

PACS: 74.70.Ad, 74.25.Sv, 74.81.Bd

А.П. Шаповалов

## СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА МАГНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

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

Статья поступила в редакцию 12 июня 2013 года

*С помощью синтеза при высоких давлениях (СВД) получен наноструктурированный сверхпроводящий материал на основе диборида магния с высокими значениями функциональных характеристик. Обсуждаются механизмы формирования структурных неоднородностей, ответственные за обеспечение эффективного пиннинга вихрей Абрикосова в синтезированном материале. Показано, что изменение распределения кислорода в структуре матричной фазы диборида магния, полученной при разных температурах, приводит к изменению формы зависимости плотности критического тока от магнитного поля.*

**Ключевые слова:** диборид магния, синтез, высокие давления, наноструктурные включения, плотность критического тока

*За допомогою синтезу при високих тисках (СВТ) отримано наноструктурований надпровідний матеріал на основі дібориду магнію з високими значеннями функціональних характеристик. Обговорюються механізми формування структурних неоднорідностей, відповідальні за забезпечення ефективного піннінгу вихорів Абрикосова в синтезованому матеріалі. Показано, що зміна розподілу кисню в структурі матричної фази дібориду магнію, синтезованої при різних температурах, призводить до зміни форми залежності густини критичного струму від магнітного поля.*

**Ключові слова:** діборид магнію, синтез під високим тиском, наноструктурні включення, щільність критичного струму

### Введение

Открытие в 2001 г. японскими учеными [1] сверхпроводимости в дибориде магния  $MgB_2$  произошло спустя полвека после того, как само соединение было синтезировано. И хотя по сравнению с рекордными значениями критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  уже известных высокотемпературных сверхпроводников значения  $T_c \sim 39$  К у диборида магния были намного более скромными, это открытие инициировало целую волну

научных исследований (около 3000 работ за 10 лет), связанных с данным материалом. В отличие от купратов новое сверхпроводящее соединение имеет простую гексагональную структуру ( $a = 0.3086 \text{ nm}$ ,  $c = 0.3524 \text{ nm}$ ), большую длину когерентности ( $\xi_{ab}(0) = 3.7\text{--}12 \text{ nm}$ ,  $\xi_c(0) = 1.6\text{--}3.6 \text{ nm}$ ), высокую концентрацию носителей  $n \approx 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , прозрачность поликристаллических границ для сверхпроводящего тока и, как следствие, возможность достижения в поликристаллических образцах высокой плотности тока, в том числе и при наличии существенных магнитных полей.

С помощью техники высоких давлений [2–4] удается существенно подавить нежелательный процесс – испарение магния при синтезе  $\text{MgB}_2$  и получить материал с отличными функциональными характеристиками – плотность на уровне 98% от теоретического значения, высокие значения сверхпроводящих характеристик и механических свойств. Интерес к сверхпроводящим массивным материалам на основе  $\text{MgB}_2$  обусловлен их высоким практическим потенциалом для использования в криоэлектронных устройствах при температуре жидкого водорода, в частности для создания электромоторов, крионасосов, транспорта на магнитной подвеске, магнитных подшипников, ограничителей тока, сильных магнитных полей и т.п.

При создании функциональных сверхпроводящих материалов приходится решать задачу оптимизации двух различных требований. С одной стороны, необходимо обеспечить высокую концентрацию сверхпроводящих носителей, создав материал с достаточно совершенной структурой, чтобы воспроизвести электронную структуру, которая и определяет возникновение сверхпроводящих свойств. А с другой стороны, в структуре материала должны присутствовать структурные неоднородности на масштабах, сопоставимых с длиной когерентности или глубиной проникновения магнитного поля, для создания эффективного пиннинга вихрей Абрикосова и обеспечения соответственно высокой плотности сверхпроводящего тока. Это означает, что необходимо создать материал со структурными наноразмерными неоднородностями и при этом не допустить существенных искажений электронной структуры матричной фазы.

Возможным источником эффективного пиннинга в материалах на основе  $\text{MgB}_2$  является наличие в них высокой плотности межзеренных границ [5]. Вхождение кислорода в структуру  $\text{MgB}_2$  рассматривали только как негативный фактор до тех пор, пока авторы работы [6] не установили, что в тонких пленках частичная замена бора кислородом приводит как к увеличению параметра решетки  $c$  до значений  $0.3547 \text{ nm}$  и уменьшению  $T_c$ , так и к более пологой форме зависимости плотности сверхпроводящего тока от магнитного поля. По мнению авторов [7], центрами пиннинга в сверхпроводящем материале на основе диборида магния могут быть когерентные включения  $\text{MgB}_{2-x}\text{O}_x$  размерами от  $10 \text{ nm}$  в матричной  $\text{MgB}_2$ -фазе. Кроме того, как показано в работах [3,4], в массивных СВД-материалах на основе  $\text{MgB}_2$  были

обнаружены включения  $MgB_{12}$ , которые также могут существенно влиять на пиннинг вихрей Абрикосова. Проблема исследования включений  $MgB_{12}$  с помощью рентгеноструктурного анализа оказывается сложной из-за малости рассеивающего фактора рентгеновских лучей атомами бора [8]. К тому же в литературе отсутствуют эталонные данные о структуре  $MgB_{12}$ , поэтому исследование включений с высоким содержанием бора заслуживает отдельного внимания.

В настоящей работе изучена взаимосвязь неоднородного наноструктурного состояния и сверхпроводящих свойств материалов на основе диборида магния, полученных СВД.

