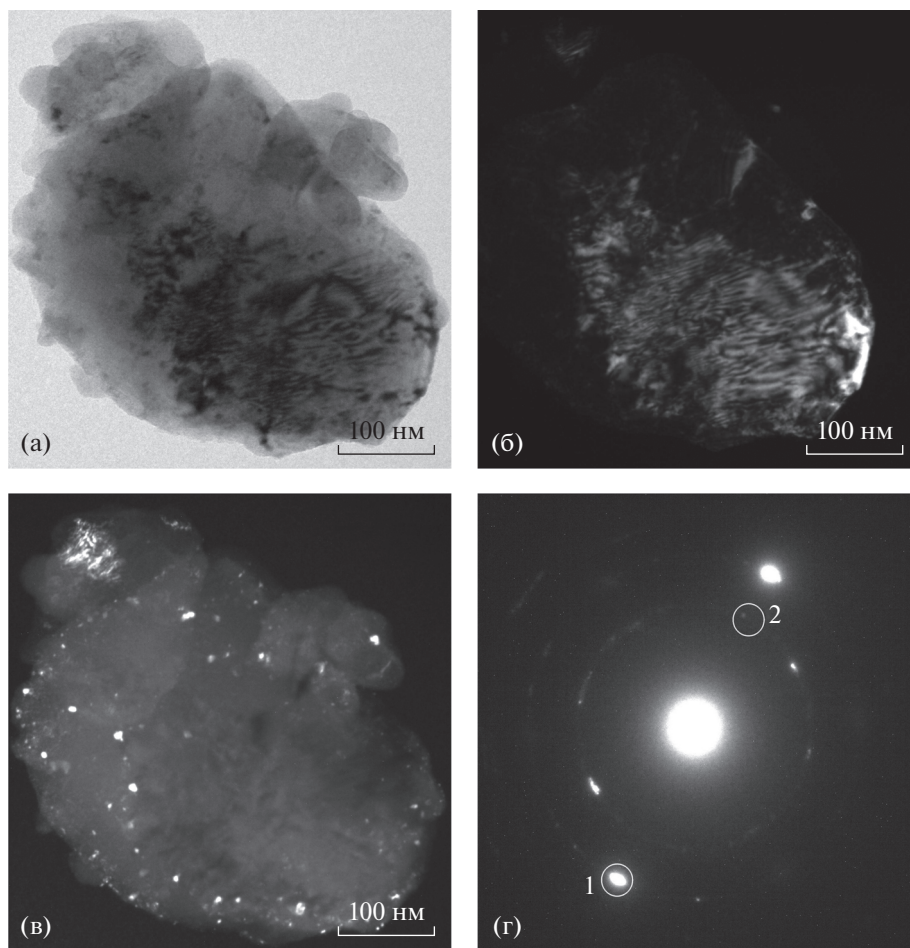


Рис. 2. Микроструктура керамики MgB_2 0.005Y: а — светлопольное изображение, б — темнопольное изображение в рефлексе $\text{MgB}_2(110)$ (обозначено на электронограмме кольцом 1), в — темнопольное изображение в рефлексах, принадлежащих $\text{MgB}_2(101)$, MgO_{200} и $\text{YB}_4(221)$ (обозначено на электронограмме кольцом 2), г — электронограмма.

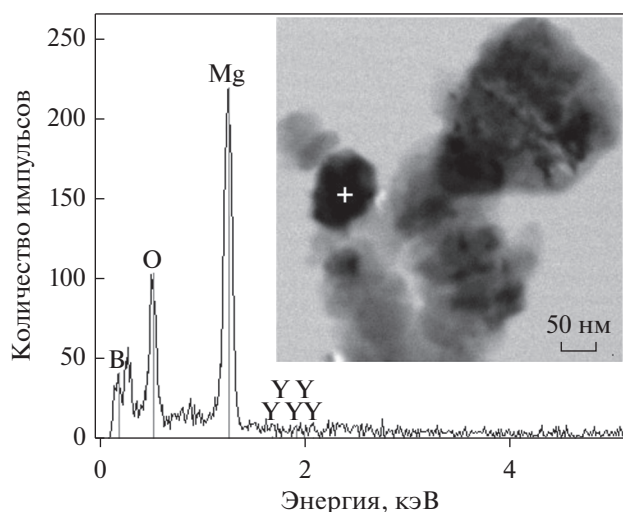


Рис. 3. ЭДС-спектры керамики MgB₂0.005Y, полученные с зерна, отмеченного на вставке.

