

Формирование наноструктуры материалов на основе диборида магния с высокими значениями сверхпроводящих характеристик

Т.А. Прихна¹, А.П. Шаповалов^{1,2}, Г.Е. Гречнев³, В.Г. Бутько⁴, А.А. Гусев⁴,
А.В. Козырев¹, М.А. Белоголовский^{2,5}, В.Е. Моциль¹, В.Б. Свердун¹

¹*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, г. Киев, Украина*
E-mail: shapovalovap@gmail.com

²*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 36, г. Киев, Украина*

³*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины*
пр. Науки, 47, г. Харьков, Украина

⁴*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, Украина*

⁵*Донецкий национальный университет, ул. 600-летия, 21, г. Винница, Украина*

Статья поступила в редакцию 9 февраля 2016 г., опубликована онлайн 23 марта 2016 г.

Представлен анализ сверхпроводящих свойств массивных материалов на основе диборида магния, полученных путем нагрева при высоких квазигидростатических давлениях (1–2 ГПа) методами горячего прессования (30 МПа), электроспекания под давлением (16–96 МПа) и свободного спекания. Показано, что оптимизация распределения примесей в MgB_2 достигается путем варьирования условий синтеза и введением легирующих добавок. В частности, в синтезированных при 2 ГПа поликристаллических MgB_2 материалах с большим количеством примесного кислорода получены высокие плотности критического тока (10^6 и 10^3 А/см² в магнитных полях 1 и 8,5 Тл при температуре 20 К). Установлено, что примесный кислород в основном локализован в гомогенно распределенных в матрице нанослоях или нановключениях, которые являются центрами пиннинга, причем сама MgB_2 матрица также содержит небольшое количество растворенного кислорода. Примесный или специально добавленный углерод, входя в структуру диборида магния, приводит к росту критических магнитных полей до значений $B_{c2}(22\text{ К}) = 15$ Тл и $B_{irr}(18,5\text{ К}) = 15$ Тл. Приведены результаты первопринципных расчетов электронной структуры и стабильности соединений на основе диборида магния при условии частичного замещения бора кислородом или углеродом, на основе которых показано, что углероду выгоднее распределяться в структуре MgB_2 гомогенно, а атомам кислорода выгоднее замещать бор попарно в ближайших позициях или формировать зигзагообразные цепочки.

Представлено аналіз надпровідних властивостей масивних матеріалів на основі дибориду магнію, отриманих шляхом нагрівання при високих квазигідростатичних тисках (1–2 ГПа), методами горячого пресування (30 МПа), електроспінання під тиском (16–96 МПа) і вільного спікання. Показано, що оптимізація розподілу домішок в MgB_2 досягається шляхом варіювання умов синтезу і введенням легируючих добавок. Зокрема, в синтезованих при 2 ГПа полікристалічних MgB_2 матеріалах з великою кількістю домішкового кисню були отримані високі густини критичного струму (10^6 і 10^3 А/см² в магнітних полях 1 і 8,5 Тл при температурі 20 К). Встановлено, що домішковий кисень є в основному локалізований в гомогенно розподілених в матриці наношарах або нановключеннях, які є центрами піннінгу, причому сама MgB_2 матриця також містить невелику кількість розчиненого кисню. Домішковий або спеціально доданий вуглець, входячи в структуру диборида магнію, призводить до зростання критичних магнітних полів до значень $B_{c2}(22\text{ К}) = 15$ Тл і $B_{irr}(18,5\text{ К}) = 15$ Тл. Наведено результати першопринципних розрахунків електронної структури і стабільності сполук на основі диборида магнію за умови часткового заміщення бору киснем або вуглецем, на основі яких показано, що вуглецю

вигідніше розподілятися в структурі MgB_2 гомогенно, а атомам кисню вигідніше заміщати бор попарно в найближчих позиціях або формувати зигзагоподібні ланцюжки.

PACS: 74.70.Ad Металлические сплавы и двойные соединения (включая Al_5 , MgB_2 , и т.п.);
74.20.Pq Расчет электронной структуры;
74.62.Dh Влияние дефектов кристаллической структуры, допирования и замещения;
74.25.Sv Критические токи.

Ключевые слова: сверхпроводящие материалы на основе MgB_2 , расчет электронной структуры, влияние допирования на сверхпроводящие свойства, критический сверхпроводящий ток.

1. Введение

Устройства на основе сверхпроводящего MgB_2 (температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 39\text{--}40$ К) могут эффективно работать при температуре жидкого гелия, водорода и даже неона. Поэтому материалы на основе данного соединения могут быть перспективными для многих применений, таких как магнитно-резонансная томография, кабели, электромоторы, магнитные подшипники, токоограничители [1–6]. Кроме оптимальных сверхпроводящих свойств материалы, пригодные для таких применений, должны быть термически и механически стабильными. Большое внимание следует уделять защите этих материалов от деградации, так как они чрезвычайно реакционно активны во влажной атмосфере. Высокий уровень механических характеристик необходим для того, чтобы материалы не разрушались в сильных магнитных полях и в результате термоциклирования от комнатных до рабочих (низких) температур. Большое количество различных факторов влияет на функциональные свойства сверхпроводящих материалов и наиболее важные из них — количество сверхпроводящей фазы с высоким уровнем сверхпроводящих характеристик, плотность материалов и связанность между зернами сверхпроводящей фазы. В настоящей работе рассмотрены процессы получения, структуры и свойства массивных материалов, полученных путем нагрева при высоких квазигидростатических давлениях (1–2 ГПа), методом горячего прессования (при 30 МПа), электроспекания под давлением (spark plasma sintering или SPS) (при 16–96 МПа) и свободным спеканием. Проведено также моделирование кристаллических и электронных структур систем на основе MgB_2 с замещением атомов бора на атомы кислорода и углерода (включая расчет плотности состояний и энергий связи, построение карт распределения электронной плотности), поскольку невозможно синтезировать материалы на базе MgB_2 без примесей кислорода и углерода. Отметим, что углерод специально вводят в структуру MgB_2 для увеличения критических магнитных полей (B_{c2} и B_{irr}) и плотности критических токов в сильных магнитных полях. За счет перераспределения местоположения примесного кислорода в структуре MgB_2 можно также влиять на критические магнитные поля и плотность критического тока

материалов, а распределение кислорода в существенной мере зависит от температуры синтеза и давления. Уделено внимание оценке плотности критического тока J_c магнитным и индуктивным методами. Рассмотрены такие характеристики, как захваченное магнитное поле, верхнее критическое магнитное поле B_{c2} и поле необратимости B_{irr} потери при протекании переменного тока, скорости перехода из сверхпроводящего состояния в несверхпроводящее (S–N) и обратно.

2. Формирование сверхпроводящей структуры MgB_2 в широком диапазоне изменений давлений и температур

Несмотря на относительно низкую температуру перехода MgB_2 в сверхпроводящее (СП) состояние (39 К), в сравнении с другими высокотемпературными сверхпроводящими материалами, интерес к практическому применению материалов на основе диборида магния основывается на прозрачности чистых межзеренных границ для протекания сверхпроводящего тока вследствие относительно больших значений длины когерентности ($\xi_{ab}(0) = 3,7\text{--}12$ нм и $\xi_c(0) = 1,6\text{--}3,6$ нм) у MgB_2 [7]. Возможность достижения высоких значений J_c , B_{c2} и B_{irr} в поликристаллическом материале на основе диборида магния открывает перспективу относительно дешевого и экономически выгодного его производства по сравнению с высокотемпературными сверхпроводниками (ВТСП). Кроме того, интерес к MgB_2 объясняется развитием технологий, предполагающих использование жидкого водорода, например создание мощных линий электропередач с использованием жидкого водорода в качестве хладагента или его использование в качестве альтернативного топлива для электромоторов.

Функциональные характеристики сверхпроводящего MgB_2 зависят от пиннинга вихрей Абрикосова на наноструктурных дефектах, соизмеримых с длиной когерентности. Плотность критического тока J_c поликристаллических материалов на основе MgB_2 сильно зависит от связанности между зернами, а также от концентрации и распределения СП фазы. Дополнительным фактором служит распределение центров пиннинга, которыми являются структурные неоднородности, например границы зерен, специально введенные

включения несверхпроводящей фазы, места разупорядочения (возмущения) кристаллической решетки, возникшие, в частности, вследствие внедрения атомов углерода. Наконец, плотность критического тока J_c также зависит от так называемых внешних параметров, таких как поры и трещины. Положительное влияние на увеличение J_c в MgB_2 материалах оказывают, в частности, добавки углерода, углеродных нанотрубок, наноалмазов либо других углеродсодержащих добавок, например SiC, этилентолуол, карбогидраты, муравьиная кислота и др. [8–13]. Во всех случаях рост J_c связан с увеличением электросопротивления в нормальном состоянии. К значительному росту J_c могут приводить и металлические добавки, например Ti, Ta, Zr [14–18], перечисленные Collings и др. [8], но механизм их влияния все еще обсуждается.

В большинстве статей, посвященных процессам изготовления и свойствам MgB_2 , утверждается, что причиной более низких критических токов в проводах и массивных материалах на основе MgB_2 , чем ожидается, является низкая связанность между сверхпроводящими зернами и высокая пористость. Давления (30–50 МПа или 2 ГПа), прилагаемые в процессе изготовления материалов, могут подавлять испарение магния, что позволяет существенно снизить пористость материалов (достичь практически теоретической плотности), а также улучшить связанность между СП зернами [19,20]. Сильное сродство магния к кислороду делает практически невозможным изготовление изделий из MgB_2 без некоторого количества захваченного примесного кислорода, даже в случае использования бора и магния высокой степени чистоты и применения защитной атмосферы как во вре-

мя приготовления шихты и компактирования, так и во время синтеза или спекания. Однако, по нашим наблюдениям да и по наблюдениям других авторов, очень важно то, как кислород распределен в структуре MgB_2 . Было замечено положительное влияние кислорода на плотность критического тока. Как следует из данных, приведенных в статьях [20–24], положительная роль кислорода заключается в том, что в структуре формируются обогащенные кислородом нановключения, например MgO , $Mg(B,O)_2$, $MgB_{0,6-0,8}O_{0,8-0,9}$ либо нанослой $MgB_{1,2-2,7}O_{1,8-2,5}$, которые могут служить центрами пиннинга.

В результате исследований, проведенных в [25], нами не найдены корреляции между средним размером зерен (0,8–9 мкм) и содержанием кислорода (0,66–1,9 вес.%) в исходных порошках бора либо диборида магния и количеством кислорода в консолидированных MgB_2 материалах (7–24 вес.% кислорода в синтезированном *in situ* и 4–12 вес.% в синтезированном *ex situ*), размером кристаллитов в них (который определяли по уширению рефлексов на рентгенограммах). Не обнаружено также каких-либо корреляций между этими характеристиками и плотностью критического тока (оцененного на основе петель магнитного гистерезиса) в материалах, изготовленных *in situ* и *ex situ* под давлением 2 ГПа. Следует отметить, что при увеличении температуры синтеза средний размер кристаллитов в образцах MgB_2 несколько увеличивается. В диапазоне температур от 700 до 1000 °C средние размеры кристаллитов варьировали от 19 до 25 нм в спеченных *ex situ* MgB_2 образцах и от 15 до 37 нм для синтезированных *in situ*. Однако, как отмечалось выше, критический ток J_c не во всех случаях коррелирует

Таблица 1. Характеристики исходных порошков В и MgB_2

Параметр	Аморфный бор В					MgB_2
	I	II	III	IV	V	
Тип						VI
Размер зерен, мкм	<5	<1	4	1,4	0,8	4,2
Чистота, %	–	–	96,4	–	97	98
В, вес.%	–	–	–	–	–	44,1
Mg, вес.%	0,49	–	0,5	–	–	51,6
O, вес.%	0,66	–	1,5	1,9	1,7	1,9
С, вес.%	–	–	0,3	–	–	0,9
	0,31*	3,5*	0,47*	0,27*	–	–
N, вес.%	–	–	0,1	–	–	–
	0,48*	1,02*	0,40*	0,43*	–	–
H, вес.%	0,32*	0,87*	0,37*	0,11*	–	–
H ₂ O, вес.%	–	–	0,2	–	–	–
B–H ₂ O, вес.%	–	–	0,1	–	–	–
B–H ₂ O ₂ , вес.%	–	–	0,5	–	–	–

Примечания: 1) Количества С, Н, и N в исходном боре, обозначенные звездочками (*), были получены с использованием Universal Micro Analyzer «vario MICRO cube»; 2) Количества O, С и N (не обозначенные звездочками) и размеры зерен сообщены производителем. 3) Более высокие количества С и N, определенные с помощью «vario MICRO, cube», по сравнению с оценками производителей можно объяснить протеканием химических реакций во время хранения.

Таблица 2. Характеристики (J_c , количества MgB_2 , MgO и MgB_4 , плотность образцов ρ) материалов на основе MgB_2 , приготовленных при различных p - T -условиях из смесей $Mg:2B$ (*in situ*) либо из порошкообразного MgB_2 (*ex situ*)

№	Условия приготовления*	Тип бора	P , МПа	T , °C	J_c , MA/cm ²	$MgB_2/MgO/MgB_4$	ρ
1	<i>in situ</i> , HP	I	2000	1050	0,9–0,7	94/6/0	99
2	<i>in situ</i> , HP	I	2000	800	0,2–0,15	91/5,5/0	98
3	<i>in situ</i> , HP	III	2000	1050	0,4–0,3	87/13/0	99
4	<i>in situ</i> , HP	III	2000	800	0,12–0,07	73/12/0	97
5	<i>in situ</i> , HP	II	2000	600	0,14–0,05	64/30/0	83
6	<i>in situ</i> , SPS	III	50	1050	0,5–0,4	83/4,5/12,5	94
7	<i>in situ</i> , SPS	III	50	800	0,4–0,36	–	74
8	<i>ex situ</i> , SPS	VI	50	1050	0,4–0,3	83/6,5/10,5	96
9	<i>in situ</i> , HotP	III	30	1050	0,08–0,016	46/8,5/45,5	99
10	<i>in situ</i> , HotP	III	30	800	0,3–0,2	–	72
11	<i>in situ</i> , PL	IV	0,1	800	0,08–0,03	90/10/0	55
12	<i>in situ</i> , PL**	III	0,1	600	0,26–0,13	94,5/5,5/0	65

П р и м е ч а н и я: *Методы приготовления: HP — при высоком квазиизостатическом давлении, HotP — горячее прессование, SPS — электроскоровое спекание, PL — свободное спекание при 0,1 МПа Ar. В таблицах 2 и 3 использована одинаковая нумерация образцов.