### Эксперимент

Для синтеза наноструктурированного сверхпроводящего материала на основе диборида магния при высоких давлениях использовали аппарат типа «углубление с наковальней» объемом  $330 \text{ см}^3$ . Разработанные нами пресс-формы позволяли изготавливать образцы высотой 20 мм и диаметром 63 мм. Графитовый нагреватель и образец были изолированы с помощью оболочки, сформованной из нитрида бора. Диапазон температур составлял  $600\text{--}1200^\circ\text{C}$ , использованное давление – до 2 ГПа. Подготовленные смеси исходных порошков Mg и B с добавками Ti, Ta и SiC и без добавок измельчали в высокоскоростном планетарном активаторе со стальными шариками в течение 1–3 min. Более детальное описание аппаратуры СВД можно найти в работе [2].

Для приготовления смесей использовали два типа магния: Mg(I) – стружка (Технические условия Украины 48-10-93-88) и Mg(II) – мелкий порошок ( $< 1 \text{ }\mu\text{m}$ ) производства HyperTech, а также три разновидности бора:

B(I) (производства H.C.Stark) – размер частиц  $< 5 \text{ }\mu\text{m}$ , примеси, mass%: кислород – 0.66, углерод – 0.31, азот – 0.48, водород – 0.32;

B(II) (производства HyperTech) – размер частиц  $< 1 \text{ }\mu\text{m}$ , примеси, mass%: углерод – 3.5, азот – 1.02, водород – 0.87;

B(III) (производства MaTecK) – размер частиц  $< 4 \text{ }\mu\text{m}$ , примеси, mass%: кислород – 1.5, углерод – 0.47, азот – 0.40, водород – 0.37.

Для приготовления смесей мы применяли порошки бора либо типа B(I) и B(III) вместе с магниевой стружкой Mg(I), либо типа B(II) вместе с мелким порошком магния Mg(II). Для исследования влияния добавок на структуру и свойства материалов на основе диборида магния в приготовленные смеси добавляли до 10 mass% титана или тантала (размер частиц – 1–3  $\mu\text{m}$ , чистота – 99%) производства MaTecK, а также порошок карбида кремния SiC (размер частиц 200–800 nm) производства H.C.Stark.

Структуру полученных материалов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (микроскоп ZEISS EVO 50XVP) и путем рентгеноструктурного анализа. Химический состав синтезированных материалов, включая элементы от бора до урана, анализировали на приставке INSA энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа.

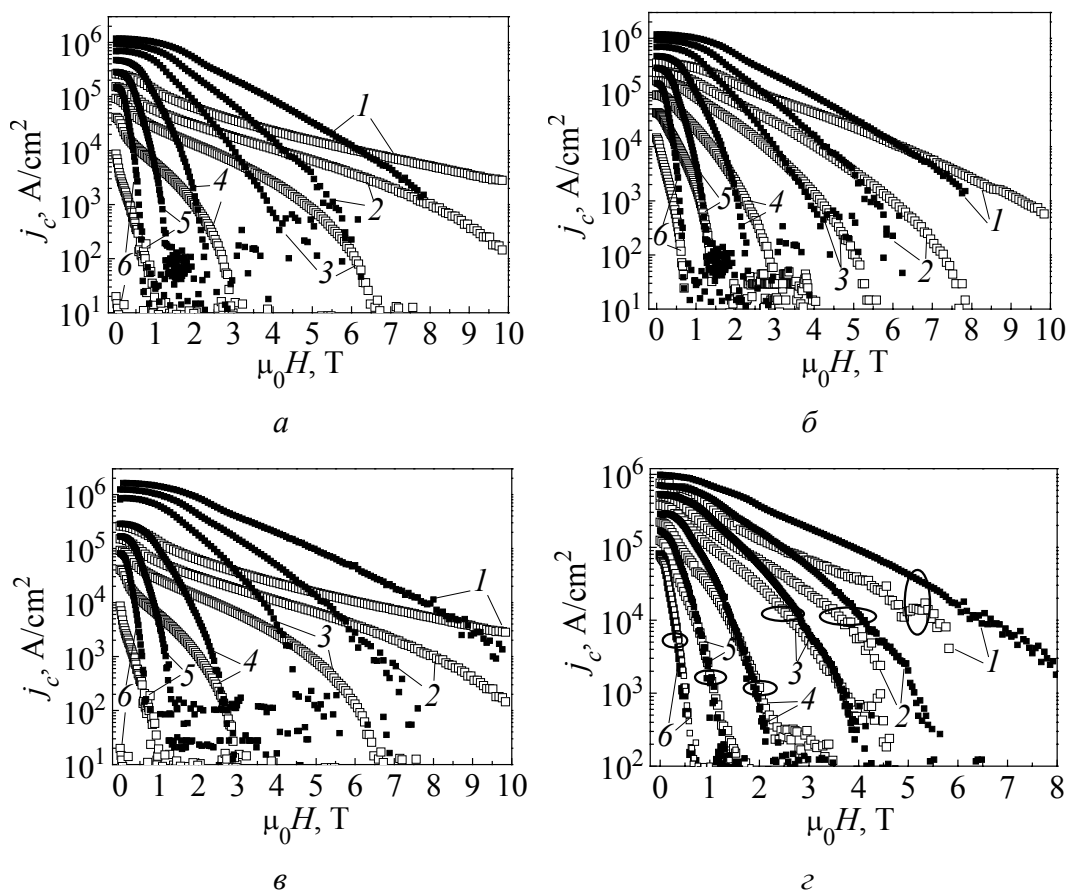
### 3. Основные результаты и их обсуждение

С точки зрения функциональных свойств необходимо было прежде всего добиться высоких значений основных сверхпроводящих параметров в СВД-материалах. При этом возникли не только проблема анализа структуры полученных образцов, но и трудности, связанные со сравнительным анализом исходных порошков бора. Как известно, бор относится к стратегическим материалам двойного назначения, используемым в ядерной энергетике (стержни ядерного реактора) и для производства твердого ракетного топлива (бороводороды). В связи с этим производители порошков бора часто не указывают те примеси, которые в основном и определяют индивидуальные особенности порошка.