На темнопольном изображении (рис. 2б), полученном в сильном рефлексе матричной фазы с $d_{110} = 0.154$ нм (обозначено кружком 1), светятся зерна MgB₂. На темнопольном изображении (рис. 2в), полученном в кольце 2, которое может принадлежать MgB₂ ($d_{101} = 0.213$ нм), MgO ($d_{200} = 0.210$ нм) и YB₄ ($d_{221} = 0.213$ нм), светятся мелкие включения (~10 нм), расположенные, в основном, по границам зерен MgB₂. Межплоскостные расстояния в соединениях MgB₂, MgO и YB₄ довольно близкие, что затрудняет идентификацию этих фаз.

ЭДС-анализ выявил наличие Mg, B, O и очень слабые пики, которые можно соотнести с иттрием (рис. 3). Это свидетельствует о том, что наноразмерные включения могут принадлежать MgO и YB₄. Кислород может присутствовать в керамике MgB₂ в виде частиц MgO или входить в решетку матрицы [15]. ПЭМ в режиме прямого разрешения (рис. 4а, 4б) показала, что на границах зерен образуются довольно крупные, размером ~20 нм, частицы MgO. Полосчатый контраст в частице образован проекциями плоскостей {111} MgO, $d_{111}\text{MgO} = 0.242$ нм (рис. 4а).

Помимо MgO, в структуре MgB₂ в качестве сопутствующих фаз могут присутствовать высшие бориды магния, образующиеся во время синтеза [12]. Методом ПЭМ прямого разрешения наблюдали проекции плоскостей с $d = 0.441$ нм (рис. 4б), что соответствует плоскостям {110} фазы MgB₄.

На рис. 5 показано темнопольное ПЭМ изображение, полученное от осажденных на сеточки мелкодисперсных порошков MgB₂0.5Y. В рефлексах, которые могут принадлежать фазам YB₄ и MgO (согласно расчетам микродифракции и данными рентгеновской дифракции), светятся включения размером 10–50 нм.

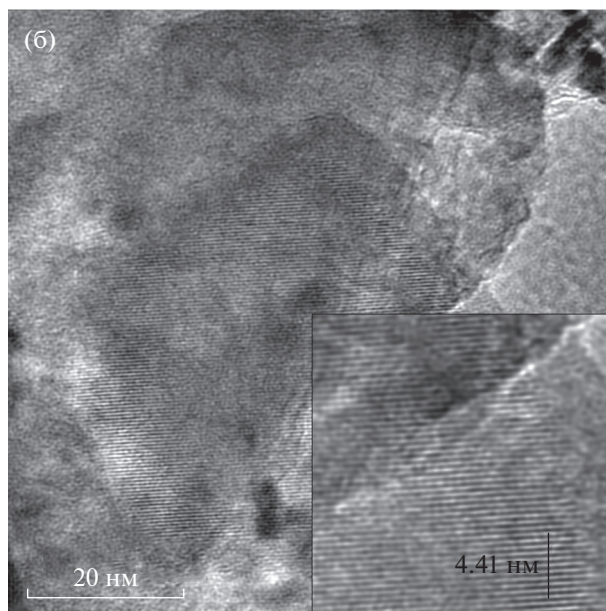
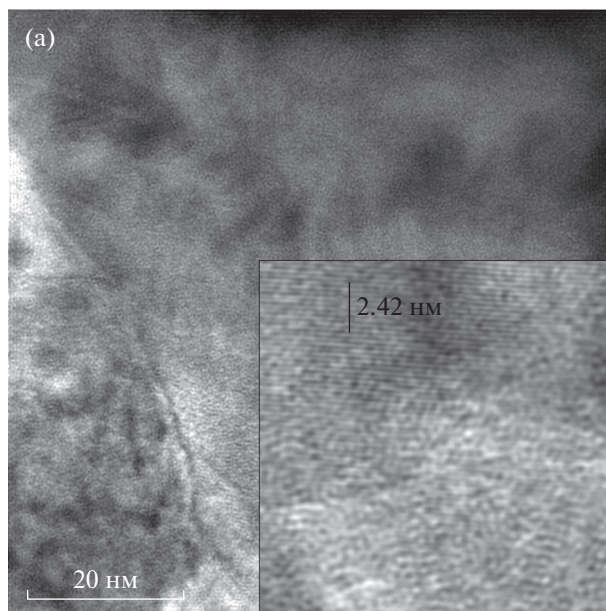