**Предварительное холодное компактирование при 2 ГПа.

лировал с размером зерен в консолидированных материалах [25]. Обычно J_c несколько выше в случае полученных *in situ* или синтезированных образцах MgB_2 , чем в случае полученных *ex situ* или спеченных. Одно из объяснений этого может быть связано с большими размерами зерен в *ex situ* приготовленных материалах, чем в *in situ*, так как оптимальная температура спекания в первом случае выше.

Но, с другой стороны, в материалах, полученных *ex situ*, мы наблюдали менее равномерное распределение включений примесных фаз (см., например, рис. 1).

2.1 Влияние температуры, давления и состава исходных материалов на сверхпроводящие свойства MgB_2

Согласно Bohnenstiel и др. [26], реакция между В и Mg, т.е. образование MgB_2 , начинается в районе ~ 600 °C. Температура получения сверхпроводящего

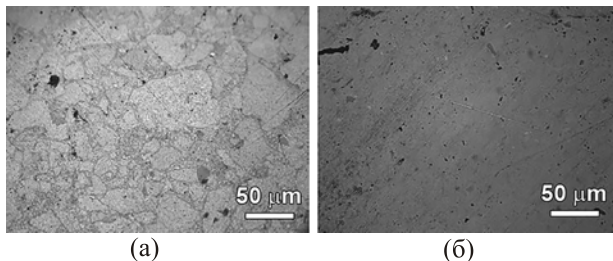


Рис. 1. Структуры образцов, полученные с помощью оптического микроскопа в поляризованном свете MgB_2 , изготовленного при 2 ГПа, 900 °C, 1 ч (а) путем спекания порошка MgB_2 или *ex situ* (J_c (1 Тл, 20 К) = 20 кА/см²) и (б) путем синтеза из смеси $Mg:2B$ с 2 вес.% Ta (J_c (1Тл, 20 К) = 350 кА/см²).

MgB_2 может варьировать в области 600 и 1150 °C и зависит от приложенного давления. Процесс изготовления проводов обычно проводят при атмосферном давлении и при относительно низкой температуре. Использование высоких давлений при изготовлении MgB_2 проводов и массивных материалов приводит к увеличению плотностей критических токов в них [27]. Использование более высоких давлений позволяет предотвратить испарение Mg и формировать материалы на основе диборида магния при более высоких температурах (что приводит к улучшению их сверхпроводящих характеристик). Более высокие температуры синтеза позволяют достичь более высокой плотности критического тока J_c , особенно в низких и средних внешних магнитных полях, но в то же время критический ток в высоких магнитных полях несколько снижается (рис. 2, 3(а)). При сравнительно низкой температуре синтеза удается достичь высоких критических магнитных полей B_{c2} и B_{HT} (рис. 3(б)). Эта тенденция наблюдается при использовании аморфного бора различной степени чистоты и изготовленного различными производителями (табл. 1), а также при использовании различных давлений и технологий синтеза (табл. 2). Увеличение температуры синтеза приводит к смещению так называемого зернограничного пиннинга к точечному [20], о чем свидетельствует смещение максимумов на кривых, характеризующих силу объемного пиннинга [28]. Отношение $k = B_{peak}/B_n$ (B_{peak} — внешнее магнитное поле, при котором объемная сила пиннинга максимальна, и B_n — поле, при котором она снижается в два раза со стороны больших магнитных полей) может характеризовать тип пиннинга; при этом считают, что k принимает значения 0,34 и 0,47 в случае зернограничного и точечного пиннинга соответственно [28].

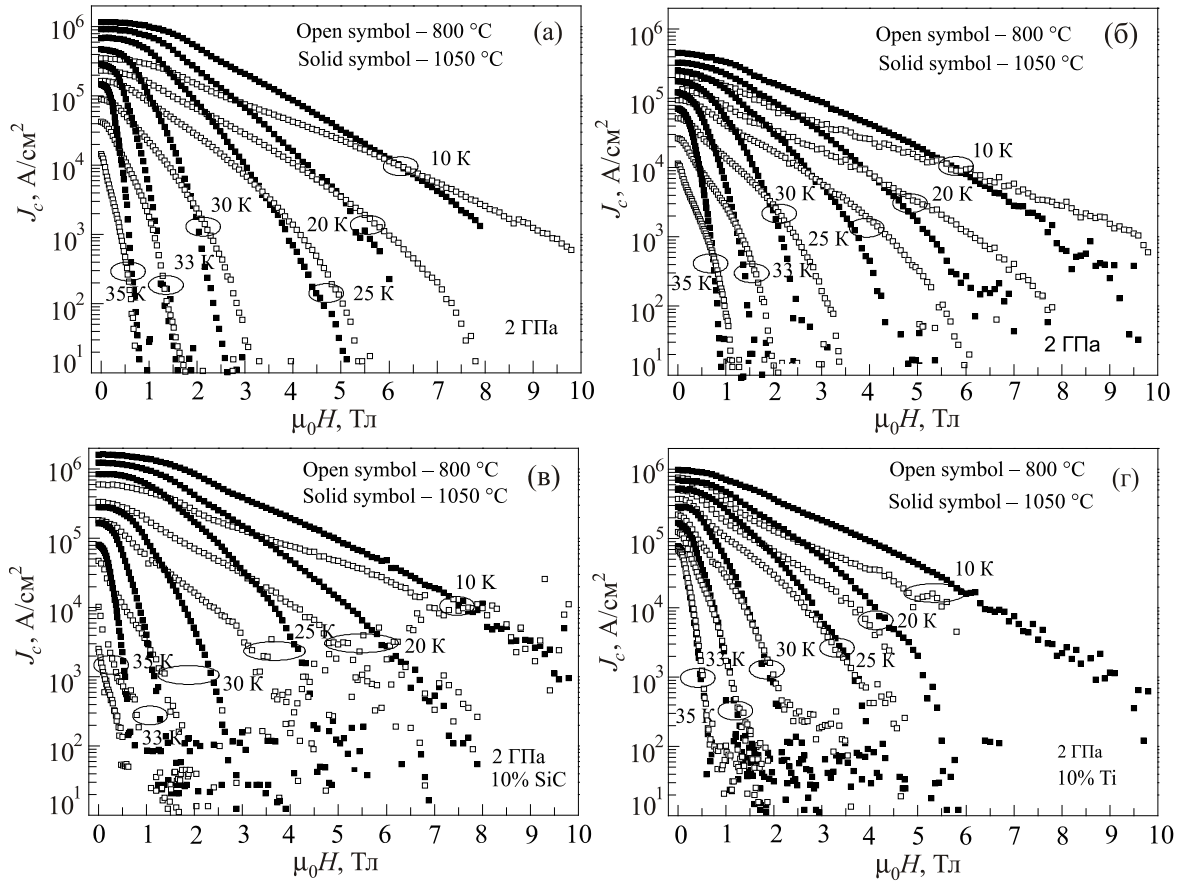


Рис. 2. Зависимости плотности критического тока J_c от напряженности внешнего магнитного поля $\mu_0 H$ для массивных образцов MgB_2 , полученных при 2 ГПа в течение 1 ч из $Mg:2B(I)$ (а) и $Mg:2B(III)$ (б) при 800 и 1050 °С; из $Mg:2B(I)$ с 10% SiC (200–800 нм) (в); $Mg:2B(III)$ с 10%Ti (1–3 мкм) (г) [19,20,25] (Обозначения см. в табл. 1).

Основными характеристиками сверхпроводящих материалов считают J_c , B_{c2} , B_{irr} , связанность A_F , количество экранирующей фазы S , которые можно определить, используя общепринятые методы, которые кратко характеризуются ниже. В массивных образцах J_c определяется, исходя из петель магнитного гистерезиса, получаемых с помощью вибрационного магнитометра (VSM) и обрабатываемых с помощью модели Бина [29,30]. Для измерений с помощью VSM готовят образцы размером несколько миллиметров, J_c рассчитывается с использованием следующего уравнения (1):

$$J_c = \frac{2\Delta m}{Vb(1-b/3a)}, \quad (1)$$

где Δm — гистерезис магнитного момента, V — объем образца, а a и b — размеры стороны образца, перпендикулярной силовым линиям приложенного внешнего магнитного поля, причем $a > b$.

Связанность A_F обычно оценивается по разнице сопротивлений $\rho_{300} - \rho_{40}$ при 40 и 300 К, измеряемых четырехзондовым методом:

$$A_F = \frac{9 \text{ мкОм} \cdot \text{см}}{\rho_{300} - \rho_{40}}, \quad (2)$$

где 9 мкОм·см — удельное электросопротивление поликристаллического образца MgB_2 (см. [31] и ссылки в этой статье).

Верхнее критическое магнитное поле B_{c2} и поле необратимости B_{irr} оценивали на основании исследования электросопротивления четырехзондовым методом в области сверхпроводящего перехода (как 90 и 10% электросопротивления после начала перехода) в полях от 0 до 15 Тл. Количество экранирующей фазы S рассчитывалось на основе измерения переменной магнитной восприимчивости при 5 К с численной корректировкой для учета эффекта размагничивания, связанного с геометрией образца.

В случае приготовления *in situ* стружку Mg и порошок В в соотношении 1:2 смешивали и измельчали в течение 3–5 мин в высокоскоростном планетарном активаторе в атмосфере аргона перед компактированием. Высокие плотности критического тока J_c в низких магнитных полях получали после синтеза при 2 ГПа при температурах 900–1100 °С, и высокие плотности критического тока в высоких магнитных полях получали в случае синтеза при температурах 600–800 °С. В случае приготовления *ex situ* (из порошка MgB_2) температуры

Таблица 3. связанность, A_F , количество экранирующей фазы, S , в массивных MgB_2 полученных при различных условиях [20]. Нумерация образцов в таблицах 2 и 3 совпадает.

№	Условия приготовления*	Тип бора	Давление, МПа	T , °C	A_F , %	S , %
3	<i>in situ</i> , HP	III	2000	1050	79	94
4	<i>in situ</i> , HP	III	2000	800	57	91–100
5	<i>in situ</i> , HP	II	2000	600	18	90
6	<i>in situ</i> , SPS	III	50	1050	98	91
8	<i>ex situ</i> , SPS	VI	50	1050	80	100
9	<i>in situ</i> , HotP	III	30	1050	32	–
10	<i>in situ</i> , HotP	III	30	800	73	–
12	<i>in situ</i> , хол.уплот. 2 GPa, PL	III	0,1	600	–	75

П р и м е ч а н и я: *Методы приготовления: HP — при высоком квазиизостатическом давлении, HotP — горячее прессование, SPS — электросное спекание, PL — свободное спекание при 0,1 МПа Ar.

спекания ниже 900 °C при давлении 2 ГПа в основном приводили к очень низким J_c . Таким образом, для получения высоких J_c процесс спекания следует проводить при более высоких температурах.

Плотность критического тока образцов, синтезированных в условиях свободного спекания (PL) при относительно низких температурах (800 °C), можно повысить, применяя предварительное холодное компактирование под высоким давлением, например 30 МПа–2 ГПа. Однако даже после предварительного холодного компактирования при 2 ГПа невозможно синтезировать фазу MgB_2 из смеси Mg:2B при 1050 °C без приложения высокого давления, так как уже после 15 мин выдержки в Ar при давлении 0,1 МПа фаза MgB_2 исчезает (о чем свидетельствуют результаты рентгено-

ского фазового анализа и сканирующей электронной микроскопии (SEM)) вследствие испарения Mg, и образуется несверхпроводящая фаза MgB_4 . Увеличение времени синтеза при этой температуре до двух часов приводит к дальнейшему испарению магния и формированию несверхпроводящей фазы MgB_7 .

