

Локальное распределение элементов в β -фазе сверхпроводящего сплава ниобий–титан

В.А. Ксенофонтов, М.Б. Лазарева, Т.И. Мазилова, И.М. Михайловский,
Г.Е. Сторожилов, О.В. Черный

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: mikhailovskij@kipt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 2 июня 2008 г.

Методом высокоразрешающего атомного зондирования проведен анализ особенностей химического состава в наноструктурированном сверхпроводящем сплаве ниобий–титан, подвергнутом оптимальной термомеханической обработке. Обнаружены вариации концентрации элементов в матрице на мезоскопическом уровне и показано, что они существенно превосходят технологические неоднородности химического состава сплава. Обнаружены наномасштабные неоднородности строения β -фазы. Установлено, что параметр упорядочения атомов титана равен единице и в сплаве отсутствуют кластеризация атомов и химический ближний порядок.

Методом високороздільного атомного зондування проведено аналіз особливостей хімічного складу в наноструктурованому надпровідному сплаві ніобій–титан, який піддано оптимальній термомеханічній обробці. Виявлено варіації концентрації елементів у матриці на мезоскопічному рівні та показано, що вони істотно перевершують технологічні неоднорідності хімічного складу сплаву. Виявлено наномасштабні неоднорідності будови β -фази. Встановлено, що параметр упорядкування атомів титану дорівнює одиниці й у сплаві відсутні кластеризація атомів та хімічний ближній порядок.

PACS: **61.46.–w** Структура нанокристаллических материалов;
68.37.Ps Атомно-силовая микроскопия (АСМ);
81.07.Vc Нанокристаллические материалы;
82.80.Ms Масс-спектрометрия (включая ВИМС, многофотонно-ионизационную и резонансно-ионизационную спектрометрию, МСЛДИ).

Ключевые слова: сверхпроводящий сплав, наноструктура, ниобий–титан, атомный зонд/полевой ионный микроскоп, параметр упорядочения.

Сплав ниобий–титан в течение более тридцати лет занимает особое положение в физике и технике прикладной сверхпроводимости. В это время были выполнены детальные исследования микроструктуры сплава и ее эволюции в процессе различного типа механико-термических обработок. Оптимизация по сверхпроводящему току условий термомеханических обработок ниобий-титановых сплавов позволила получить высокие значения критических плотностей тока [1–3]. В частности, для многожильного технического сверхпроводника Nb-50 вес.% Ti достигнуто значение плотности тока $4,0 \cdot 10^5$ А/см² в магнитном поле 5 Тл при 4,2 К [2]. Известно, что токонесящая способность сверхпроводника зависит от его микрострук-

турных параметров — формы, размеров и объемного содержания частиц, выделившихся в результате диффузионного распада твердого раствора. Выделения частиц несверхпроводящей фазы α -Ti рассматриваются как наиболее эффективные центры пиннинга в ниобий-титановых проволоках. Вместе с тем, как было показано в работах [4,5], значительный вклад в формирование сверхпроводящих характеристик сплавов на основе ниобия может вносить наличие протяженных нанофаз с повышенным содержанием ниобия. Происхождение гетерофазной структуры в деформированных сплавах на основе ниобия, связанное с открытым В. Горским явлением восходящей диффузии, детально обсуждалось в серии работ [4–6].

Результаты исследований, выполненных в последнее время на NbTi и NbTaTi проволоках, изготовленных из чистого Nb, NbTa и чистого Ti путем твердофазной диффузии [7,8], удовлетворительно согласуются с разработанной Б.Г. Лазаревым моделью. В работе [9] установлена существенная роль композиционных градиентов в сплаве NbTi [6] в повышении его сверхпроводящих характеристик. Одной из возможных причин локальной неоднородности распределения элементов внутри сверхпроводящей β-фазы является кластеризация атомов титана, которую можно рассматривать как начальную стадию образования гексагональной α-фазы, обогащенной титаном. Следует отметить, что распределение элементов в сверхпроводящих сплавах методами высокополевого анализа изучалось ранее с использованием усреднений полученных результатов на нано- и мезоскопических уровнях. В настоящем сообщении приведены результаты исследований сверхпроводящей ниобий-титановой матрицы высокоразрешающими методами атомного зондирования/полевой ионной микроскопии на атомном уровне. Проанализированы последовательности появления ионов Ti и Nb в спектрах поатомного полевого испарения сверхпроводящей β-фазы с использованием методов математической статистики, разработанных в [10,11].