Рис. 4. Микрофотографии, полученные в режиме прямого разрешения, структуры керамики MgB₂0.005Y. На вставках с большим увеличением видны проекции плоскостей MgO₁₁₁ (а) и MgB₄(110) (б).

С участка светлопольного ПЭМ-изображения с большим увеличением, на котором хорошо видны и те, и другие частицы, получены ЭДС спектры, которые показывают, что Mg и B достаточно равномерно распределены в зерне, но встречаются области с повышенным содержанием иттрия и повышенным содержанием кислорода (ограниченный объем статьи не позволил представить данные ЭДС). Трудно провести прямой локальный ЭДС-анализ этих включений, поскольку они слишком маленькие и перекрывают друг друга.

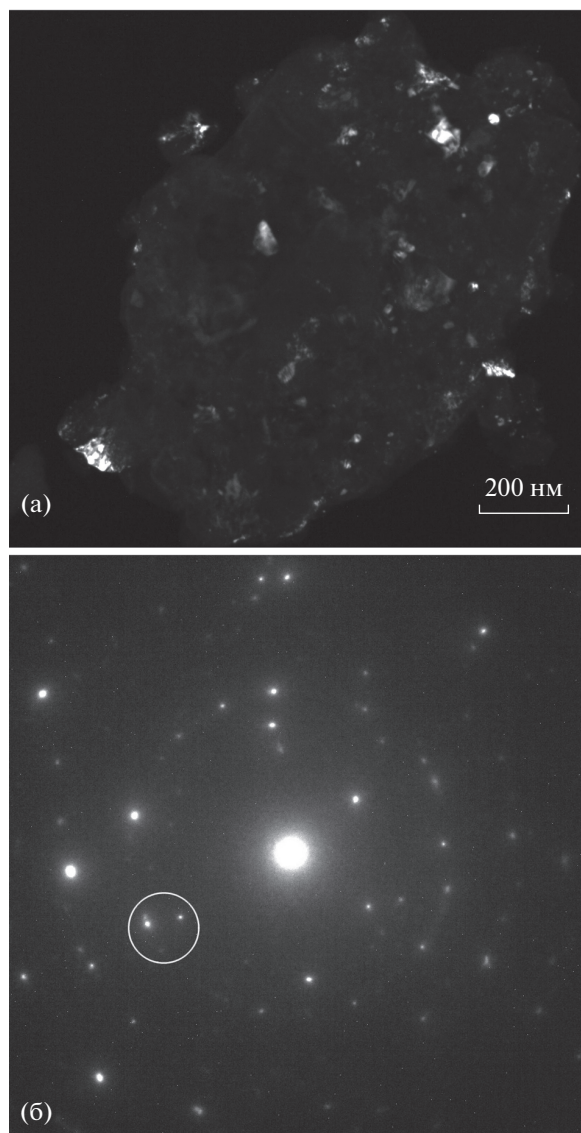


Рис. 5. Микроструктура керамики $\text{MgB}_2\text{-}0.5\text{Y}$, а – темнопольное изображение в рефлексах, которые могут принадлежать YB_4 и MgO (обведены кружком на дифракционной картине); б – электронограмма.