При использовании бора с повышенным содержанием углерода (тип II) и температуре спекания, равной 600 °C, достигались рекордные значения критического магнитного поля B_{c2} (рис. 3(б), кривая 1) и поля необратимости B_{irr} . Повышение температуры синтеза до 800 °C приводило к резкому снижению B_{c2} и B_{irr} , а при повышении температуры синтеза до 1050 °C плотность критического тока в нулевом магнитном поле даже при 10 К снижалась больше чем на порядок. Таким обра-

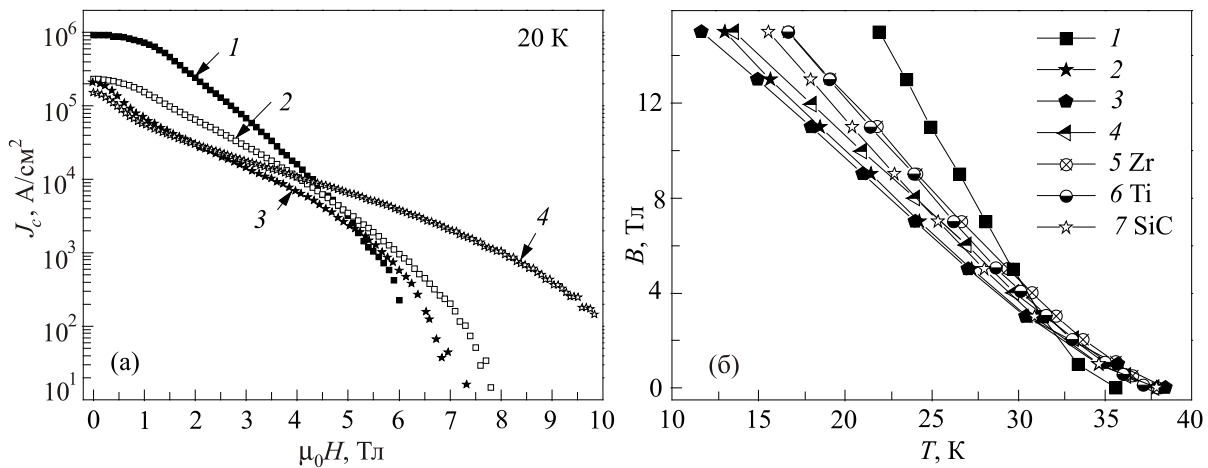


Рис. 3. (а) Критические токи J_c при 20 К в образцах MgB_2 , синтезированных при 2 ГПа: 1, 2 — образцы, изготовленные из В(I) при 1050 °C ($k = 0,43$) и 800 °C ($k = 0,37$) соответственно; 3, 4 — из В(II) при 800 °C и 600 °C ($k = 0,32$) соответственно [20]; (б) Критические поля B_{c2} для MgB_2 , приготовленного из Mg:2B с использованием: 1 — В(II) при 2 ГПа, 600 °C, 1 ч (HP); 2 — В(III) при 30 МПа, 800 °C, 2 ч (HotP); 3 — В(III) при 50 МПа, 600–1050 °C, 1 ч (SPS); 4 — В(III) при 2 ГПа, 900 °C, 1 ч (HP); 5 — В(V)+10 вес.% Zr при 2 ГПа, 800 °C, 1 ч (HP); 6 — В(V)+10 вес.% Ti при 2 ГПа, 800 °C, 1 ч (HP); 7 — В(I)+10 вес.% SiC при 2 ГПа, 1050 °C, 1 ч (HP) [6,20] (Обозначения см. в табл. 2).

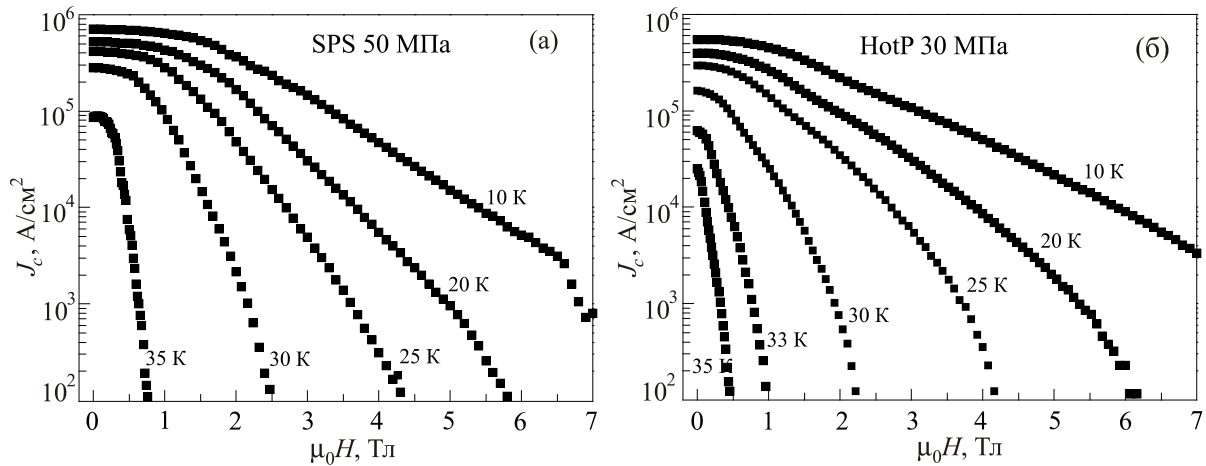


Рис. 4. Зависимости плотности критического тока J_c от магнитного поля $\mu_0 H$ для MgB_2 , полученного (а) из В(III) путем SPS при 50 МПа, 600 °С в течение 0,3 ч и 1050 °С в течение 0,5 ч (№ 6, таблицы 2, 3) и (б) из В(III)+10 вес.% Ti путем HotP при 30 МПа, 1000 °С, в течение 15 мин.

зом, было показано, что при высокой концентрации углерода в исходной смеси температура синтеза должна быть невысокой, что, по нашему мнению, ограничивает вхождение углерода в структуру MgB_2 и позволяет достичь некоторого оптимума.

Материалы, полученные при давлении 50 МПа с использованием электроискрового спекания SPS (spark plasma sintering) или горячим прессованием при 30 МПа, демонстрируют высокие значения J_c (рис. 4, табл. 2) и B_{c2} (рис. 3(б)), но давления 16–96 МПа оказались все еще недостаточными для полного подавления испарения Mg при 1050 °С. Поэтому наблюдается довольно большое количество фазы MgB_4 в структуре образцов, полученных данными методами, как показывают результаты рентгеновского анализа (см. табл. 2, №№ 6, 8, 9) и SEM (см. рис. 5, на котором видны довольно большие области со стехиометрией MgB_{4-6} в образце, полученном методом SPS). Интересно, что связанность, оцененная по предложенной в [31] методике, для образца № 6 (полученного SPS) близка к теоретически возможной $A_F = 98\%$, что может быть причиной относительно высоких значений J_c (рис. 4(а)).

При температурах 600–800 °С сверхпроводящий MgB_2 может быть получен в широком диапазоне давлений от 0,1 МПа до 2 ГПа (и выше), причем, несмотря на значительное отличие в плотностях, образцы могут характеризоваться довольно высокими значениями критических токов. Образцы, приготовленные при 600 °С и 2 ГПа из $Mg:2B(II)$, т.е. с использованием бора с высоким содержанием углерода (3,5 вес.% C), несмотря на низкую связанность $A_F = 18\%$ (№ 5, табл. 3), демонстрировали высокий J_c в сильных магнитных полях (№ 4 на рис. 4(а)) и высокие значения верхних критических магнитных полей B_{c2} (22 K) = 15 Тл (№ 1 на рис. 3(б)) и экстраполированное B_{c2} (0 K) = 42,1 Тл, и полей необратимости: $B_{irr}(18,5 K) = 15$ Тл и $B_{irr}(0 K) = 32,5$ Тл [32].

Согласно рентгеновскому дифракционному анализу, материалы, приготовленные при давлении 2 ГПа, содержат только фазы MgB_2 и MgO , а в синтезированных при

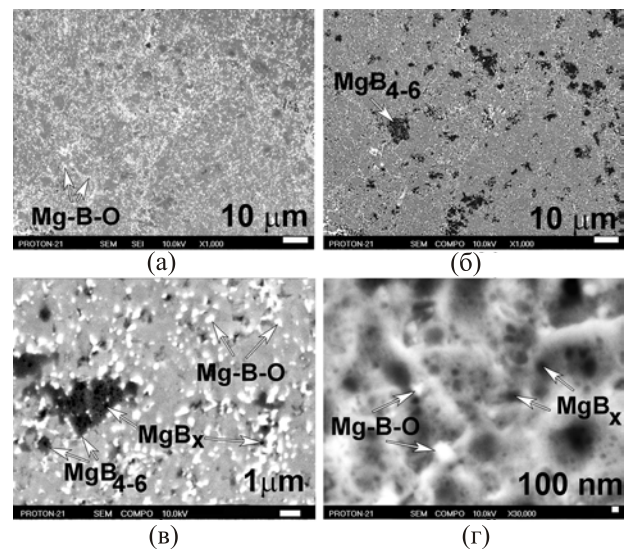


Рис. 5. SEM изображения массивного MgB_2 (полученного методом SPS из В(III) при 50 МПа и 1050 °С (№ 6, табл. 2, 3); связанность $A_F = 98\%$) после травления его поверхности в Ag, при различных увеличениях и режимах, используемых в SEM для получения изображений: (а) и (б) демонстрируют одну и ту же область при одном и том же увеличении в SEI (изображение, полученное с помощью вторично рассеянных электронов) и BEI (изображение, полученное с помощью обратно отраженных электронов, на котором элементы и соединения с большим атомным номером Z выглядят светлее или в режиме фазового контраста) соответственно; (в) и (г) BEI изображения при больших увеличениях. Наиболее светлые включения состоят из $Mg-B-O$ и содержат много кислорода, наиболее темные включения это MgB_x ($x > 7$), а довольно большие темно-серые области имеют стехиометрию, близкую к MgB_{4-6} .

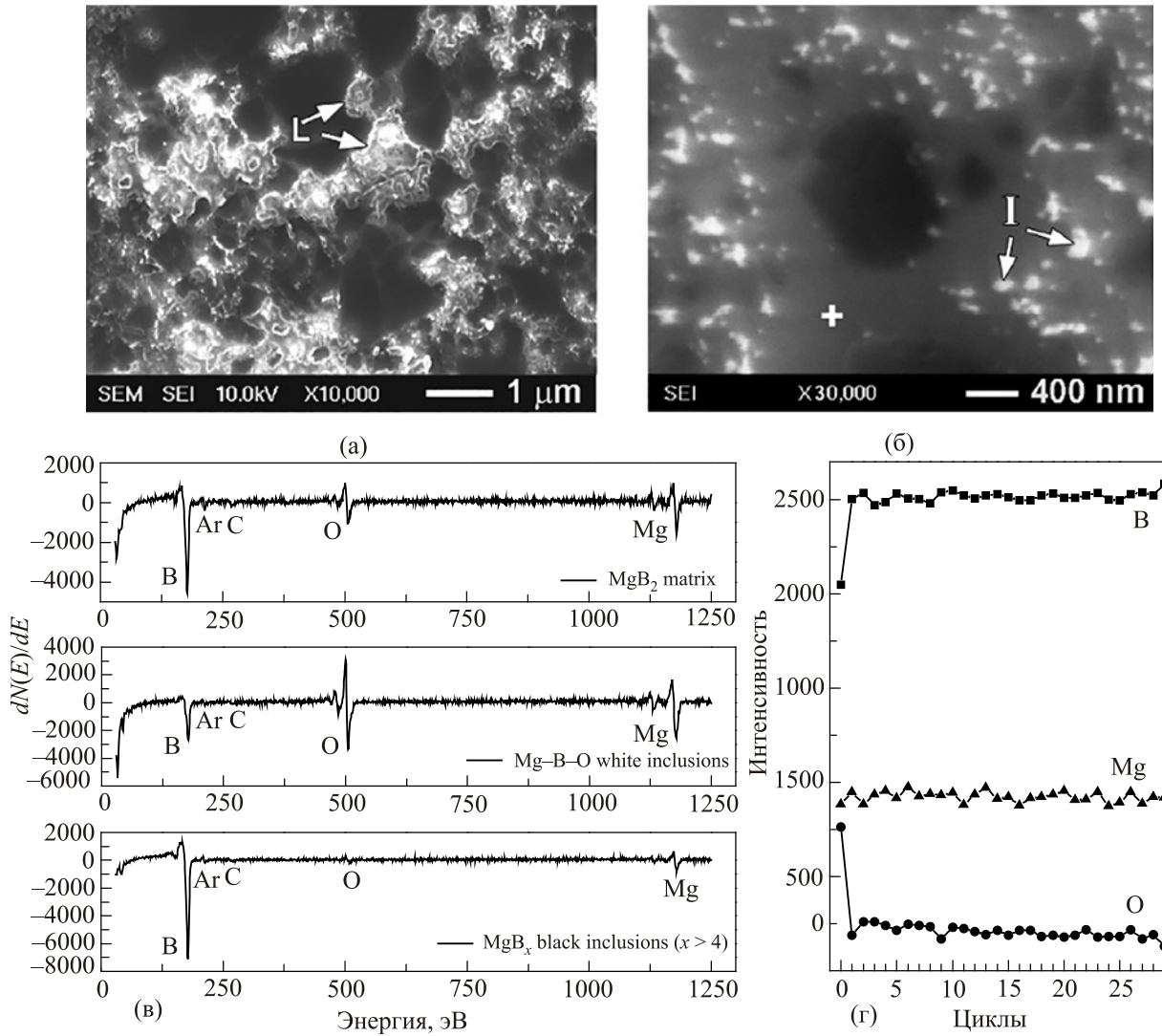


Рис. 6. (а), (б) SEI изображения образцов MgB₂, синтезированных из смесей с использованием В(III) при 2 ГПа, в течение 1 ч при 800 и 1050 °С соответственно; «L» и «I» обозначают обогащенные кислородом Mg–B–O нанослои и нановключения (которые выглядят на изображении наиболее светлыми или белыми); (в) оже-спектры матричной фазы (MgB_{2,2-1,7}O_{0,4-0,6}), белых (MgB_{0,6-0,8}O_{0,8-0,9}) и черных (MgB₁₁₋₁₃O_{0,2-0,3}) нановключений в MgB₂, полученном из В(III) при 2 ГПа, 1050 °С, и показанные на рис. 6(б). Пики Ar из-за того, что газ Ar использовался для травления поверхности. Пик, соответствующий C, обусловлен присутствием примесного углерода в боре; (г) профиль распределения O, B и Mg по глубине в матрице MgB₂ (в точке, обозначенной «+» на рис. 6(б)), полученный путем количественных оже-анализов после многочисленных травлений поверхности аргоном [20].

температурах 800 °С и ниже может также присутствовать в небольших количествах непрореагировавший Mg и MgH₂.

Добавки SiC, Ti, Ta и Zr могут приводить к увеличению J_c в MgB₂ (см, например, рис. 2, сравните рис. 3(а) с 2(в), 2(б) с 2(г)), но степень их влияния во многом определяется качеством исходного бора либо порошка MgB₂, а также методом (давления) изготовления, хотя корреляции между этими факторами все еще до конца не ясны. Самые высокие B_{c2} были получены для образца, синтезированного при 2 ГПа с применением бора, допированного углеродом (№ 1 рис. 3(б)), и несколько

более низкие значения B_{c2} наблюдали для образцов с добавками Zr, Ti (№№ 5, 6 соответственно, рис. 3(б)) либо SiC (№ 7, рис. 3(б)).