Сопоставление зависимостей плотностей критического тока  $j_c$  от значений магнитного поля (рис. 1) в образцах, синтезированных из различных типов исходного порошка бора, продемонстрировало существенные отличия оптимальных условий синтеза сверхпроводящего материала. В зависимости от условий эксплуатации – диапазона рабочих температур  $T$  (10–35 К) и величины магнитного поля  $\mu_0 H$  (0–10 Т) – оптимальная температура синтеза для разных исходных порошков бора изменялась в широком диапазоне температур от 600 до 1050°C. Даже для одного типа бора в зависимости от величины внешнего магнитного поля изменялось значение оптимальной температуры синтеза для получения образцов с наибольшим значением плотности критического тока (см. рис. 1, б, г). Общая же тенденция состояла в том, что более высокие температуры синтеза приводили к более высоким плотностям критического тока образцов в слабых (до 5–6 Т) магнитных полях, при этом в сильных магнитных полях большая плотность критического тока достигалась в образцах, синтезированных при меньших температурах. Однако эта закономерность не была универсальной для всех случаев.

Наиболее высокие значения  $j_c$ , достигнутые в образцах, синтезированных без введения добавок, представлены на рис. 1, а. В слабых магнитных полях высокие значения критического тока демонстрировал образец, синтезированный из порошка В(I) под давлением 2 GPa и при температуре 1050°C, в то время как в сильных (больших, чем 5–7 Т) магнитных полях лучшим был образец, синтезированный из порошка В(II) под давлением 2 GPa и при температуре 600°C. Последний образец имел лучшие значения  $j_c$  в сильных магнитных полях (даже по сравнению с образцом с рекордными значениями критического тока в слабых полях) и был синтезирован с добавлением SiC из порошка В(I) под давлением 2 GPa и при температуре 1050°C (см. рис. 1, в).

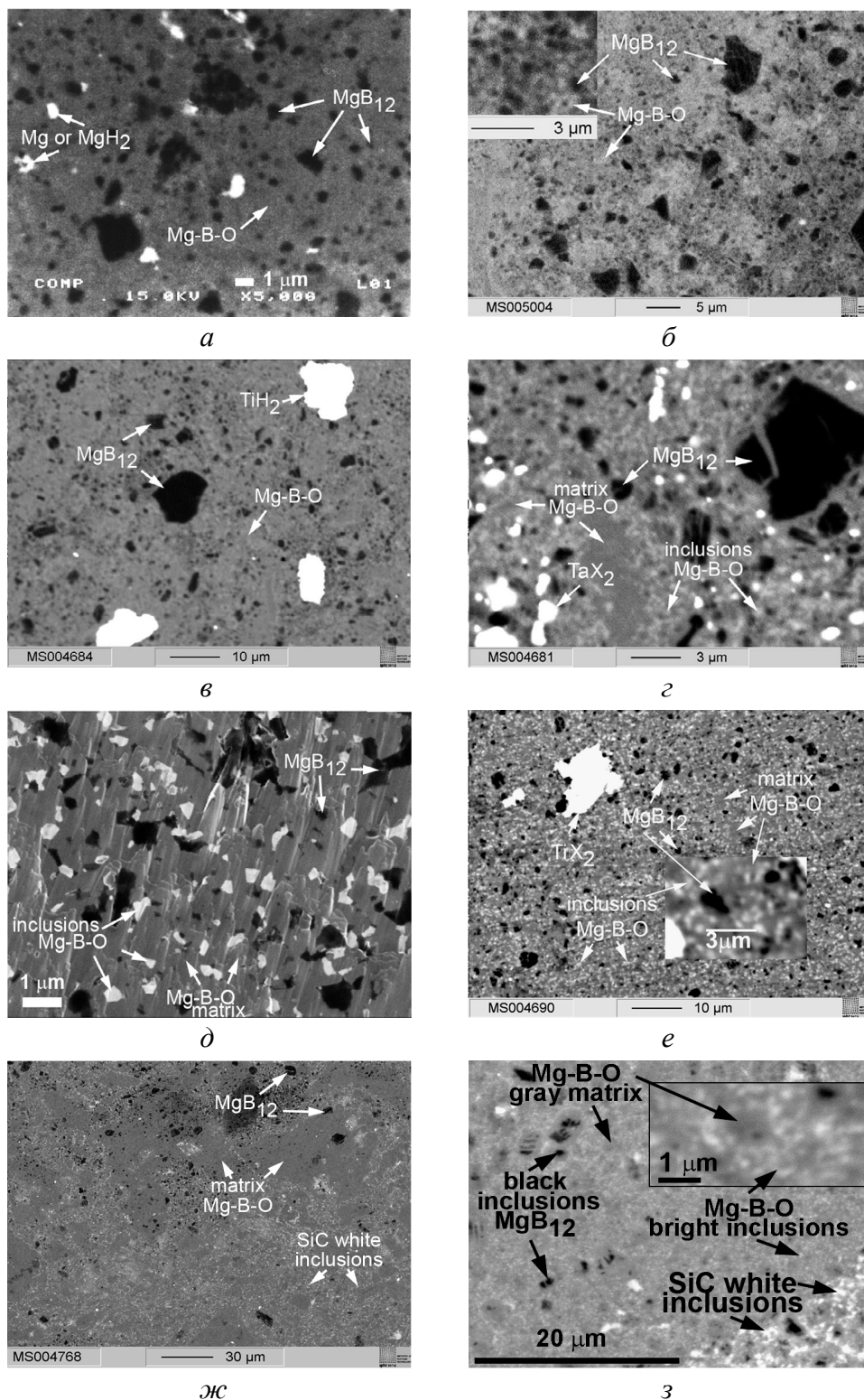
Результаты исследования микроструктуры образцов, синтезированных из стехиометрической смеси порошков магния и бора различных исходных типов в диапазоне температур от 800 до 1050°C как с введением добавок, так и без них, представлены на рис. 2, а, з. Матричной фазой для всех образцов была фаза, близкая к  $MgB_2$ , но с достаточно большим (5–15 mass%) содержанием кислорода, поэтому и на рисунке, и в тексте мы ее обозначаем как Mg–B–O.