Однако, судя по картам распределения элементов, эти наночастицы, скорее всего, принадлежат MgO и YB_4 . Причем, более мелкие принадлежат YB_4 , так как иттрий мелкодисперсно распределен на сильном однородном фоне магния и бора, а более крупные – MgO , на это указывают кластеры кислорода. Кроме того, было проведено линейное ЭДС сканирование матрицы и частицы второй фазы, т. е. получено распределение элементов по линии сканирования, проходящей через отдельную (насколько это возможно) частицу. В частице, по сравнению с матрицей, содержание бора снижается, а магния и кислорода – повышается. Слегка повышается содержание иттрия. Комбинируя результаты сканирования для Mg, B, O и Y, можно сделать вывод, что Y связан с B, а Mg с O, что указывает на присутствие фаз MgO и YB_4 . Сигнал от меди исходит от Cu-сеточки и находится на одном уровне. Содержание азота, как и иттрия, слегка растет в частице, что, по-видимому, предопределено способом легирования, и в качестве источника азота служит кристаллогидрат нитрата иттрия (рис. 6).

На рис. 7 представлена микроструктура включений, полученная с помощью ПЭМ в режиме прямого разрешения. На микрофотографии хорошо выявляются частицы YB_4 . Наблюдаемый полосчатый контраст в одной частице образован проекциями плоскостей $\{201\}$ и в другой – $\{200\}$ с межплоскостными расстояниями $d_{201}\text{YB}_4 = 0.262$ нм и $d_{200}\text{YB}_4 = 0.366$ нм соответственно, две частицы показаны на вставках с большим увеличением. Форма частиц близка к сферической, а размер 10–15 нм. Видно, что частицы такого же размера и формы наблюдаются и на границе, и внутри зерна. Такие нановключения могут выступать в качестве новых центров пиннинга, связанных с легированием, и усиливать закрепление потока в MgB_2 . В то же время нановключения, лежащие на границе зерна, могут служить ингибиторами роста зерен, предотвращая их укрупнение.

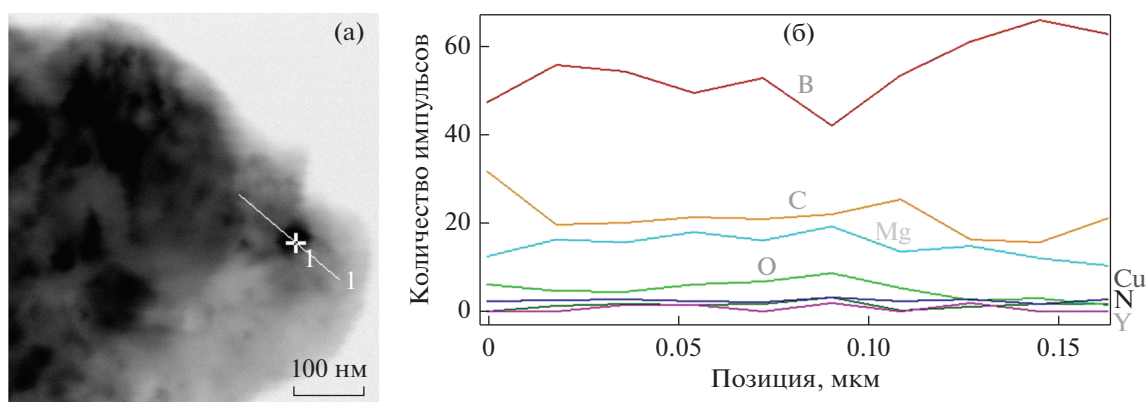


Рис. 6. Светлопольное ПЭМ-изображение структуры керамики $\text{MgB}_2\text{-}0.5\text{Y}$ (а) с распределением элементов по линии сканирования (б).