Рост J_c в слабых и средних магнитных полях при увеличении температуры получения (рис. 2(а),(б)) коррелирует со структурными изменениями, показанными на рис. 6 и 7. Одной из характерных особенностей является то, что в материалах, полученных при температуре 800 °С, наблюдается присутствие Mg–B–O нанослоев, обогащенных кислородом, по сравнению с матричной MgB₂ фазой (обозначенной «L» на рис. 6(а)). В то же время материалы, полученные при более высоких тем-

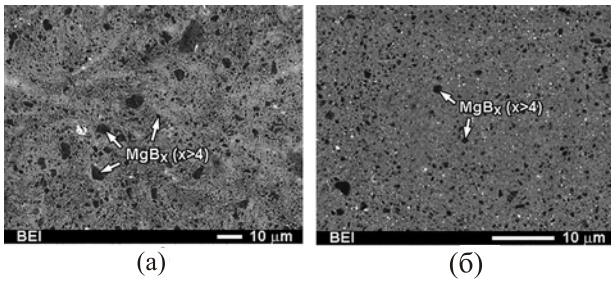


Рис. 7. Структуры MgB_2 образцов, приготовленные из В(III) при 2 ГПа в течение 1 ч (а) при 800 °С и (б) при 1050 °С, полученные с помощью SEM в режиме BEI при одинаковом увеличении.

пературах (1050 °С), содержат отдельные Mg–B–O включения (обозначенные «I» на рис. 6(б)). То есть происходит сегрегация кислорода и «очищение» матрицы от примесного кислорода. Такие структурные трансформации типичны для образцов, приготовленных из смесей $Mg + 2B$ в области давлений от атмосферного (0,1 МПа) до высокого (2 ГПа). Но после синтеза при 0,1 МПа и 1050 °С стехиометрия матрицы соответствует MgB_4 либо MgB_7 (в зависимости от времени синтеза). Однако, как уже отмечалось выше, общий вид структур, полученных при 0,1 МПа, аналогичен (распределение кислорода, в частности) структурам, полученным при давлении 2 ГПа при 800 и 1050 °С (при несколько большей пористости). Вторая характерная особенность — уменьшение размеров и количества включений высших боридов магния MgB_x ($x = 4–25$: MgB_4 , MgB_7 , MgB_{12} , MgB_{17} , MgB_{20} , Mg_2B_{25} , и т.п., которые выглядят наиболее темными) при увеличении температуры синтеза (рис. 6). Наблюдаемые структурные изменения сопровождаются сдвигом от зернограничного к точечному пиннингу, что, на наш взгляд, связано с описанным выше трансформированием нановключений или неоднородностей, обогащенных кислородом и бором.

Включения MgB_x хорошо видны на SEM BEI (backscattering electron images) изображении (рис. 7), но включения, обогащенные кислородом, при таком увеличении практически невидимы на изображении, полученном в режиме BEI, вероятно, из-за того, что они имеют с MgB_2 близкий атомный номер Z. Но, несмотря на существенные различия в структуре и свойствах, присутствие включений MgB_x является практически «невидимым» для традиционного дифракционного рентгеновского анализа. Это может быть вызвано тем, что они мелкие и диспергированы в структуре, к тому же элементарная ячейка высших боридов магния содержит большое количество атомов, а следовательно, и «отражающих плоскостей», поэтому их рефлексы на рентгенограммах чрезвычайно слабые и практически незаметны на фоне сильных рефлексов MgB_2 , имеющего простую гексагональную решетку.

Нанотвердость включений MgB_x ($x > 2$) обычно существенно выше, чем нанотвердость MgB_2 матрицы, что свидетельствует о кристаллическом строении включений MgB_x . Нанотвердость по Берковичу и модуль Юнга MgB_x ($x \sim 12$) включений, оцененные при нагрузке 10–60 мН, составляют $(32,2 \pm 1,7)$ и (385 ± 14) ГПа соответственно. Эти значения даже выше, чем у сапфира $(31,1 \pm 2,0)$ и (416 ± 22) ГПа соответственно), и примерно вдвое выше, чем у MgB_2 . Обычно x в маленьких, выглядящих черными, включениях MgB_x варьирует от 8 до 16. В материалах, приготовленных при 2 ГПа, $x = 9–14$ и в основном $x \sim 12$. В образцах, приготовленных методом SPS, $x = 8–16$ (для мелких черных включений) и $x = 4–6$ (для темных серых больших включений), а в образцах, приготовленных методом горячего прессования, для включений высших боридов характерно $x = 6–8$. Иногда в образцах можно найти включения со стехиометрией до $x = 18–25$ и даже чистый бор. Но их мало, и они не могут влиять на характеристики материала в целом.

Детальное исследование структуры MgB_2 с помощью SEM и Оже показало, что в образцах отсутствует MgO. На рис. 6(в) приведен типичный оже-спектр, полученный для матричной MgB_2 -фазы, а также для включений Mg–B–O и MgB_x , которые выглядят серыми, белыми и черными на рис. 6 соответственно. При количественном оже-анализе можно сфокусировать очень точно пучок электронов, что позволяет анализировать области размером 10 нм в диаметре и около двух атомных решеток в глубину, а возможность травления аргоном непосредственно в камере во время исследования позволяет убрать поверхностный окисленный слой перед анализом. Таким образом, присутствие кислорода в «белых» нанослоях «L» и нановключениях «I» достоверно подтверждено и показано, что их присутствие характерно для MgB_2 структуры, а не является резуль-

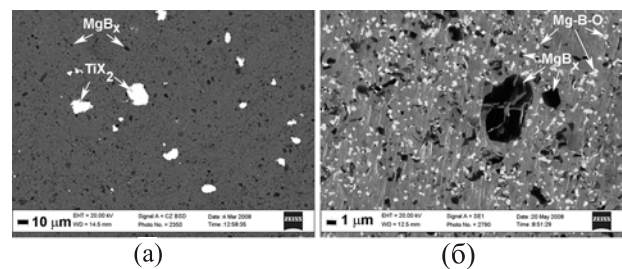


Рис. 8. Изображения SEM материалов на основе MgB_2 , синтезированных при высоком квазиизостатическом давлении 2 ГПа при 1050 °С из В(III) с 10 вес.% Ti), полученные после травления Ag, при разных увеличениях и режимах микроскопа: (а) BEI и (б) SEI изображения, показывающие области, в которых Ti-содержащие включения отсутствуют. Яркие (белые) пятна — включения Mg–B–O с высоким содержанием кислорода. Наиболее темными выглядят включения MgB_x .

татом поверхностного окисления. Чрезвычайно сложно определить точную стехиометрию нанослоев, обогащенных кислородом, но очевидно, что количество кислорода в них высоко. С другой стороны, кислород практически отсутствует во включениях высших боридов магния MgB_x , но некоторое количество кислорода присутствует и в матричной фазе MgB_2 . Согласно количественному оже-анализу, приблизительный состав материалов матричных фаз, показанных на рис. 6(а) и 6(б), был $MgB_{2,6-3,1}O_{1,6-2}$ и $MgB_{2,2-1,7}O_{0,4-0,6}$ соответственно [20]. На рис. 6(г) показаны результаты количественного оже-анализа в глубину матричной фазы, т.е. профиль распределения элементов по глубине: количество O, B и Mg определяли в MgB_2 матрице (в точке, обозначенной «+» на рис. 6(б)) после каждого из многочисленных травлений в Ag (30 циклов травления по 10 с каждый), т.е. состав матрицы анализировался на глубину 200–300 нм. Как показано на рис. 6(г), количество O, B и Mg оставалось практически неизменным, что свидетельствует о том, что кислород внедряется в структуру MgB_2 и формирует твердые растворы [20].

Различные Mg–B–O фазы не видны на рентгенограмме, из них присутствуют только рефлексы, соответствующие MgB_2 либо MgO. Несоответствие результатов рентгеновского дифракционного анализа, оже-спектроскопии либо SEM анализа можно объяснить следующим образом. Бор может быть растворен в MgO, а кислород образует твердые растворы в структуре MgB_2 , что не может быть определено методом рентгеновской дифракции ввиду близости в рассеивающих способностях фаз [20]. В структуре материала, который характеризовался наивысшими значениями B_{c2} (№ 1 на рис. 3(б)), приготовленный при 600 °С, 2 ГПа из B(II), т.е. с использованием бора, содержащего специально введенный углерод (до 3,5 вес.% C), примесный кислород в образце не локализован, и средний состав материала, согласно SEM микрорентгеноспектрального анализа, был $MgB_{3,1}O_{0,3}$. Исследования показали, что материал характеризуется низкой связанностью, равной 18%, 17% пористостью и содержит около 90% экранирующей фазы и 30% MgO, согласно рентгеновскому дифракционному анализу (№ 5, табл. 2, 3). Небольшие изменения параметров a и c в MgB_2 , а также то, как свидетельствуют SEM и оже-анализы, что не только углерод, но и кислород может внедряться в структуру MgB_2 и влиять на сверхпроводящие характеристики.

Присутствие большого количества включений высших боридов магния и «делокализованный» примесный кислород в структуре MgB_2 приводит к высоким сверхпроводящим токам в высоких магнитных полях. Это не означает, что мы пренебрегаем ролью внедренного углерода в структуру MgB_2 , т.е. его влиянием на увеличения B_{c2} , но тенденция увеличения B_{c2} при понижении температуры синтеза также наблюдалась и при использовании других типов исходного бора, т.е.

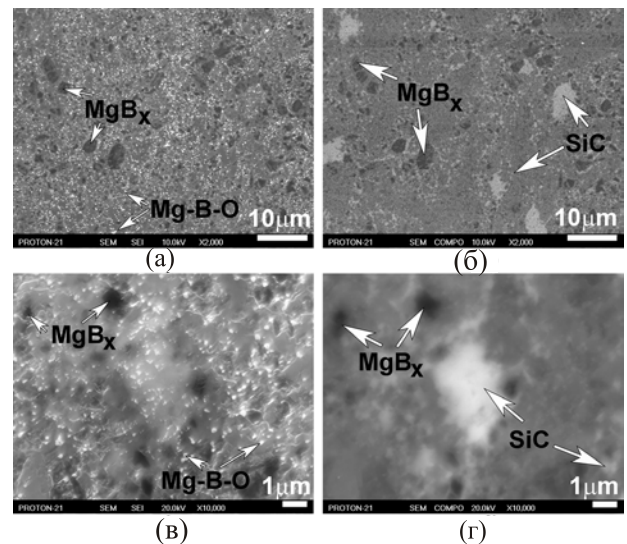


Рис. 9. Изображения SEM MgB_2 , образцов, синтезированных при высоком квазигидростатическом давлении 2 ГПа при 1050 °С из B(I) с 10% SiC, полученные после травления поверхности Ag, при различных увеличениях и режимах микроскопа: (а) и (б) демонстрируют одну и ту же область при одинаковом увеличении в SEI и BEI; (в) и (г) показывают ту же область, только при большем увеличении в SEI и BEI соответственно. Использование различных режимов микроскопа позволяет выявить местоположения включений Mg–B–O и SiC.

бора со значительно меньшей концентрацией углерода, и для случаев получения материалов различными способами (HP, HotP, SPS).

2.2. Влияние добавок на структуру и характеристики диборида магния

Как отмечалось ранее, добавки SiC, Ti, Ta, Zr могут способствовать росту J_c , причем наблюдаются аналогичные тенденции по изменению типа пиннинга при изменении температуры синтеза, как и в случае образцов без добавок. Положительный эффект на J_c от добавления Ti и Zr сообщался в [14,33–35] и объяснялся формированием TiB_2 и ZrB_2 нановключений в виде тонкого (монокристаллического) слоя, что таким образом должно способствовать увеличению пиннинга в материалах. Положительный эффект от введения SiC обычно объясняют тем, что углерод входит в решетку MgB_2 после разложения SiC на C и Si, после чего формируется Mg_2Si . Таким образом, добавки SiC по сути служат источником углерода. Авторы работ [2,4,17–19,25,36] в результате введения добавок Ti, Zr, Ta, SiC наблюдали сегрегацию примесного кислорода в структуре MgB_2 в виде отдельных включений и формирование большого количества включений MgB_x в материалах с добавками Ti.