**Рис. 1.** Зависимости плотности критического тока  $j_c$  от магнитного поля для образцов, синтезированных при 2 GPa в течение 1 h из Mg и B, взятых в соотношении 1:2: *a* – из B(I) при 1050°C (■) и из B(II) при 600°C (□); *б* – из B(I) при 1050°C (■) и при 800°C (□); *в* – из B(I) с 10 mass% SiC при 1050°C (■) и из B(II) при 600°C (□); *г* – из B(III) с 10 mass% Ti при 1050°C (■) и при 800°C (□). Рабочая температура  $T$ , К: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 33, 6 – 35

В образцах, полученных при температурах синтеза не выше 800°C, в матричной фазе не были выявлены неоднородности структуры, в том числе и с помощью приставки INSA энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (см. рис. 2,а,в). С повышением температуры синтеза до 1050°C распределение кислорода в матрице Mg–B–O становилось неоднородным (см. рис. 2,б), и в случае синтеза образцов с введением добавок Ti и Ta (см. рис. 2,г–е) эти неоднородности превращались в отдельные включения, обогащенные кислородом по сравнению с матричной фазой (на рисунке они обозначены как «inclusions Mg–B–O»).

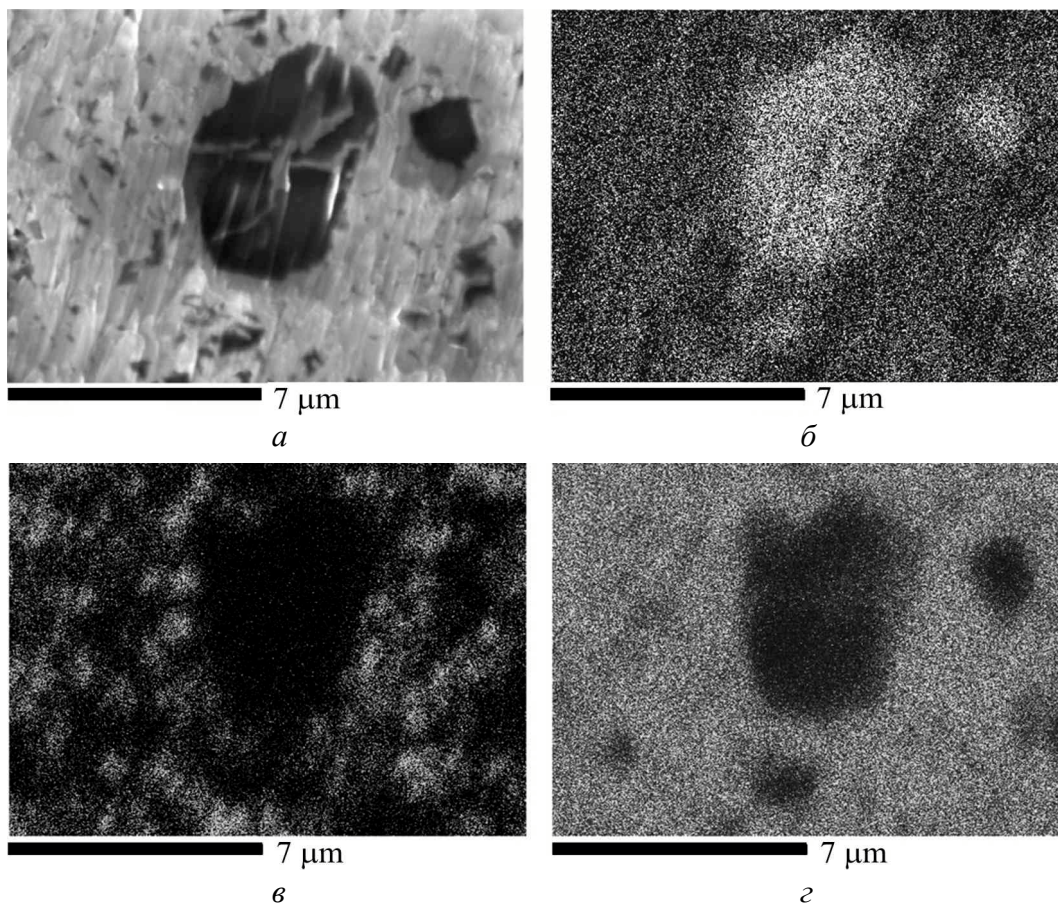
Сопоставив содержание кислорода в матрице Mg–B–O материала при различных условиях синтеза, заметим, что в синтезированном при 800°C материале с добавлением 10 mass% Ti матрица Mg–B–O содержит 8 mass% O (случай отсутствия обогащенных кислородом включений см. на рис. 2,в). В то же время в синтезированном при 1050°C материале с добавлением