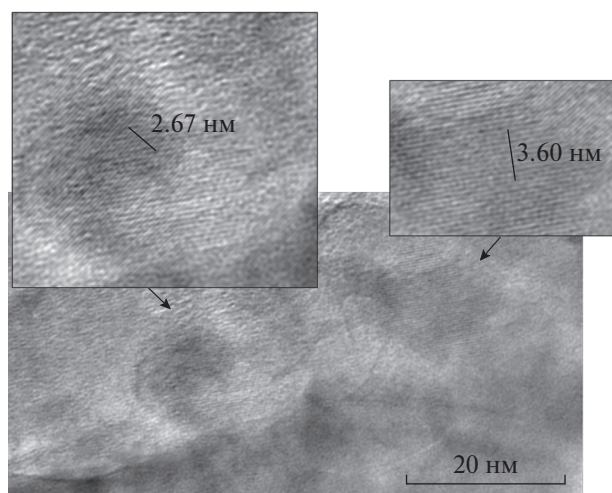


Рис. 7. Микрофотография ПЭМ в режиме прямого разрешения структуры керамики $MgB_2:0.5Y$, на вставках с большим увеличением показана структура кристаллитов YB_4 .

Легирование Gd. На рис. 8 показаны типичные ПЭМ микрофотографии с меньшим и большим увеличением структуры керамики $MgB_2:0.005Gd$. Размер зерен MgB_2 составляет 50–200 нм. При большем увеличении (рис. 8в) в теле зерна наблюдаются включения размером 5–10 нм, которые по результатам расчета картин микродифракции могут принадлежать MgO и Gd_2B_5 . Размер зерен керамики $MgB_2:0.5Gd$ может составлять даже немного меньше 50 нм, как видно на темнопольном изображении, полученном в матричном рефлексе (рис. 9а). На темнопольном изображении в рефлексах MgB_2 ($d_{100} = 0.271$ нм) и, возможно, Gd_2B_5 ($d = 0.3048$ нм), отмеченных на рис. 9г, наблюдаются мелкие включения (рис. 9б). При большем увеличении (рис. 9в) можно оценить размер частиц в 5–10 нм, при этом на микродифракционной картине присутствуют несколько рефлексов с $d = 0.448$ нм. Было проведено тщательное исследование кристаллической структуры этих включений. Были проанализированы соединения на основе Mg–B и бориды гадолиния с соответствующей структурой. Среди них наиболее подходящими оказались Gd_2B_5 , GdB_{12} и $GdBO_3$.