На рис. 8, 9 приведена микроструктура MgB_2 с добавками 10 вес.% Ti и SiC соответственно, приготовленными при 1050 °С под давлением 2 ГПа. Значения J_c этих материалов показаны на рис. 2(в) и (г). Использо-

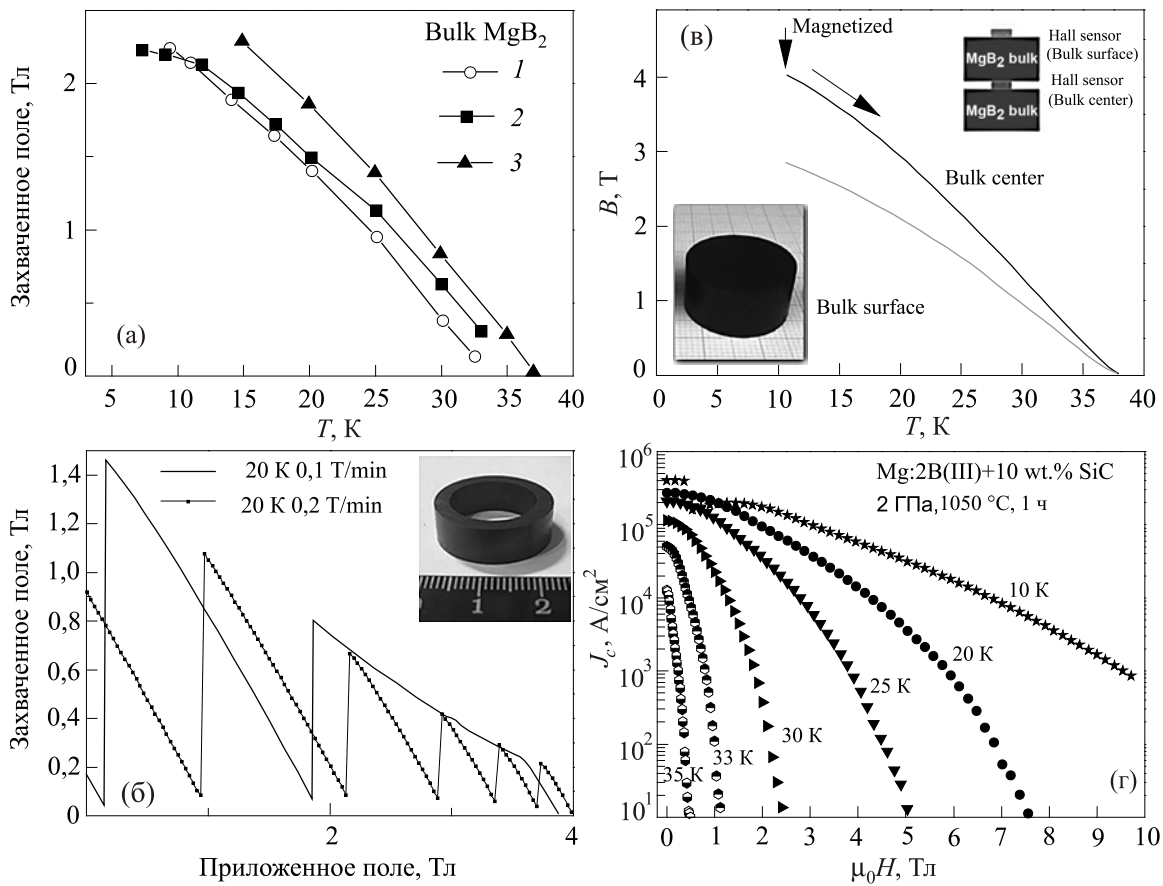


Рис. 10. (а) Захваченное магнитное поле в центре образца. 1 — из В(В), 10% Тi (размер образца 14×14×4 мм), 2 — из В(В), 5% Та (диаметр 22,5 мм, высота 6 мм), 3 — из В(В), 10% Тi (диаметр 30 мм и высота 7,5 мм); (б) Захваченное магнитное поле в зависимости от температуры, измеренное в центре образца на поверхности MgB₂ диска (диаметр 30 мм, высота 10 мм), между парой дисков; (в) Захваченное магнитное поле при 20 К в центре MgB₂ кольца (Ø24,3×17,9 мм, h = 7,8 мм, см. верхнюю правую вставку). Измерения проводились М. Eisterer (АТИ, Вена) при различных скоростях роста магнитного поля (0,1 Тл/мин: сплошная линия, 0,2 Тл/мин: серая линия из квадратов). (г) Зависимость J_c от магнитного поля для материала кольца, представленного на рис. 10(в).

вание различных режимов микроскопа SEI и BEI (рис. 9(а)–(г)) позволяет определить местоположение Mg–B–O и SiC включений в MgB₂, допированных SiC, и Ti-содержащих фаз в случае допирования титаном (рис. 8(а)), а также включений Mg–B–O (рис. 8(б)). Как упоминалось выше, эффекты от добавления SiC и Ti несколько отличны и пока до конца не понятны. Но механизмы влияния Ti, Ta и Zr весьма схожи.

В массивных MgB₂, приготовленных при 2 ГПа, Ti-содержащие включения обычно довольно большие и редко расположены (рис. 8(а)). Диффузии Ti в структуру MgB₂ не наблюдается. В MgB₂ материалах, приготовленных при низких температурах, присутствуют включения фазы TiH₂, но при более высоких температурах синтеза они превращаются в TiB₂, как видно из рентгенограмм и SEM анализа. Поглощение (адсорбирование) водорода титаном оказывается очень полезным, так как это предотвращает формирование MgH₂ и позволяет получать более плотные крупные блоки MgB₂ без трещин. Например, добавка

10 вес.% порошкообразного TiH₂ вместо Ti приводит к образованию очень пористого MgB₂ материала с очень низкими J_c , несмотря на синтез под высоким давлением (2 ГПа, 800 °С). Адсорбирование водорода — не единственный эффект, вызываемый добавками Ti в MgB₂. Даже более важным с точки зрения повышения J_c оказывается вызываемая его введением сегрегация кислорода и «очистка» матрицы MgB₂ от примесного кислорода (что было подтверждено SEM EDS анализами). Добавление Ti способствует более высокой концентрации включений MgB_x ($x > 4$) в MgB₂. Материалы с добавками металлов оказались более твердыми, так как в них присутствует большее количество более твердых включений высших боридов, и характеризовались более высокой вязкостью разрушения k_{1c} . MgB₂ материалы с 10 вес.% Та, приготовленные при 2 ГПа, имели трещиностойкость $k_{1c} = (7,6 \pm 2,0)$ МПа·м^{0,5} (при нагрузке 149 Н), а у материалов без добавок $k_{1c} = (4,24 \pm 0,14)$ МПа·м^{0,5} (значение получено при существенно низшей нагрузке

ке, равной 4,96 Н). Микротвердость по Виккерсу для MgB_2 , синтезированного при 2 ГПа без добавок, H_v составляла $(16,85 \pm 0,74)$ ГПа при нагрузке 4,96 Н.

Добавки SiC также могут приводить к сегрегации кислорода и сдвигать равновесие в сторону образования отдельных Mg–B–O включений вместо Mg–B–O нанослоев в сторону более низких температур синтеза (в материалах с 10 вес.% SiC образуются отдельные Mg–B–O включения при 2 ГПа и 800 °С [38]).

Массивные материалы на основе MgB_2 перспективны для использования в транспорте на магнитной подушке, для изготовления подшипников. Захваченное магнитное поле для блоков MgB_2 и изделия из MgB_2 различной конфигурации представлены на рис. 10. Следует заметить, что захваченное магнитное поле существенно зависит от размеров сверхпроводящего блока. Большие по размерам блоки MgB_2 высокого качества (без трещин) с высокими J_c могут захватывать высокие магнитные поля. Рисунок 10(в) демонстрирует зависимость скорости возрастания магнитного поля на захваченное магнитное поле кольца, вырезанного из массивного MgB_2 блока, изготовленного из Mg:2B(III) с 10% SiC при 2 ГПа, 1050 °С, 1 ч. Когда скорость увеличения поля невысокая (0,1 Тл/мин), максимальное измеренное значение захваченного магнитного поля было выше 1,5 Тл. Обычно MgB_2 низкого качества очень чувствителен к срывам потока или так называемым «flux jumps», которые могут происходить в результате воздействия внешнего магнитного поля. MgB_2 более высокого качества более стабилен к возникновению срывов потока. Таким образом, стабильность сверхпроводящих характеристик в переменных магнитных полях зависит в большой степени от условий приготовления материалов.

Захваченное магнитное поле, измеренное между двумя MgB_2 дисками [37] (рис 10(б)), обычно выше, чем над диском или дисками. Диски на рис 10(б) были синтезированы *in situ* методом HIP: смесь Mg и B компактировали одноосевым нагружением при 100 МПа, затем запаивали в трубку из нержавеющей стали, нагревали до 850 °С и выдерживали при данной температуре 3 ч в атмосфере Ar. На верхней правой вставке на рис 10(б) схематически показана конфигурация пары дисков при измерении захваченного магнитного поля: два MgB_2 диска (30 мм в диаметре и 10 мм толщиной) и два датчика Холла. На левой нижней вставке (рис. 10(в)) показан массивный MgB_2 диск. При 20 К захваченное магнитное поле над одним диском равно 1 Тл.

С помощью бесконтактного трансформаторного метода [5] в Отделе физики университета Ben-Gurion, Negev, Израиль В. Соколовским и В. Мееровичем была проведена оценка тока закалки и потерь на переменном токе при 4,2 К с помощью колец из MgB_2 (наружный диаметр колец от 20 до 110 мм, толщина стенки 3–6 мм и высота колец 5–14 мм), изготовленных под давлением 2 ГПа и методом горячего прессования (30 МПа) в ИСМ

НАНУ. Плотность критического тока материалов колец, оцененная на основании петель магнитного гистерезиса с применением модели Бина, полученных с помощью вибрационного магнитометра, варьировала от 2,24 до $5 \cdot 10^5$ А/см² при 10 К в нулевом магнитном поле. Переменный ток активации для исследованных колец изменялся от 11 до 50 А (50 Гц), ток закалки менялся в диапазоне $4,5\text{--}24 \cdot 10^3$ А, что соответствовало плотности критического тока (определенного индукционным методом) $1,9\text{--}2,47 \cdot 10^4$ А/см². Теплопроводность MgB_2 (~ 1 Вт/(К·м)) на два порядка ниже, чем, например для BISCO керамики, поэтому восстановление после закалки (переход в сверхпроводящее состояние) происходит быстрее, примерно за 1 с, что необходимо для эффективной работы индукционного токоограничителя в энергосистеме. Оцененная индуктивным методом плотность критического тока оказалась в 10–20 раз ниже, чем оцененная магнитным методом, что может быть объяснено чувствительностью MgB_2 к закалке (срывам магнитного потока) в быстро изменяющемся магнитном поле, индуцируемом переменным током. Возможно, из-за этого не наблюдалось существенной разницы между поведением материалов, полученных методом высокого давления и горячим прессованием, т.е. между материалами, имеющими довольно различные плотности критического тока, определенные магнитным методом с помощью вибрационного магнитометра. Критический ток закалки очень слабо зависел от температуры исследования в диапазоне от 4,2 до 20 К и стремительно падал в области температур от 20 до 34 К. Потери при переменном токе в кольцах из MgB_2 перед закалкой составляли 12–17 Дж, а мощность потерь была порядка 200 Вт. Преимуществом MgB_2 по сравнению с низкотемпературными сверхпроводниками является их термическая стабильность ввиду большой разницы между рабочей температурой и температурой перехода в сверхпроводящее состояние. Вторым преимуществом является возможность применения жидкого водорода вместо жидкого гелия в качестве хладагента (водород применяют для охлаждения обычных (несверхпроводящих) мощных генераторов).

Исследования структуры материалов на основе диборида магния, полученных в широком диапазоне давлений и температур, показывают, что структура практически всех материалов содержит большое количество кислорода в виде Mg–B–O нанослоев или отдельных нановключений, а также включения высших боридов магния (MgB_x , $x = 4\text{--}25$). С помощью оже-анализа было установлено также наличие небольших количеств кислорода, растворенного в матричной MgB_2 фазе. Показано, что с увеличением температуры синтеза от 600–800 °С до 1050–1100 °С Mg–B–O нанослои превращаются в отдельные дисперсные включения Mg–B–O, а размеры включений высших боридов магния (MgB_x , $x = 7\text{--}25$) уменьшаются. Тенденция наблюдается в широком диа-

пазоне давлений синтеза (0,1 МПа–2 ГПа). Описанные структурные превращения сопровождаются увеличением плотности критического тока J_c в низких и средних магнитных полях и изменением характера пиннинга от зернограничного к точечному при условии сохранения стехиометрии матричной фазы, близкой к MgB_2 . Представленные результаты свидетельствуют о том, что Mg – B – O и MgB_x неоднородности влияют на пиннинг в дибориде магния. Показано, что помимо температуры на перераспределение примесного кислорода в дибориде магния влияют добавки Ti , Zr и SiC , т.е. способствуют сегрегации кислорода и очищению от него матрицы. Кроме того, добавки титана способствуют образованию большего количества включений высших боридов магния, а при низких температурах синтеза абсорбируют примесный водород, формируя гидриды титана, предотвращая образование MgH_2 и также способствуют увеличению плотности материала. Для материалов, синтезированных в условиях высоких давлений, получены наиболее высокие значения плотностей критического тока, им несколько уступают материалы, синтезированные методом горячего прессования и электроспекания. Получены материалы с высокой степенью связанности между сверхпроводящими зернами (80–98%) и количеством экранирующей фазы (около 100%), высокими значениями плотностей критического тока, захваченного магнитного поля, характеризующиеся малыми потерями при переменном токе.

3. Расчеты электронной структуры и стабильности соединений на основе MgB_2 при условии частичного замещения бора кислородом или углеродом

Как уже обсуждалось выше, плотность критического тока J_c материалов на основе диборида магния можно улучшить путем введения углеродосодержащих добавок [8–13]. В случае, когда в кристаллическую решетку MgB_2 входит оптимальное количество углерода, наблюдается существенный рост верхнего критического магнитного поля B_{c2} , правда, температура перехода в сверхпроводящее состояние при этом несколько уменьшается. Эффект влияния на сверхпроводящие характеристики и структуру примесного кислорода подробно изучен в работах [20–24]. Примесный кислород наблюдался не только в структуре массивных материалов (рис. 6, рис. 11), но и в структуре сверхпроводящих пленок и проводов. Добавляя оксид графена к дибориду магния, авторы [39] проанализировали комбинированное воздействие углерода и кислорода на сверхпроводящие свойства материала и механизм пиннинга в нем. Авторы [40] показали, что предпочтительнее, если кислород входит в диборид магния по механизму замещения атомов бора, причем, по их мнению, кислород равномерно распределяется в структуре MgB_2 .