**Рис. 2.** Данные обратного рассеяния электронов микроструктур на основе  $MgB_2$ , синтезированных из Mg и B, взятых в отношении 1:2 при 2 GPa в течение 1 h: а, б – из B(III) соответственно при 800 и 1050°C; в – из B(III) с 10 mass% Ti при 800°C; г – из B(III) с 10 mass% Ta при 1050°C; д, е – из B(III) с 10 mass% Ti при 1050°C при различных увеличениях; ж, з – из B(I) с 10 mass% SiC при 1050°C при различных увеличениях

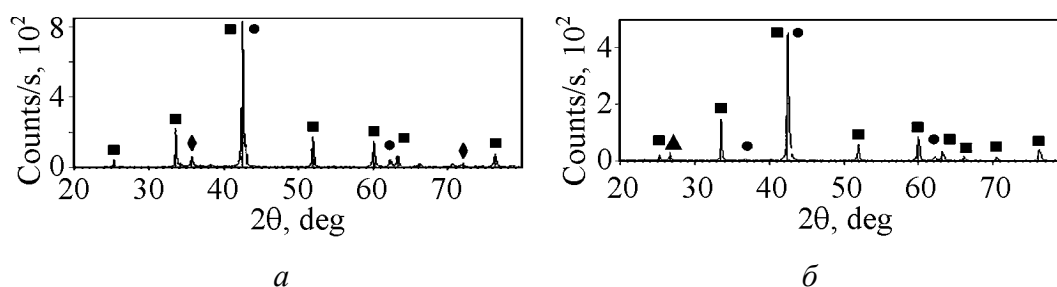
10 mass% Ti или Ta матрица Mg–B–O содержит 5 или 6 mass% O соответственно (см. рис. 2,з–е). Таким образом, при температурах синтеза 1050°C влияние добавок Ti или Ta состоит в сегрегации вокруг себя обогащенных кислородом включений и тем самым очищении матричной фазы Mg–B–O от избытка кислорода. Аналогичную роль играют добавки SiC в материал, синтезированный при 1050°C (см. рис. 2,ж,з). Отметим, что в некоторых случаях добавки Ti или Ta в результате синтеза преобразовывались в гидриды (см. рис. 2,в,г) и при этом подавлялось образование гидроксида магния, по-видимому, за счет очищения матрицы от водорода.

Все материалы, синтезированные при высоком давлении, содержали темные включения близкой к  $MgB_{12}$  стехиометрии. С ростом температуры синтеза, а также при наличии добавок Ti или Ta вклад таких включений уменьшался. Внутри обогащенных бором включений содержание кислорода было незначительным (0.5–1.5 mass%), однако, как показали исследования распределения элементов (рис. 3), вокруг обогащенных бором включений наблюдалась сегрегация кислорода, которая отчетливо видна на рис. 3,в.



**Рис. 3.** Данные обратного рассеяния электронов и анализ распределения элементов образцов на основе  $MgB_2$  из Mg и B(III) с 10 mass% Ti, взятых в отношении 1:2, синтезированных при 2 GPa и температуре 1050°C в течение 1 h: а – электронное изображение; б, в, г – распределение соответственно бора, кислорода и магния. Более светлые области соответствуют большему количеству исследуемого элемента

Сопоставление микроструктурных данных (см. рис. 2) с результатами, полученными с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 4), приводит к некоторым противоречиям. Так, согласно рентгенодифракционным исследованиям образцов, синтезированных из стехиометрической смеси порошков магния и бора В(І) с добавками 10 mass% SiC (рис. 4,*а*) и без добавок (рис. 4,*б*), основными фазами в синтезированных материалах являются  $\text{MgB}_2$  и  $\text{MgO}$ . Наблюдаются также пики  $\text{MgB}_{12}$  (рис. 4,*б*) и SiC (рис. 4,*а*), хотя, как следует из данных микроструктурного анализа (см. рис. 2,*ж,з*), количество фазы  $\text{MgB}_{12}$  является достаточным для регистрации с помощью рентгенограмм.