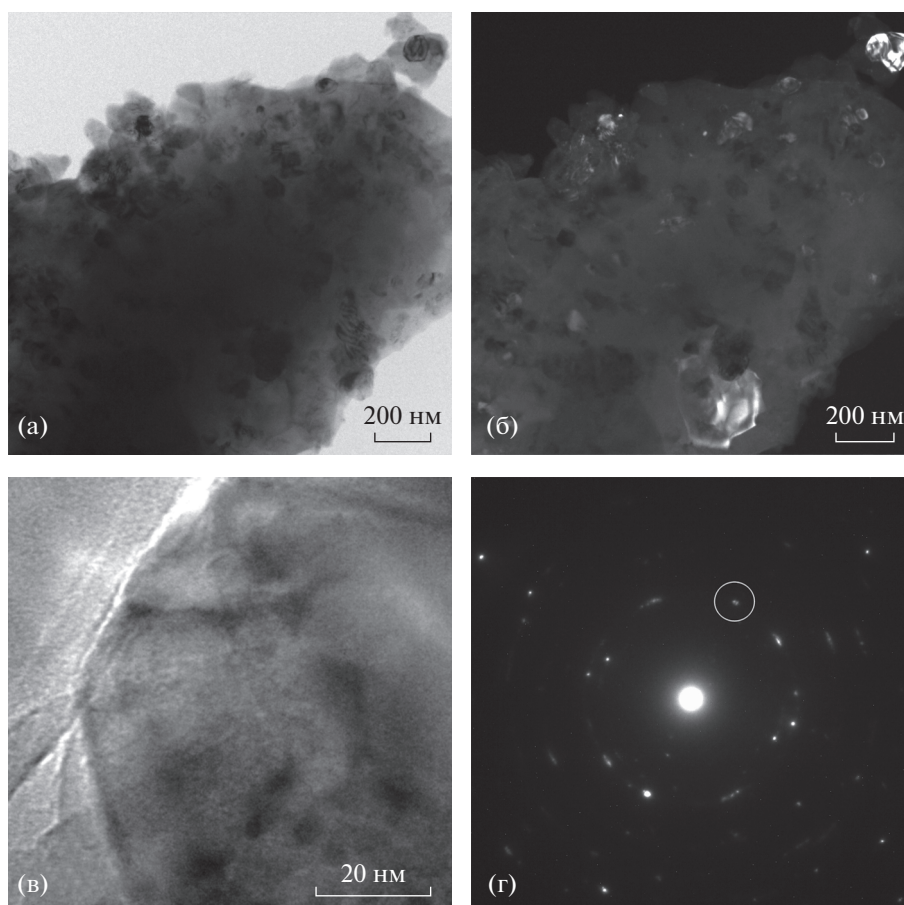


Рис. 8. Микроструктура керамики $MgB_2:0.005Gd$: а – светлопольное изображение, б – темнопольное изображение в рефлексах $MgB_2(101)$ и MgO_{111} (показано кружком), в – светлопольное изображение при большем увеличении, г – дифракционная картина.

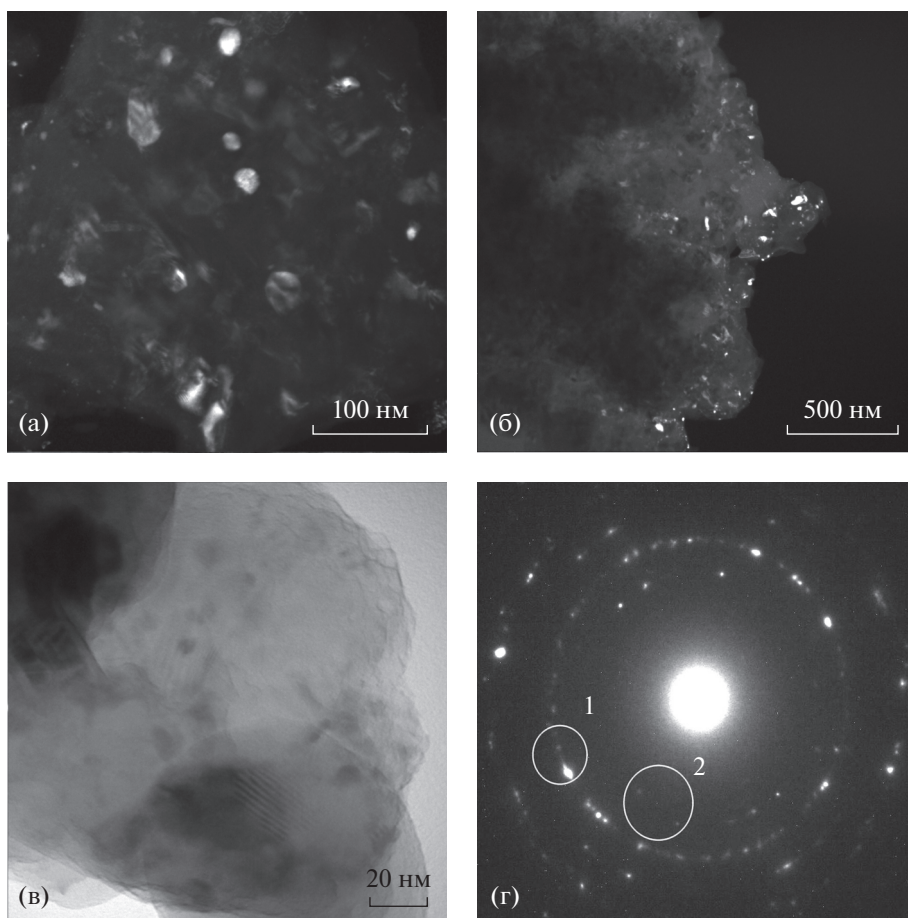


Рис. 9. Микроструктура керамики $\text{MgB}_2\text{0.5Gd}$: а – темнопольное изображение в матричном рефлексе $\text{MgB}_{2(101)}$ (обведен кольцом 1), б – темнопольное изображение в рефлексах $\text{MgB}_{2(100)}$ (обведены кольцом 2), в – светлопольное изображение при большем увеличении, г – дифракционная картина.