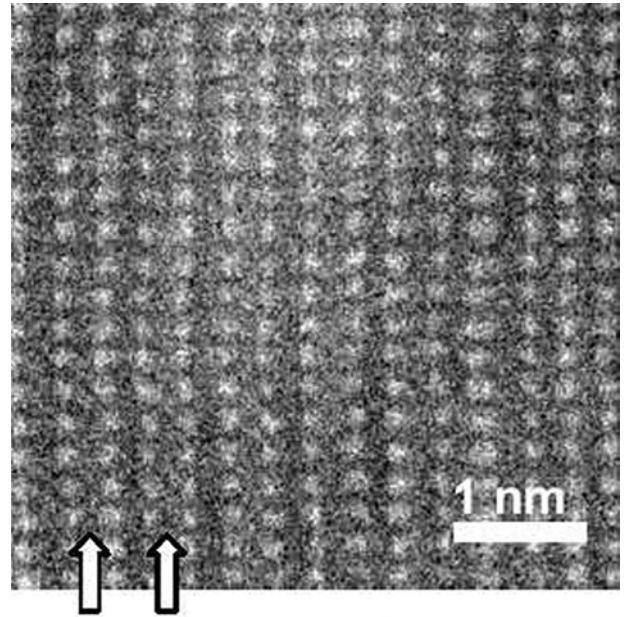


Рис. 11. Изображение, полученное с использованием Z-контраста когерентного кислородсодержащего включения в массивном MgB_2 [010] [24]. Яркие пятна — атомы Mg. Увеличение контраста в каждом втором ряду вызвано присутствием кислорода в каждой второй плоскости бора. Белыми стрелками показаны колонки атомов, в которых присутствуют включения кислорода.

Результаты *ab initio* расчетов [41] показали, что углерод также входит в решетку массивных MgB_2 по механизму замещения. Электронная структура MgB_2 была рассчитана несколькими группами [42–45], в результате чего было обнаружено, что зонная структура MgB_2 аналогична зонной структуре графита и формируется тремя связанными σ -зонами (sp_xp_y -гибридизация) и двумя π -зонами (связывающая и разрыхляющая p_z -гибридизация). Принято считать, что MgB_2 является двухзонным сверхпроводником. Локализованные в квазидвумерных (2D) боридных слоях дырки σ -зон определяют 2D свойства, в то время как электроны и дырки в 3D σ -зонах являются делокализованными. Детальный рентгеноструктурный анализ, проведенный авторами [46], позволил определить точные значения плотности зарядов в MgB_2 и выявить наличие сильных B–B ковалентных связей, но при этом не было обнаружено электронных связей между атомами Mg и B. Последнее означает, что атомы Mg полностью ионизированы и находятся в двухвалентном состоянии. Экспериментально обнаруженная возможность растворения кислорода и углерода в MgB_2 без существенного снижения температуры перехода в сверхпроводящее состояние, а также положительное влияние присутствия атомов O и C на сверхпроводящие характеристики MgB_2 обусловили необходимость провести расчеты

плотности электронных состояний (DOS), энергий связей E_b и распределения электронной плотности для соединений $Mg(B_{1-x}O_x)_2$ и $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ в рамках теории функционала электронной плотности (density functional theory (DFT)). Использован подход упорядоченного замещения атомов бора кислородом или углеродом. Принципиальной целью данных расчетов являлось воссоздать путем *ab initio* симуляции энергетически выгодные структуры, учитывая различные возможные их модификации вследствие замещений, и оценить влияние замещений на оптимизацию сверхпроводящих свойств материалов на основе MgB_2 . Следует отметить, что изменения электронной структуры MgB_2 при упорядоченном замещении атомами кислорода и углерода атомов бора в сверхрешетке до настоящего времени не исследовались.

3.1 Детали расчетов

На начальном этапе для получения общей картины эволюции электронной структуры соединений $MgB_{2-x}O_x$ были проведены расчеты из первых принципов для суперячеек $2 \times 2 \times 2$ и $2 \times 2 \times 1$. DFT расчеты проводились с использованием полно-потенциальных программ метода линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW, WIEN2k [47] и Elk [48]) и метода линейаризованных MT-орбиталей (FP-LMTO, RSPt [49,50]). Обменно-корреляционный потенциал учитывался как в приближении локальной плотности (LDA) [51], так и в приближении обобщенного градиента (GGA) [52] DFT. При использовании методов полного потенциала FP-LAPW и FP-LMTO не накладывалось никаких ограничений на структуру плотности зарядов или потенциалов исследуемых систем, что особенно важно для анизотропных слоистых структур. Конструирование суперячеек базировалось на экспериментально найденных параметрах кристаллической решетки для гексагональной ячейки MgB_2 , $a_0 = b_0 = 0,3086$ нм; $c_0 = 0,3524$ нм. Для единичной ячейки $1 \times 1 \times 1$, суперячеек $2 \times 2 \times 1$ и $2 \times 2 \times 2$ параметры решеток a и c принимались равными a_0 и c_0 , $2a_0$ и c_0 , $2a_0$ и $2c_0$ соответственно. Для определения стабильных оптимизированных положений атомов и соответствующих энергий связи E_b в суперячейках $MgB_{2-x}O_x$ использовался метод FP-LAPW [47] в приближении DFT-GGA.

На рис. 12 показана схема суперячейки $2 \times 2 \times 2$. Позиции атомов Mg в (001) плоскостях обозначены как 1, 2, 3, 4 и 1', 2', 3', 4' для $z = 0$ и $z = 1/2$ соответственно. Позиции бора в плоскостях (001) обозначены как 1-B, 2-B, 3-B, 4-B, 5-B, 6-B, 7-B, 8-B и 1'-B, 2'-B, 3'-B, 4'-B, 5'-B, 6'-B, 7'-B, 8'-B для $z = 1/4$ и $z = 3/4$ соответственно. Для случая суперячейки $2 \times 2 \times 1$ используем только нижнюю половину суперячейки $2 \times 2 \times 2$. Для единичной MgB_2 учитываются только 3 атома: один атом Mg (позиция которого обозначена как 1 на рис. 12, и его координаты равны (0, 0, 0)) и два атома В (позиции которых обозна-

чены как 1-B и 2-B, и их координаты равны (1/3, 2/3, 1/2) и (2/3, 1/3, 1/2) соответственно).

3.2. Электронная структура и стабильность MgB_2 , допированного атомами кислорода и углерода

На первой стадии расчетов использовалась суперячейка $2 \times 2 \times 2$ для всего диапазона концентраций замещающих добавок (от 6 до 50 ат.% замещающих атомов кислорода) при условии, что примесные атомы кислорода максимально удалены друг от друга. При этом влияние замещающих атомов учитывалось следующим образом: считалось, что замещающие атомы находились в тех же позициях, что и замещенные, т.е. искажение решетки во внимание не принималось; предполагалось, что замещающие атомы распределены равномерно [40,41]. В принципе, такое приближение допустимо и целесообразно в случае низкой концентрации замещающих атомов. Очевидно, что модель жесткой зоны неприменима к соединениям $MgB_{2-x}O_x$, и рассчитанные плотности электронных состояний $N(E)$ претерпевают существенные изменения в зависимости от концентрации допанта. Однако некоторые качественные характеристики DOS для MgB_2 воспроизводятся в настоящих расчетах: хорошо видны изменения положений пиков и впадин в $N(E)$, например, обозначенных I, II, III, см. рис. 13 (а)–(д). Рассчитанная $N(E)$ для суперячеек Mg–B–O позволила выявить существенную гибридизацию *s,p*-состояний Mg, B, и O (см. рис. 13 (б)–(д)). Парциальный вклад атомов бора и магния в DOS оказался примерно равным на уровне Ферми $E_F = 0$ (рис. 13 (б)–(е)). Наблюдается резкое падение $N(E)$ для соединения с концентрацией кислорода, близкой к $x \approx 0,25$ (см. рис. 13(е)). С уве-

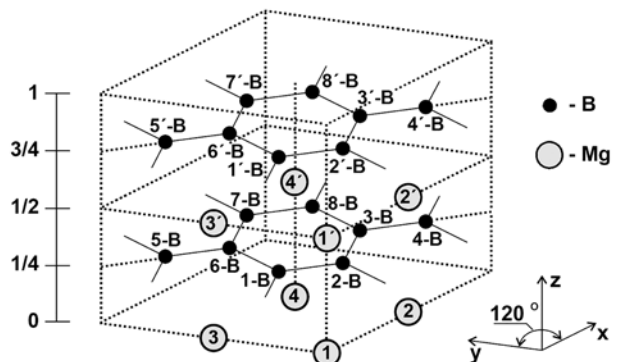


Рис. 12. Схематическое изображение суперячейки MgB_2 $2 \times 2 \times 2$. Позиции магния, которые рассматриваются в (001) плоскостях, обозначены как 1, 2, 3, 4 и 1', 2', 3', 4' для $z = 0$ и $z = 1/2$ соответственно. Позиции бора в плоскостях (001) обозначены как 1-B, 2-B, 3-B, 4-B, 5-B, 6-B, 7-B, 8-B и 1'-B, 2'-B, 3'-B, 4'-B, 5'-B, 6'-B, 7'-B, 8'-B для $z = 1/4$ и $z = 3/4$ соответственно.

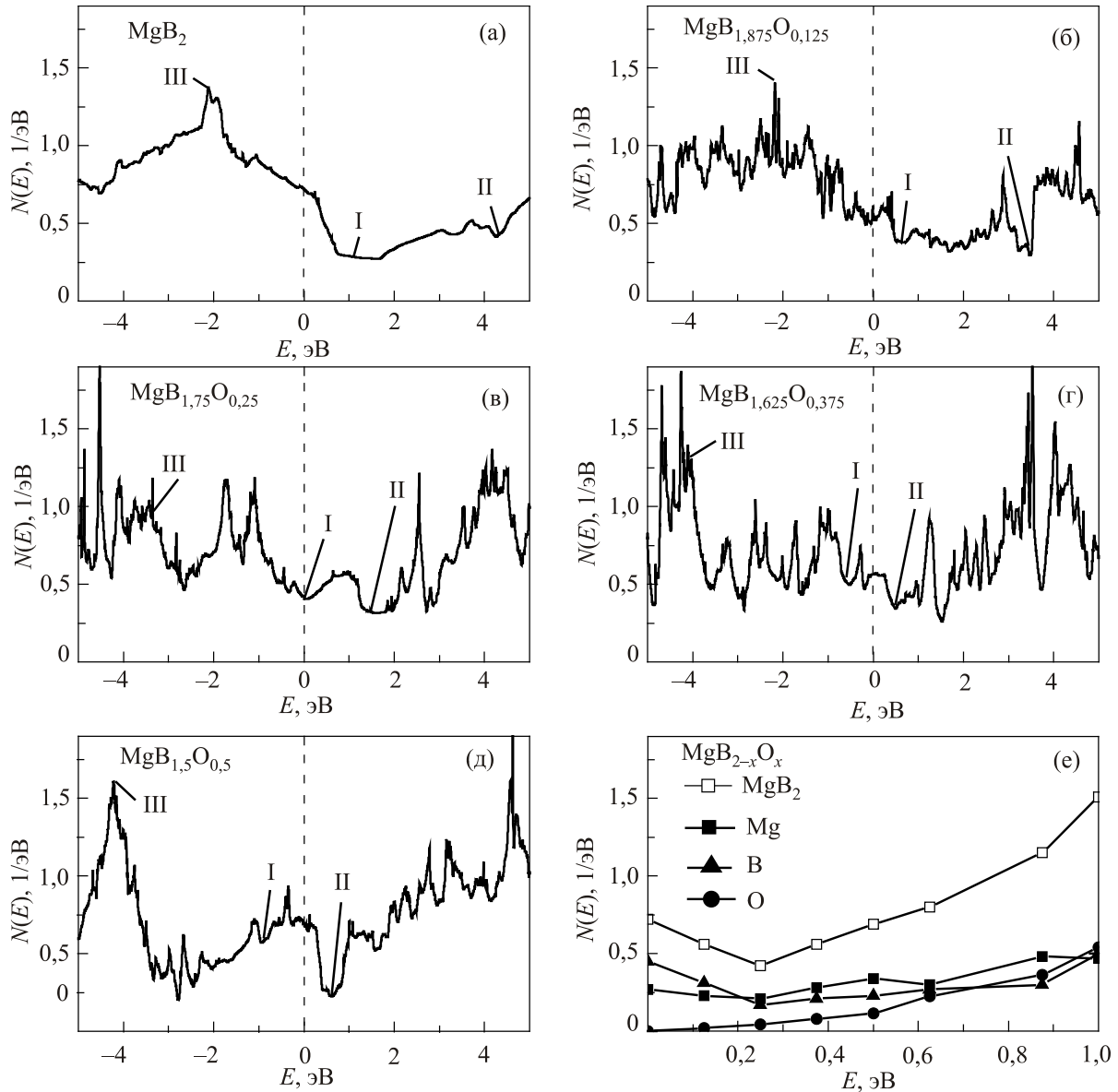


Рис. 13. Рассчитанная плотность электронных состояний (DOS) $N(E)$ для MgB_2 (а), $\text{MgB}_{1,875}\text{O}_{0,125}$ (б), $\text{MgB}_{1,75}\text{O}_{0,25}$ (в), $\text{MgB}_{1,625}\text{O}_{0,375}$ (г), $\text{MgB}_{1,5}\text{O}_{0,5}$ (д) на формульную единицу; (е) — рассчитанные DOS на уровне Ферми $N(E_F)$ в зависимости от концентрации кислорода x в соединениях $\text{MgB}_{2-x}\text{O}_x$ (○). Общая DOS и частичный вклад Mg, B и O атомов (■, ▲, ●) соответственно.

личением содержания кислорода x в $\text{MgB}_{2-x}\text{O}_x$ (например, $\text{MgB}_{1,625}\text{O}_{0,375}$ и $\text{MgB}_{1,5}\text{O}_{0,5}$) гибридизация состояний Mg, B и O обеспечивает рост плотности состояний $N(E)$ вблизи E_F , что хорошо видно на рис. 13(г)–(е). Рост $N(E_F)$ сопровождается сдвигом впадины на кривой $N(E)$ в сторону низких энергий при относительном росте парциальных вкладов атомов Mg и, особенно, атомов O в $N(E_F)$ (см. рис. 13(е)). Следует отметить, что резкий рост $N(E_F)$ при увеличении концентрации кислорода ($x \rightarrow 1$ на рис. 13(е)) приводит к росту полной энергии, что нежелательно для реализации минимума свободной энергии. Это может служить объяснением, почему с ростом кон-

центрации кислорода формируются отдельные, обогащенные кислородом, включения, например, такие, как MgO или Mg–B–O.