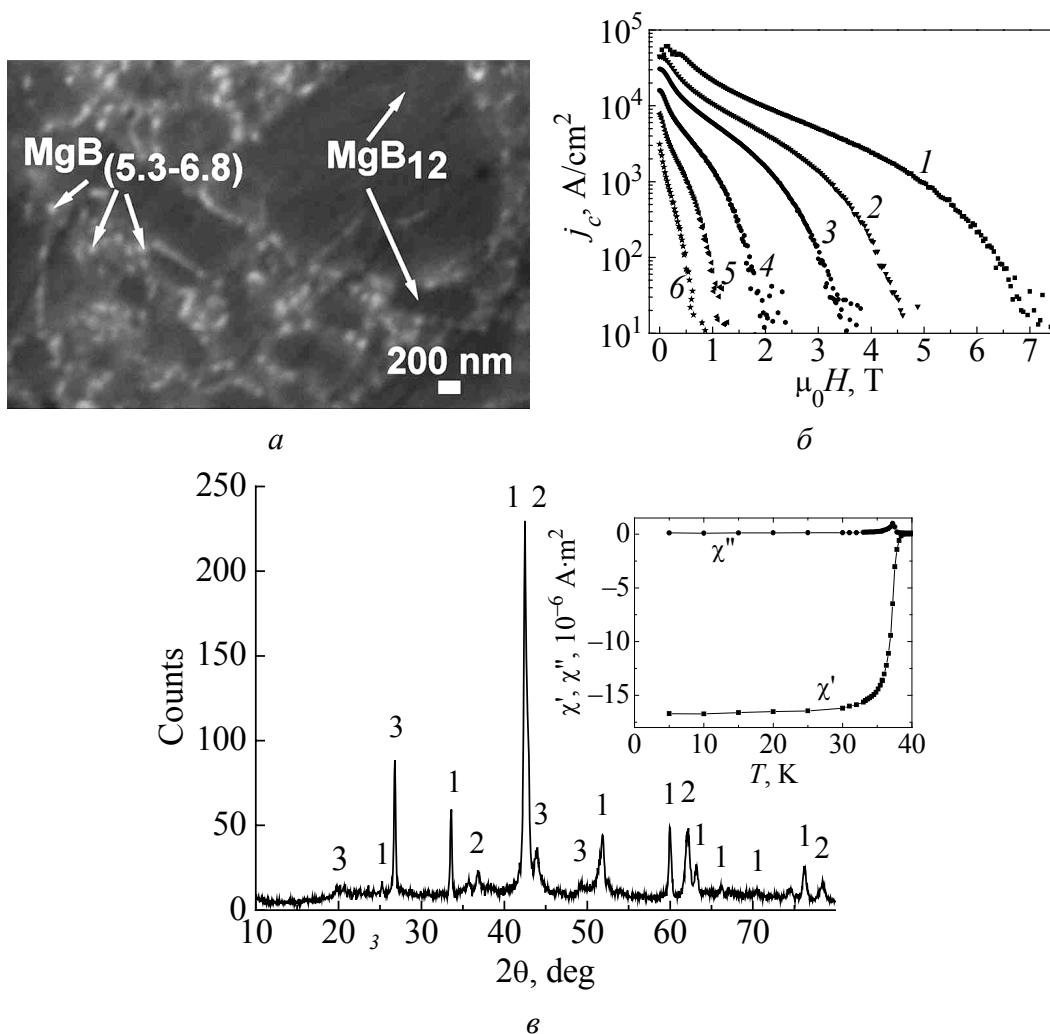


**Рис. 4.** Рентгенограмма образца  $\text{MgB}_2$ , синтезированного из бора В(І) с 10 mass% SiC (*а*) и без добавок (*б*): ■ –  $\text{MgB}_2$ , ● –  $\text{MgO}$ , ◆ – SiC, ▲ –  $\text{MgB}_{12}$

Для того, чтобы разрешить это противоречие, мы выполнили исследования серии образцов, полученных синтезом под давлением 2 GPa и при температуре 1200°C смесей магния и бора В(ІІІ) в соотношениях 1:4, 1:6, 1:8, 1:10 и 1:20. Все синтезированные материалы были многофазными сверхпроводниками. Самое высокое значение плотности критического тока было достигнуто в образце, синтезированным из смеси порошков в отношении 1:8 (рис. 5,*б*). Основной фазой этого образца согласно микроструктурным данным (рис. 4,*а*) была фаза  $\text{MgB}_{12}$ , наряду с которой видны и более дисперсные (50–200 nm) включения, обогащенные кислородом, близкие по составу к фазе  $\text{MgB}_6$ . При этом включения, которые можно было бы связать со сверхпроводящей фазой  $\text{MgB}_2$ , не наблюдались. Согласно же рентгенодифракционным данным (рис. 5,*в*) в образце присутствуют по крайней мере три фазы. Интенсивность их рефлексов (в первую очередь основного  $\approx 27^\circ$ ) увеличивалась в рентгенограммах СВД-материалов по мере роста содержания бора. Магнитная восприимчивость образцов (см. вставку к рис. 5,*в*) демонстрировала высокие значения как температуры критического перехода  $T_c \approx \approx 37$  K, так и содержания сверхпроводящей фазы порядка 90% объема.

Чтобы разрешить указанное противоречие между структурными данными, полученными с помощью приставки INSA энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 5,*а*), и рентгенограммами (рис. 5,*в*), достаточно предположить наличие нанометровых (толщиной 50–200 nm) прослоек фаз  $\text{MgB}_2$  и  $\text{MgO}$ . Именно такие размеры этих фаз мы наблюдаем на рис. 5,*а*.



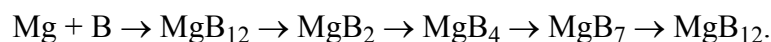


**Рис. 5.** Экспериментальные данные материалов на основе Mg–B, синтезированного из Mg и B, взятых в соотношении 1:8, при 2 GPa, 1200°C в течение одного 1 h: *a* – изображение обратного рассеяния электронов; *б* – зависимость плотности критического тока  $j_c$  от магнитного поля образца при различных температурах  $T$ , К: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 33, 6 – 35; *в* – рентгенограммы образца: 1, 2, 3 – рефлексы фаз соответственно MgB<sub>2</sub>, MgO, MgB<sub>12</sub> (на вставке показана температурная зависимость магнитной восприимчивости материала)

Если учесть, что глубина зоны возбуждения достигала 500 nm, то становится понятным, что на этой глубине происходит усреднение сигнала от фаз с разным содержанием элементов. Таким образом, данные о химическом составе, полученные с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа нанодисперсных фаз носят только качественный характер. С другой стороны, оценка толщины слоев, на которой возникает несоответствие данных химического состава и рентгенофазового анализа, по-видимому, применима и в ряде других случаев. Так, в частности, наличие фаз MgB<sub>2</sub> и MgO мы фиксировали на всех рентгенограммах СВД-образцов, однако в случае синтеза при температурах, которые не превышали 800°C, нам не удалось об-