Особенностью керамики MgB_2 , легированной RE, является хорошая консолидация зерен и отсутствие пористости. Обычно, спеченная керамика MgB_2 представляет собой чередующиеся области или слабосвязанных зерен с аморфной прослойкой на границах или хорошо связанных зерен со структурно неповрежденными границами. В данной работе в керамике, легированной гадолинием, наблюдались, в основном, чистые и четко определенные границы. На рис. 10 показаны такие зерна, с типичными для $\text{MgB}_2\text{0.5Gd}$ и $\text{MgB}_2\text{0.05Gd}$ границами. В легированной иттрием керамике границы зерен не такие чистые, но толщина аморфного слоя не превышает 10 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза при температуре 850–900°C получен нанокompозитный металлокерамический сверхпроводник MgB_2 с различным уровнем легирования Y и Gd. Определе-

ны особенности микроструктуры, оказывающие, согласно литературным данным [4–8], непосредственное влияние на сверхпроводящие свойства фазы MgB_2 . Показано, что при легировании в малых количествах (согласуется с данными авторов [8]), Y и Gd в сколько-нибудь значительной степени не входят в решетку MgB_2 . Это означает, что небольшое количество Y и Gd (не превышающее $x = 0.5$) может быть эффективно введено в смесь прекурсоров для синтеза сверхпроводящей керамики на основе MgB_2 без изменения стехиометрии матричной фазы. Размер зерна матрицы составляет 50–200 нм. Y и Gd образуют внедренные в матрицу боридные включения разного состава размером 5–15 нм, способные действовать как эффективные центры закрепления потока.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки (тема “Давление”). Электронно-микроскопические исследования проведены в отделе электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН.

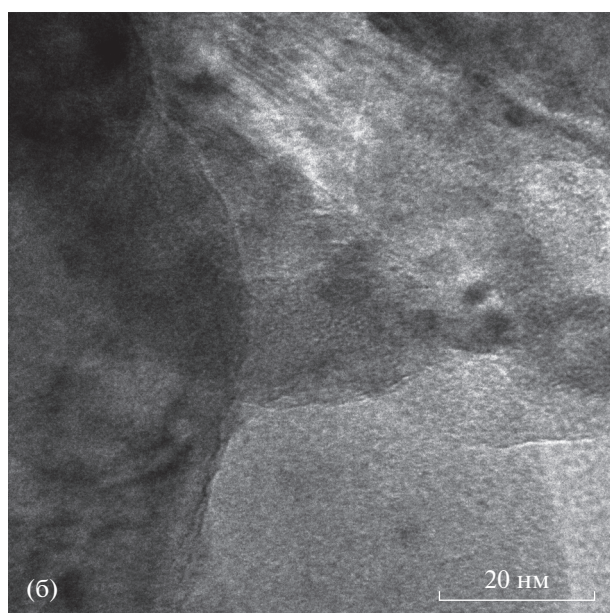
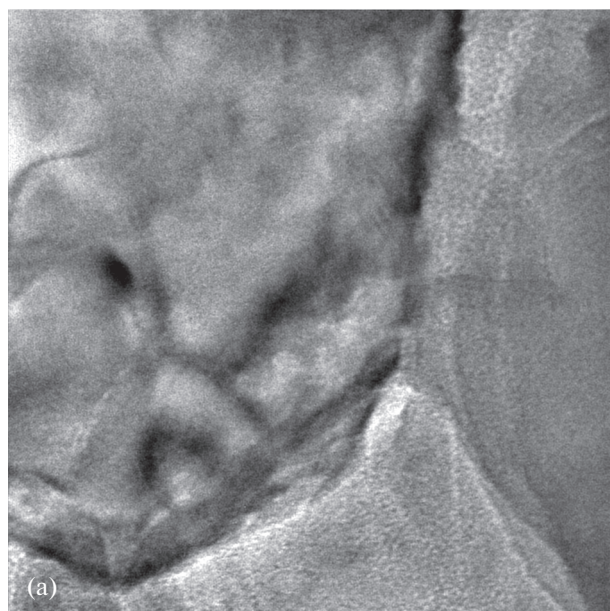


Рис. 10. ПЭМ-изображение в режиме прямого разрешения структуры керамики, а – MgB₂:0.5Gd, б – MgB₂:0.005Gd.