На втором этапе расчеты электронной структуры базировались на предположении об упорядоченном замещении позиций бора в суперячейках атомами кислорода и углерода. Используя метод FP-LAPW GGA, были оптимизированы позиции атомов в суперячейках путем минимизации полной энергии при последовательных изменениях координат всех атомов. В качестве критерия оптимизации принималось изменение значений полной энергии на 0,001 Ридб. Результаты расчетов энергий

Таблица 4. Энергии связи некоторых соединений $MgB_{2-x}O_x$ и $MgB_{2-x}C_x$ с учетом оптимизированных положений атомов (с точки зрения наиболее низкой энергии связи E_b), симметрия, упорядочение замещающих атомов кислорода, тип решетки и замещаемые позиции

№	Соединение	Симметрия	Супер-ячейка	Замещенные позиции	Энергия связи, E_b , R_γ	Тип упорядочения	DOS, $N(E_F)$ сост./эВ×яч.
1	MgB_2	$P6/mmm$ (24)	$1 \times 1 \times 1$	–	–1,124	–	0,72
2	$MgB_{1,825}O_{0,125}$	$P\bar{3}m1$ (6)	$2 \times 2 \times 2$	3^1 -B	–1,117	<i>h</i>	0,65
3	$MgB_{1,75}O_{0,25}$	$P\bar{6}m2$ (12)	$2 \times 2 \times 1$	3-B	–1,103	<i>h</i>	0,46
4	$MgB_{1,5}O_{0,5}$	$P\bar{6}m2$ (12)	$2 \times 2 \times 1$	1-B, 8-B	–1,060	<i>h</i>	0,75
5	$MgBO$	$P\bar{6}m2$ (12)	$1 \times 1 \times 1$	1-B	–0,901	<i>h</i>	1,38
6	$MgB_{1,825}O_{0,125}$	$P1$ (1)	$2 \times 2 \times 2$	3^1 -B	–1,118	<i>h</i>	0,57
7	$MgB_{1,75}O_{0,25}$	$P1$ (1)	$2 \times 2 \times 2$	7-B, 8-B	–1,123	<i>p</i>	0,49
8	$MgB_{1,5}O_{0,5}$	$P1$ (1)	$2 \times 2 \times 2$	1-B, 2-B, 5-B, 6-B	–1,153	<i>z</i>	0,35
9	$MgBO$	Pm (2)	$2 \times 2 \times 1$	1-B, 2-B, 5-B, 6-B	–1,157	<i>z</i>	0,35
10	$MgB_{1,825}C_{0,125}$	$P\bar{3}m1$ (6)	$2 \times 2 \times 2$	1-B	–1,144	<i>h</i>	0,635
11	$MgB_{1,75}C_{0,25}$	$P\bar{6}m2$ (12)	$2 \times 2 \times 1$	1-B	–1,163	<i>h</i>	0,554
12	$MgB_{1,5}C_{0,5}$	$P6/mmm$ (24)	$2 \times 2 \times 2$	3-B, 6-B, 3^1 -B, 6^1 -B	–1,201	<i>h</i>	0,315
13	$MgBC$	$P\bar{6}m2$ (12)	$1 \times 1 \times 1$	1-B	–1,230	<i>h</i>	0,54
14	$MgB_{1,825}C_{0,125}$	$P1$ (1)	$2 \times 2 \times 2$	7-B	–1,144	<i>h</i>	0,564
15	$MgB_{1,75}C_{0,25}$	$P1$ (1)	$2 \times 2 \times 2$	7-B, 8-B	–1,157	<i>p</i>	0,550
16	$MgB_{1,5}C_{0,5}$	$P1$ (1)	$2 \times 2 \times 1$	4-B, 8-B	–1,197	<i>i</i>	0,295
17	$MgBC$	Pm (2)	$1 \times 1 \times 1$	1-B	–1,230	<i>h</i>	0,52

П р и м е ч а н и я: Тип упорядочения замещенных на кислород позиций атомов бора в суперячейке MgB_2 : *h* — гомогенное распределение, *i* — промежуточное упорядочение, *p* — формирование пар

связей E_b для структур с замещением атомов бора на кислород и углерод приведены в табл. 4.

При условии сохранения высокой симметрии суперячейки, а также при учете только гомогенного распределения замещающих атомов в матрице MgB_2 (что соответствует условиям замещения, при которых расстояния между замещаемыми позициями являются максимальными), оказалось, что для различных соединений $MgB_{2-x}O_x$ представленные в табл. 4 результаты (№№ 2, 3, 4, 5, табл. 4) вполне согласуются с результатами расчетов, которые были проведены на первом этапе (см. рис. 13(е)). Это относится и к случаю, когда в дополнение накладывалось еще и условие сохранения координат атомов в суперячейке. Так, на зависимости плотности состояния (DOS) от концентрации кислорода наблюдается характерный минимум 0,46 сост./эВ×ячейка для состава $MgB_{1,75}O_{0,25}$ (№ 3 в табл. 4). Если же снять и эти ограничения, т.е. рассматривать различные варианты упорядочения для замещаемых позиций бора, то симметрия суперячейки снизится, а энергия связи возрастет (табл. 4, рис. 14). При этом появятся варианты с упорядочением, когда замещаются ближайшие позиции бора и образуются пары кислородных атомов, например $MgB_{1,75}O_{0,25}$ (№ 7 в табл. 4) или зигзагоподобные цепочки (№№ 8, 9 в табл. 4). Эти конфигурации оказываются энергетически предпочтительнее по сравнению с высокосимметричными вариантами соединений $MgB_{2-x}O_x$ (№№ 2, 3, 4, 5), а конфигурации,

при которых формируются зигзагоподобные цепочки (№№ 8, 9, табл. 4) оказались даже предпочтительнее, чем исходный MgB_2 (№ 1 в табл. 4). При этом радикально меняется и зависимость плотности состояний от концентрации кислорода: характерный минимум пропадает (см. DOS для №№ 6–9 в табл. 4) и эта зависимость становится монотонно убывающей.

На рис. 14 проиллюстрированы результаты для различных соединений $MgB_{2-x}O_x$ и $MgB_{2-x}C_x$, представленные в табл. 4. Так, линии 1 и 3 соответствуют данным (№№ 2, 3, 4, 5) и (№№ 10, 11, 12, 13) соответственно для высокосимметричных вариантов ячеек. Линия 2 построена для наиболее энергетически предпочтительных для данных концентраций кислорода вариантов соединений $MgB_{2-x}O_x$, а линия 4 — для вариантов соединений $MgB_{2-x}C_x$, которые выбирались из ряда низкосимметричных с различными расстояниями между замещаемыми позициями бора.

Как видно из данных, представленных в табл. 4 и на рис. 14, случай внедрения углерода в структуру MgB_2 разительно отличается от рассмотренного выше случая с кислородом. Так, чем больше углерода, тем энергетически предпочтительнее его вхождение (см. линии 3, 4 на рис. 14). Случай высокосимметричного и низкосимметричного вариантов замещения почти не отличаются (сравните, например, как расходятся линии 1, 2 для кислорода), и есть даже обратная тенденция, высокосимметричный случай энергетически несколько выгоднее.

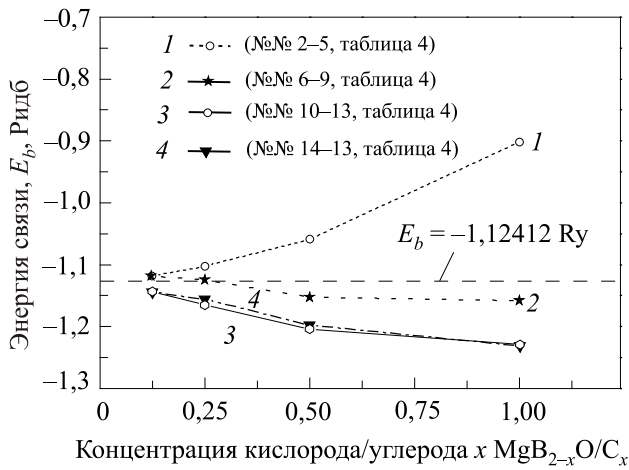


Рис. 14. Зависимости значений энергии связи для соединений $MgB_{2-x}O/C_x$ для случаев различных типов вхождения и упорядочения кислорода/углерода и в зависимости от концентрации допируемых атомов: 1, 2 — замещения атомами кислорода; 3, 4 — замещения атомами углерода. Кривые 1, 3 характеризуют энергию связи при условии реализации высокосимметричных вариантов замещения и гомогенного распределения замещающих атомов в суперячейке, а кривые 2, 4 — при условии реализации низкосимметричных вариантов. Уровень энергии связи между атомами бора в MgB_2 показан горизонтальной пунктирной линией.

Интересно отметить, что на зависимости плотности состояния от концентрации углерода в $MgB_{2-x}C_x$ наблюдаются характерные минимумы для состава $MgB_{1,5}C_{0,5}$ (№№ 12 и 16 в табл. 4), при этом и сами значения плотности состояний примерно одинаковы как для высокосимметричных, так и низкосимметричных конфигураций.

Таким образом, в настоящей работе были проанализированы энергетически выгодные структуры для случаев $2 \times 2 \times 1$ и $2 \times 2 \times 2$ суперячеек. Когда количество кислорода невелико, но достаточно для формирования $MgB_{1,75}O_{0,25}$ и $MgB_{1,875}O_{0,125}$, в местах, куда входит кислород, решетка оказывается несколько искаженной, а различия между энергиями связей для различных конфигураций незначительны. Когда же количество кислорода растет и становится достаточным для формирования $MgB_{1,5}O_{0,5}$, структура ячейки претерпевает уже существенные локальные искажения и различия между энергиями связей для различных конфигураций становятся существенными (рис. 14, кривые 1 и 2). При этом возможна реализация различного типа упорядочений близлежащих атомов кислорода в пары и цепочки, в отличие от случая для высокосимметричной ячейки с гомогенным распределением кислорода.

Для более точной оценки влияния содержания кислорода на структуру $MgB_{2-x}O_x$ при меньших концентрациях кислорода необходимо рассмотреть суперячейки с большим количеством атомов, например типа

$4 \times 4 \times 4$, но на данный момент такие расчеты не проведены ввиду их большой трудоемкости и длительности.

4. Выводы

Эффективное практическое применение MgB_2 требует механически стабильных, высококачественных сверхпроводящих материалов. Такие материалы могут быть изготовлены в условиях повышенного (30–50 МПа) и высокого (2 ГПа) давления. Рассмотрено влияние добавок SiC, Ti, Ta, Zr на структуру и свойства MgB_2 , в частности на плотность критического тока, связанность, распределение примесного кислорода, количество и распределение высших боридов в структуре материалов. Установлены корреляции между условиями изготовления и свойствами сверхпроводящих материалов на основе диборида магния.

Экспериментально установлена сегрегация кислорода с увеличением температуры синтеза от 600–800 до 1050–1100 °С (при 2 ГПа) и трансформация нанослоев Mg–B–O в отдельные включения. Это сопровождалось увеличением плотности критического тока в низких и средних магнитных полях и изменением типа пиннинга от зернограничного к точечному. При увеличении же количества углерода в MgB_2 до концентраций, значительно меньших, чем было рассмотрено в расчетах настоящей работы, и снижении температуры синтеза наблюдались довольно существенное снижение температуры перехода в сверхпроводящее состояние и рост верхнего критического магнитного поля B_{c2} . В образцах с увеличенным количеством углерода при увеличении температуры синтеза происходит деградация сверхпроводящих свойств.

Наши численные расчеты в приближении DFT показали, что в случае замещения атомов бора на углерод чем больше атомов углерода входит в решетку, тем это более выгодно с энергетической точки зрения, при этом симметрия суперячейки не имеет заметного влияния на энергию связи. При увеличении температуры синтеза скорее будет реализовываться гомогенное распределение углерода в структуре как энергетически более предпочтительное. Это означает, что уже небольшие примесные концентрации углерода будут радикально влиять на сверхпроводящие свойства, так как вхождение примеси углерода приведет к существенному изменению электронных свойств матричной фазы.

Совершенно другая картина наблюдается в случае внедрения кислорода в структуру MgB_2 . Атомам кислорода выгодно быть локализованными попарно или в виде зигзагообразных цепочек. Кроме того, в случае небольшого количества внедренного кислорода (до $MgB_{1,75}O_{0,25}$) энергетически предпочтительно чередование плоскостей бора с замещением на кислород и практически неискаженных плоскостей бора, в которых атомы кислорода отсутствуют. Если предполагать даже

исходное гомогенное распределение примесного кислорода в шихте материала, то увеличение температуры должно приводить к сегрегации кислорода с образованием отдельных включений, т.е. происходит процесс очищения матрицы от кислорода с одновременным формированием нановключений, сильно обогащенных кислородом. Такие особенности позволяют управлять дизайном структуры материалов на основе MgB_2 путем изменения условий синтеза и за счет использования легирующих добавок и формировать наноразмерные включения, отвечающие за пиннинг, не оказывая существенного влияния на электронные свойства матричной фазы.

Данная работа посвящена памяти выдающегося ученого К.Б. Толпыго, основателя школы теоретической физики в г. Донецке. Одним из важнейших направлений его многогранной научной деятельности было развитие неэмпирических методов вычислений физики твердого тела. Общей чертой большинства публикаций Кирилла Борисовича было стремление представить результаты в виде, удобном для сравнения с экспериментом. Мы надеемся, что эта статья соответствует духу его научных работ.