наружить неоднородности химического состава матричной фазы Mg–B–O (рис. 2,а,в). Если предположим, что распределение включений MgO (при этом они могут иметь разную глубину залегания в пределах толщины 500 nm) в матричной фазе MgB<sub>2</sub> имеет слоистый наноразмерный (50–100 nm или меньше) характер, то найдем соответствие предполагаемой нами структуры экспериментальным данным. Для получения согласованной картины в случае анализа структур образцов, синтезированных при температурах выше 800°C, наряду со слоистым распределением включений MgO в матричной фазе MgB<sub>2</sub>, необходимо предположить также формирование отдельных трехмерных включений, которые будут видны (в рамках данных энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа) как включения Mg–B–O, обогащенные кислородом, в матричной фазе Mg–B–O (см. рис. 2,б,г–з). Конечно же, при этом нельзя исключать наличия в составе фазы MgB<sub>2</sub> небольшого количества кислорода, как и присутствия бора в фазе MgO.

Что касается механизмов формирования кристаллической структуры, то автору представляется обоснованной предложенная в работе [9] многостадийная схема процесса кристаллизации, учитывающая существенную разницу физических параметров исходных компонент:



Данная схема, по-видимому, требует более детального анализа, но сама идея многостадийности представляется вполне адекватной. При этом можно предположить, что на первом этапе происходит расплавление (испарение) магния с последующим растворением бора. Так как наиболее энергетически устойчивым комплексом исходной структуры бора являются атомные икосаэдры, то, видимо, эти комплексы могут присутствовать и в растворе, а затем образовывать кристаллические зародыши додекаборида магния. На следующих этапах происходит дальнейшее растворение элементов бора – икосаэдры превращаются в цепочки, а часть MgB<sub>12</sub> – в низшие бориды. И только затем возможно формирование кристаллических зародышей MgB<sub>2</sub>. Далее будет происходить конкурентный рост различных зародышей, в том числе появление фазы MgO. Заключительным этапом станет формирование многофазной неоднородной структуры с разным уровнем содержания основных и примесных компонент в конкурентных фазах.

Использование высоких давлений приводит к подавлению диффузионных процессов. Тогда при конкурентном росте преимущество получают более твердые, плотноупакованные и менее анизотропные фазы. Последнее обстоятельство и определяет высокую вероятность появления додекаборида магния в СВД-образцах. По мере увеличения температуры синтеза (вероятность диффузионных процессов и процесса растворения в магнии различных элементов возрастает) и введения добавок (возможность гетерофазового зарождения зародышей) содержание MgB<sub>12</sub> будет падать. При этом рост фаз MgB<sub>12</sub> и MgB<sub>2</sub> не является синхронным, а фаз MgB<sub>12</sub> и MgO – происходит

одновременно. Наблюдается явная корреляция между условиями синтеза, структурой фаз  $MgB_2$ ,  $MgO$  и сверхпроводящими характеристиками. Уменьшение температуры синтеза приводит к подавлению диффузионных процессов. Фазы  $MgB_2$  и  $MgO$  кристаллизуются в условиях существенных переохлаждений, для которых характерен небольшой размер зерна, высокая вероятность захвата примесей формирующимся конденсатом, слоистая структура вдоль направления скорейшего роста для анизотропных материалов. Образец с такой структурой будет обладать высоким значением силы пиннинга, однако с несколько подавленными сверхпроводящими свойствами. При увеличении температуры синтеза облегчается протекание диффузионных процессов, фазы  $MgB_2$  и  $MgO$  кристаллизуются в условиях меньших переохлаждений, укрупняются зерна и оказывается возможной сегрегация включений в местах облегченного зародышеобразования, а также снижается вероятность захвата примесных фаз. Синтезированные в таких условиях образцы должны демонстрировать улучшенные характеристики при умеренных значениях магнитного поля, поскольку сила пиннинга в них будет явно меньше, чем в предыдущем случае.

#### 4. Выводы

Использование высоких давлений при синтезе диборида магния позволяет преодолеть основную проблему формирования массивных образцов  $MgB_2$ , а именно летучесть магния, и получить сверхпроводящие механически прочные образцы высокой плотности, близкой к теоретической. Механизм формирования структуры таких материалов в соответствии со схемой многостадийной кристаллизации обеспечивает неоднородное наноструктурное состояние массивных образцов.

1. *J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu*, Nature **410**, 63 (2001).
2. *T.A. Prikhna*, Fizika Nizkikh Temperatur **32**, 661 (2006).
3. *T.A. Prikhna, W. Gawalek, Ya.M. Savchuk, T. Habisreuther, M. Wendt, N.V. Sergienko, V.E. Moshchil, P. Nagorny, Ch. Schmidt, J. Dellith, U. Dittrich, D. Litzkendorf, V.S. Melnikov V.B. Sverdun*, Supercond. Sci. Technol. **20**, S257 (2007).
4. *T.A. Prikhna, W. Gawalek, Ya.M. Savchuk, V.M. Tkach, N.I. Danilenko, M. Wendt, J. Dellith, H. Weber, M. Eisterer, V.E. Moshchil, N.V. Sergienko, A.V. Kozyrev, P.A. Nagorny, A.P. Shapovalov, V.S. Melnikov, S.N. Dub, D. Litzkendorf, T. Habisreuther, Ch. Schmidt, A. Mamalis, V. Sokolovsky, V.B. Sverdun, F. Karau, A.V. Starostina*, Physica **C470**, 935 (2010).
5. *M. Eisterer, M. Zehetmayer, S. Tünies, H.W. Weber, M. Kambara, N. Hari Babu, D.A. Cardwell, and L.R. Greenwood*, Supercond. Sci. Technol. **15**, L9 (2002).
6. *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, R.J. Cava, Nature* **411**, 558 (2001).
7. *R.F. Klie, J.C. Idrobo, and N.D. Browning, Appl. Phys. Lett.* **80**, 3970 (2002).
8. *B. Birajdar, N. Peranio, O. Eibl, Supercond. Sci. Technol.* **21**, 073001 (2008).
9. *R. Schmitt, J. Glaser, T. Wenzel, K.G. Nickel, and H.J. Meyer, Physica* **C436**, 38 (2006).