Авторы благодарят Е.В. Шалаеву за неоценимую помощь в приготовлении образцов для ПЭМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Криницина Т.П., Кузнецова Е.И., Дегтярев М.В., Блинова Ю.В. Сверхпроводники на основе MgB₂: структура и свойства // ФММ. 2021. Т. 122. С. 1271–1295.
2. Dyson J., Rinaldi D., Varucce G., Albertini G., Sprio S., Tampieri A. Flux Pinning in Y- and Ag-Doped MgB₂ // Advances in Materials Physics and Chemistry. 2015. V. 5. № 10. P. 427–437.

3. Цаплева А.С., Абдюханов И.М., Панцырный В.И., Алексеев М.В., Раков Д.Н. Материаловедение современных технических сверхпроводящих материалов // ФММ. 2022. Т. 123. № 9 (в печати).
4. Li W., Kang J., Fu S., Hu Y., Hu P., Zhu M., Li Y. Rare earth doping effects on superconducting properties of MgB₂: A review // J. Rare Earths. 2018. V. 37. № 2. P. 124–133.
5. Katsura Y., Shimoyama J., Yamamoto A., Horii S., Kishio K. Effects of rare earth doping on the superconducting properties of MgB₂ // Physica C. 2007. V. 463–465. P. 225–228.
6. Chen S.K., Wei M., MacManus-Driscoll J.L. Strong pinning enhancement in MgB₂ using very small Dy₂O₃ additions // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 192512.
7. Batalu D., Aldica Gh., Burdusel M., Badica P. Short review on rare earth and metalloid oxide additions to MgB₂ as a candidate superconducting material for medical applications // Key Eng. Mater. 2015. V. 638. P. 357–362.
8. Ojha N., Malik V.K., Bernhard C., Varma G.D. Enhanced superconducting properties of Eu₂O₃-doped MgB₂ // Physica C. 2009. V. 469. P. 846–851.
9. Pan X.F., Cheng C.H., Zhao Y. Effect of Rare-Earth Oxides Doping on the Superconductivity and Flux Pinning of MgB₂ Superconductor // J. Supercond. Novel Magn. 2011. V. 24. P. 1611–1616.
10. Sudesh, Das S., Bernhard C., Varma G.D. Enhanced superconducting properties of rare-earth oxides and graphene oxide added MgB₂ // Physica C. Superconductivity and its Applications. 2014. V. 505. P. 32–38.
11. Wang D., Gao Z., Zhang X., Yao Ch., Wang Ch., Zhang S., Ma Y., Awaji S., Watanabe K. Enhanced J_c-B properties of MgB₂ tapes by yttrium acetate doping // Supercond. Sci. Tech. 2011. V. 24. P. 075002 (6).
12. Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Сударева С.В. Тонкая структура массивного сверхпроводника MgB₂ после деформации и термической обработки // ФММ. 2017. Т. 118. № 4. С. 364–371.
13. Криницина Т.П., Кузнецова Е.И., Блинова Ю.В., Раков Д.Н., Белотелова Ю.Н., Сударева С.В., Дегтярев М.В., Романов Е.П. Структура и стабильность сверхпроводящей сердцевинки одножильного трубчатого композита MgB₂/Cu,Nb с высоким критическим током // ФММ. 2014. Т. 115. № 6. С. 573–582.
14. Yang Y., Sumption M.D., Collings E.W. Influence of Metal Diboride and Dy₂O₃ Additions on Microstructure and Properties of MgB₂ Fabricated at High Temperatures and under Pressure // Scientific Reports. 2016. V. 6. Article number: 29306.
15. Кузнецова Е.И., Акиенцев Ю.Н., Есин В.О., Сударева С.В., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Новожинов В.И., Романов Е.П. Механизмы образования массивной сверхпроводящей фазы MgB₂ при высоких температурах // ФММ. 2015. Т. 57. С. 859–865.