1. L.K. Kovalev, K.V. Ilushin, V.T. Penkin, K.L. Kovalev, V.N. Poltavets, S.M.A. Koneyev, K.A. Modestov, W. Gawalek, T.A. Prikhna, and I.I. Akimov, *Conf. Ser.* **43**, 792 (2006).
2. T. Prikhna, W. Gawalek, Ya. Savchuk, N. Sergienko, V. Moshchil, S. Dub, V. Sverdun, L. Kovalev, V. Penkin, O. Rozenberg, M. Zeisberger, M. Wendt, G. Fuchs, Ch. Grovenor, S. Haigh, V. Melnikov, and P. Nagorny, *Adv. Sci. Technol.* **47**, 25 (2006).
3. M. Tomsic, M. Rindfleisch, J. Yue, K. McFadden, J. Phillips, M.D. Sumption, M. Bhatia, S. Bohnenstiehl, and E.W. Collings, *Intern. J. Appl. Ceramic Technol.* **4**, 250 (2007).
4. T.A. Prikhna, W. Gawalek, Ya.M. Savchuk, N.V. Sergienko, V.E. Moshchil, V. Sokolovsky, J. Vajda, V.N. Tkach, F. Karau, H. Weber, M. Eisterer, A. Joulain, J. Rabier, X. Chaud, M. Wendt, J. Dellith, N.I. Danilenko, T. Habisreuther, S.N. Dub, V. Meerovich, D. Litzkendorf, P.A. Nagorny, L.K. Kovalev, Ch. Schmidt, V.S. Melnikov, A.P. Shapovalov, A.V. Kozyrev, V.B. Sverdun, J. Kosa, and A.V. Vlasenko, *Acta Phys. Polonica A* **117**, 7 (2010).
5. V. Meerovich, V. Sokolovsky, T. Prikhna, W. Gawalek, and T. Habisreuther, *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 035015 (2013).
6. T. Prikhna, J. Noudem, W. Gawalek, A. Mamalis, A. Soldatov, Ya. Savchuk, V. Moshchil, M. Eisterer, H. Weber, S. Dub, T. Habisreuther, J. Dellith, S. You, Ch. Schmidt, F. Karau, U. Dittrich, I. Vajda, N. Sergienko, V. Sokolovsky, D. Litzkendorf, X. Chaud, V. Sverdun, and R. Kuznietsov, *Mater. Sci. Forum* **721**, 3 (2012).
7. C. Buzea and T. Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, R115 (2001).
8. E.W. Collings, M.D. Sumption, M. Bhatia, M.A. Susner, and S.D. Bohnenstiehl, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 103001 (2008).
9. S.X. Dou, O. Shcherbakova, W.K. Yeoh, J.H. Kim, S. Soltanian, X.L. Wang, C. Senatore, R. Flukiger, M. Dhalle, O. Husnjak, and E. Babic, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 097002 (2007).
10. J.H. Kim, S. Oh, Y-Uk. Heo, S. Hata, H. Kumakura, A. Matsumoto, M. Mitsuhara, S. Choi, Yu. Shimada, M. Maeda, J.L. MacManus-Driscoll, and S.X. Dou, *NPG Asia Materials* **4**, e3 (2012).
11. X.L. Wang, S. Soltanian, M. James, M.J. Qin, J. Horvat, Q.W. Yao, H.K. Liu, and S.X. Dou, *Physica C* **408-410**, 63 (2004).
12. Y.B. Zhang, X.J. Shan, X.W. Bai, T.Y. Liu, H.M. Zhu, and Ch.B. Cai, *Supercond. Sci. Technol.* **25**, 095003 (2012).
13. H. Yamada, N. Uchiyama, A. Matsumoto, H. Kitaguchi, and H. Kumakura, *Supercond. Sci. Technol.* **20**, L30 (2007).
14. Y. Zhao, D.X. Huang, Y. Feng, C.H. Cheng, T. Machi, N. Koshizuka, and M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1640 (2001).
15. N. Hörhager, M. Eisterer, H.W. Weber, T. Prikhna, T. Tajima, and V.F. Nesterenko, *J. Phys.: Conf. Ser.* **43**, 500 (2006).
16. Y. Zhu, L. Wu, V. Volkov, Q. Li, G. Gu, A.R. Moodenbaugh, M. Malac, M. Suenaga, and J. Tranquada, *Physica C* **356**, 239 (2001).
17. T.A. Prikhna, W. Gawalek, Ya.M. Savchuk, V.E. Moshchil, N.V. Sergienko, A.B. Surzhenko, M. Wendt, S.N. Dub, V.S. Melnikov, Ch. Schmidt, and P.A. Nagorny, *Physica C* **386**, 565 (2003).
18. T.A. Prikhna, W. Gawalek, Ya.M. Savchuk, V.E. Moshchil, N.V. Sergienko, T. Habisreuther, M. Wendt, R. Hergt, Ch. Schmidt, J. Dellith, V.S. Melnikov, A. Assmann, D. Litzkendorf, and P.A. Nagorny, *Physica C* **402**, 223 (2004).
19. T. Prikhna, M. Eisterer, H.W. Weber, W. Gawalek, V. Kovylaev, M. Karpets, V. Moshchil, A. Kozyrev, T. Basyuk, X. Chaud, W. Goldacker, V. Sokolovsky, J. Noudem, A. Borimskiy, V. Sverdun, and E. Prisyazhnaya, *Physica C* **503**, 109 (2014).
20. T.A. Prikhna, M. Eisterer, H.W. Weber, W. Gawalek, V.V. Kovylaev, M.V. Karpets, T.V. Basyuk, and V.E. Moshchil, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 044013 (2014).
21. P. Kováč, I. Hušek, T. Melišek, J.C. Grivel, W. Pachla, V. Štrbík, R. Diduszko, J. Homeyer, and N.H. Andersen, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, L41 (2004).
22. M. Vignolo, G. Romano, A. Malagoli, V. Braccini, M. Tropeano, E. Bellingeri, C. Fanciulli, C. Bernini, V. Honkimaki, M. Putti, and C. Ferdeghini, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19**, 2718 (2009).
23. C.B. Eom, M.K. Lee, J.H. Choi, L.J. Belenky, X. Song, L.D. Cooley, M.T. Naus, S. Patnaik, J. Jiang, M. Rikel, A. Polyanskii, A. Gurevich, X.Y. Cai, S.D. Bu, S.E. Babcock, E.E. Hellstrom, D.C. Larbalestier, N. Rogado,

- K.A. Regan, M.A. Hayward, T. He, J.S. Slusky, K. Inumaru, M.K. Haas, and R.J. Cava, *Nature* **411**, 558 (2001).
24. R.F. Klie, J.C. Idrobo, and N.D. Browning, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3970 (2002).
25. T.A. Prikhna, W. Gawalek, V.M. Tkach, N.I. Danilenko, Ya.M. Savchuk, S.N. Dub, V.E. Moshchil, A.V. Kozyrev, N.V. Sergienko, M. Wendt, V.S. Melnikov, J. Dellith, H. Weber, M. Eisterer, Ch. Schmidt, T. Habisreuther, D. Litzkendorf, I. Vajda, A.P. Shapovalov, V. Sokolovsky, P.A. Nagorny, V.B. Sverdun, J. Kosa, F. Karau, and A.V. Starostina, *J. Phys.: Conf. Ser.* **234**, 012031 (2010).
26. S.D. Bohnenstiehl, *PhD Thesis*, The Ohio State University, (2012).
27. R. Flukiger, M.S.A. Hossain, and C. Senatore, *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 085002 (2009).
28. M. Eisterer, *Phys. Rev. B* **77**, 144524 (2008).
29. T. Prikhna, W. Gawalek, Y. Savchuk, A. Soldatov, V. Sokolovsky, M. Eisterer, H.W. Weber, J. Noudem, M. Serga, V. Turkevich, M. Tompsic, V. Tkach, N. Danilenko, W. Goldacker, F. Karau, I. Fesenko, M. Rindfleisch, J. Dellith, M. Wendt, S. You, V. Meerovich, S. Dub, V. Moshchil, N. Sergienko, A. Kozyrev, T. Habisreuther, C. Schmidt, D. Litzkendorf, P. Nagorny, and V. Sverdun, *Supercond. Nov. Magn.* **24**, 137 (2011).
30. C.B. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 31 (1964).
31. M. Eisterer, *Supercond. Sci. Technol.* **20**, R47 (2007).
32. T. Prikhna, W. Gawalek, M. Eisterer, H.W. Weber, J. Noudem, V. Sokolovsky, X. Chaud, V. Moshchil, M. Karpets, V. Kovylaev, A. Borimskiy, V. Tkach, A. Kozyrev, R. Kuznietsov, J. Dellith, C. Schmidt, T. Basyuk, D. Litzkendorf, F. Karau, U. Dittrich, and M. Tompsic, *Phys. Procedia* **36**, 475 (2012).
33. Y. Feng, Y. Zhao, P. Sun, F.C. Liu, B.Q. Fu, L. Zhou, C.H. Cheng, N. Koshizuka, and M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3983 (2001).
34. Y. Zhao, Y. Feng, C.H. Cheng, L. Zhao, Y. Wu, T. Machi, Y. Fudamoto, N. Koshizuka, and M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1154 (2001).
35. Y. Feng, Y. Zhao, A.K. Pradhan, C.H. Cheng, J.K.F. Yau, L. Zhou, N. Koshizuka, and M. Murakami, *J. Appl. Phys.* **92**, 2614 (2002).
36. T. Prikhna, N. Novikov, Y. Savchuk, W. Gawalek, N. Sergienko, V. Moshchil, M. Wendt, V. Melnikov, S. Dub, T. Habisreuther, Ch. Schmidt, J. Dellith, and P. Nagorny, *High-Pressure Synthesis of MgB₂-based Material with High Critical Currents*, in *Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings for Advanced Manufacturing*, Dordrecht, New York: Springer, J. Lee and N.V. Novikov (eds.), *NATO Science Series., Series II, Mathematics, Physics, and Chemistry*, Chapter **6**, 200, 81 (2005).
37. A. Yamamoto, A. Ishihara, M. Tomita, and K. Kishio, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 032601 (2014).
38. T. Prikhna, M. Eisterer, W. Gawalek, A. Kozyrev, H.W. Weber, V. Sokolovsky, X. Chaud, J. Noudem, T. Habisreuther, V. Moshchil, M. Karpets, T. Basyuk, V. Kovylaev, J. Dellith, V. Sverdun, R. Kuznietsov, C. Schmidt, T. Vitovetskaya, and L. Polikarpova, *J. Supercond. Nov. Magn.* **26**, 1569 (2013).
39. W.K. Yeoh, X.Y. Cui, B. Gault, K.S.B. De Silva, X. Xu, H.W. Liu, H.W. Yen, D. Wong, P. Bao, D.J. Larson, I. Martin, W.X. Li, R.K. Zheng, X.L. Wang, S.X. Dou, and S.P. Ringer, *Nanoscale* **6**, 6166 (2014).
40. Y. Yan and M.M. Al-Jassim, *Phys. Rev. B* **67**, 212503 (2003).
41. A.K. Bengtson, C.W. Bark, J. Giencke, W. Dai, X. Xi, C.B. Eom, and D. Morgan, *J. Appl. Phys.* **107**, 023902 (2010).
42. J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belashchenko, V.P. Antropov, and L.L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4656 (2001).
43. J.M. An and W.E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4366 (2001).
44. G. Satta, G. Profeta, F. Bernardini, A. Continenza, and S. Massidda, *Phys. Rev. B* **64**, 104507 (2001).
45. K.D. Belashchenko, M. Van Schilfgaarde, and V.P. Antropov, *Phys. Rev. B* **64**, 092503 (2001).
46. H. Mori, S. Lee, A. Yamamoto, S. Tajima, and S. Sato, *Phys. Rev. B* **65**, 092507 (2002).
47. <http://www.wien2k.at/>
48. <http://elk.sourceforge.net/>
49. J.M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, and A. Grechnev, *Full-Potential Electronic Structure Method. Energy and Force Calculations with Density Functional and Dynamical Mean Field Theory*, *Springer Series in Solid-State Sciences*, Springer Verlag, Berlin (2010), Vol. 167.
50. <http://fplmto-rspt.org/>
51. U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
52. J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

Formation of nanostructure of magnesium diboride based materials with high superconducting characteristics

T.A. Prikhna, A.P. Shapovalov, G.E. Grechnev, V.G. Boutko, A.A. Gusev, A.V. Kozyrev, M.A. Belogolovskiy, V.E. Moshchil, and V.B. Sverdun

The paper presents analysis of properties of bulk superconducting magnesium-diboride-based materials obtained by heating at high hydrostatic pressures (1–2 GPa), using methods of hot pressing (30 MPa) spark plasma sintering (16–96 MPa) and free sintering. It has been shown that the optimization of the distribution of impurities in MgB₂ can be achieved by varying the synthesis conditions and introducing dopants. In particular, polycrystalline MgB₂ material synthesized at 2GPa containing a high amount of impurity oxygen demonstrated high critical current densities (10⁶ and 10³ A/cm² in the magnetic fields of 1 and 8.5 T, respectively, at 20 K). It is found that the oxygen impurity is mainly localized in

homogeneously distributed in the matrix nanolayers or nanoinclusions which can act as pinning centers. Besides, the MgB_2 matrix itself contains small amounts of dissolved oxygen. Impurity or specially added carbon entering the magnesium diboride structure leads to an increase in the critical magnetic fields to the values: B_{c2} (22 K) = 15 T and B_{irr} (18,5 K) = 15 T. The results of *ab initio* calculations of the electronic structure and stability of the magnesium diboride compounds with partial substitution of oxygen or carbon for boron places showed that there are advantageous if carbon distributed in the structure of MgB_2 homogeneously, but oxygen atoms replace boron sites by pairs in nearby positions or form zigzag chains.

PACS: 74.70.Ad Metals; alloys and binary compounds (including A15, MgB_2 , etc.);
74.20.Pq Electronic structure calculations;
74.62.Dh Effects of crystal defects, doping and substitution;
74.25.Sv Critical currents.

Keywords: MgB_2 -based superconducting materials, electronic structure calculations, effect of doping on superconductive properties, critical superconductive current.