*A.P. Shapovalov*

## HIGH-PRESSURE SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED SUPERCONDUCTING MATERIALS BASED ON MAGNESIUM DIBORIDE

Correlations between a nonuniform nanostructure state and superconducting properties have been studied for the MgB<sub>2</sub>-based material fabricated using a high-pressure synthesis. The investigated samples were fabricated from the Mg and B powder mixtures (with or without Ti, Ta and SiC admixtures) in recessed-anvil high-pressure apparatuses with a volume close to 330 cm<sup>3</sup>. The temperature interval of the synthesis was 600–1200°C, the pressure was up to 2 GPa. The high-pressure synthesis of the MgB<sub>2</sub> ceramic provides possibility to solve the problem of the unwanted magnesium volatility during the synthesis and, as a result, to fabricate high-strength magnesium-diboride specimens with specific density close to the theoretical one and exhibiting high superconducting characteristics.

Mechanisms of the structure formation from the point of view of their responsibility for the pinning mechanism of the Abrikosov vortices in the investigated materials are discussed. The observed change of the oxygen distribution in the MgB<sub>2</sub> matrix structure synthesized under various temperatures is followed by the corresponding change of the external magnetic field dependence of the critical current density. Clear correlations between the synthesis conditions, crystal structure of MgB<sub>2</sub> and MgO phases, as well as between superconducting properties of the fabricated samples is observed.

The structure formation mechanism (according to the multistep crystallization scheme) creates nonuniform nanostructure state of the massive samples. Various structure investigations (complementing each other) give us a possibility to understand the high pressure synthesis peculiarities of the MgB<sub>2</sub> material. The existence of two phases in the massive superconducting material (synthesized under high pressures) does not create more difficulties for fundamental investigations but gives some advantageous for realization of applied tasks in the field of the large current density increase.

**Keywords:** magnesium diboride, high pressure synthesis, nanostructural inclusions, critical current density

**Fig. 1.** Magnetic field dependences of the critical current density  $j_c$  of the samples synthesized at 2 GPa for 1 h from Mg and B, taken in the MgB<sub>2</sub> ratio: *a* – from B(I) at 1050°C (■) and from B(II) at 600°C (□); *b* – from B(I) at 1050°C (■) and at 800°C (□); *c* – from B(I) with 10 mass% SiC at 1050°C (■) and from B(II) at 600°C (□); *d* – from B(III) with 10 mass% Ti at 1050°C (■) and at 800°C (□). Working temperature *T*, K: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 33, 6 – 35

**Fig. 2.** Composition images (backscattering electron images) of HPS  $\text{MgB}_2$ -based materials synthesized from Mg and B taken in  $\text{MgB}_2$  stoichiometry at 2 GPa for 1 h:  $a, \bar{b}$  – from B(III) at 800 and 1050°C, respectively;  $\bar{e}$  – from B(III) with 10 mass% Ti at 800°C;  $\bar{z}$  – from B(III) with 10 mass% Ta at 1050°C;  $\bar{d}, e$  – from B (III) with 10 mass% Ti at 1050°C under different magnification;  $\bar{ж}, \bar{з}$  – from B(I) with 10 mass% SiC at 1050°C under different magnification

**Fig. 3.** Backscattering electron image and analysis of elements distribution over the area of the HPS  $\text{MgB}_2$ -based sample from Mg and B(III) with 10 mass% of Ti taken in  $\text{MgB}_2$  stoichiometry at 2 GPa, 1050°C, for 1 h:  $a$  – electron image;  $\bar{b}, \bar{e}, \bar{z}$  – distribution of boron, oxygen and magnesium, respectively. The brighter area, the higher is amount of the studied element

**Fig. 4.** X-ray patterns of the  $\text{MgB}_2$  sample synthesized from B(I) with 10 mass% SiC ( $a$ ) and without ( $\bar{b}$ ):  $\blacksquare$  –  $\text{MgB}_2$ ,  $\bullet$  – MgO,  $\blacklozenge$  – SiC,  $\blacktriangle$  –  $\text{MgB}_{12}$

**Fig. 5.** Experimental data of the HPS Mg–B based sample synthesized from Mg and B taken in 1:8 ratio at 2 GPa, 1200°C for 1 h:  $a$  – backscattering electron images;  $\bar{b}$  – magnetic field dependence of critical current density  $j_c$  of the sample at different temperatures  $T$ , K: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 33, 6 – 35;  $\bar{e}$  – X-ray patterns of the sample: 1, 2, 3 – phase reflexes of  $\text{MgB}_2$ , MgO,  $\text{MgB}_{12}$ , respectively (in the insert, the temperature dependence of the sample magnetic susceptibility)