Исследован сверхпроводящий сплав Nb-60 ат.% Ti, подвергнутый волочению при комнатной температуре до степени истинной деформации, равной 4,6, и отжигу при 390 K в течение 1000 часов. Игольчатые образцы изготавливали электрохимической полировкой в электролите HNO₃(9) + HF(1) постоянным током при напряжении 6–8 В. Для определения локального химического состава на атомном уровне использовали времяпролетный атомный зонд/полевой ионный микроскоп (АЗ/ПИМ) [6]. Масс-анализ проводился при 77 K и амплитуде импульсного напряжения, составляющей 15–20% напряжения лучшего изображения. Эффективный диаметр зондовой диафрагмы варьировался в зависимости от радиуса кривизны анализируемых участков поверхности образцов. При исследовании образцов с минимальным радиусом кривизны у вершины порядка 10 нм эффективный диаметр зондирующей диафрагмы достигал 0,4 нм, что обеспечивало возможность реализации предельного пространственного разрешения на атомном уровне.

На рис. 1 приведен характерный спектр испарения сплава Nb–Ti, полученный на АЗ/ПИМ. N_c – число импульсов, соответствующих данному соотношению массы иона к его заряду — $m/n_i e$. На спектрограмме отчетливо выделяются пики Ti^{2+} , Nb^{3+} , $(NbH)^{2+}$. Концентрация элементов в β-фазе, определяемая в микрообластях объемом порядка 10^2 нм³, варьировалась в пределах 6–8%. Возможной причиной флуктуации

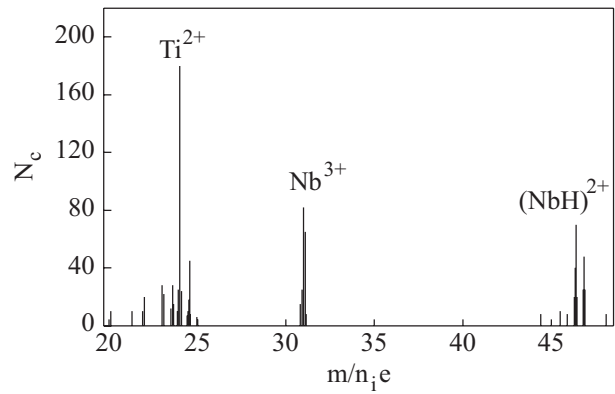


Рис. 1. Типичный спектр низкотемпературного полевого испарения сплава ниобий–титан.

концентрации в β-фазе является предпочтительная кластеризация атомов титана, которую можно рассматривать как начальную стадию выделения α-фазы, обогащенной титаном. Были проанализированы последовательности появления атомов титана и ниобия в спектрах полевого испарения сверхпроводящей β-фазы. Экспериментальные данные обработаны аналитически с помощью методов математической статистики, разработанных в [10,11]. Метод основан на анализе числа сочетаний атомов $N_{Ti/Ti}$, $N_{Ti/Nb}$ и $N_{Nb/Nb}$ в цепочках масс-спектрометрических данных, полученных в процессе полевого испарения. Фактор упорядочения θ определялся как вероятность регистрации атома титана при условии, что предшествующим атомом в цепочке испарения является также атом Ti: $P(Ti/Ti) = \theta p$ [11]. Здесь p — атомная доля Ti. Формированию кластеров атомов Ti, которые можно рассматривать как зародыши новой фазы, соответствуют значения параметров упорядочения больше единицы.

Параметр упорядочения в матрице сплава определялся из соотношения, полученного в результате статистического анализа появления соответствующих пар атомов в спектре полевого испарения:

$$\theta = \frac{1}{2} \left\{ \frac{2N_{TiTi} + N_{NbTi} + M}{Mp} - \frac{N_{TiTi} + N_{NbTi}}{Mp^2} + \left[\left(\frac{2N_{TiTi} + N_{NbTi} + M}{Mp} - \frac{N_{TiTi} + N_{NbTi}}{Mp^2} \right)^2 + \frac{4N_{TiTi}(1-2p)}{Mp^3} \right]^{1/2} \right\}, \quad (1)$$

где N – количество анализируемых атомов, $M = N - 1$,

$$N_{TiTi} + N_{NbNb} + N_{TiNb} = N - 1, \quad (1a)$$

$$N_{TiTi} = \sum x_i x_{i+1}, \quad (1b)$$

$$N_{\text{TiNb}} = \sum [x_i(1-x_{i+1}) + (1-x_i)x_{i+1}], \quad (1\text{в})$$

$$N_{\text{NbNb}} = \sum (1-x_i)(1-x_{i+1}), \quad (1\text{г})$$

$x_i = 0$ и $x_i = 1$ в случае атомов Nb и Ti соответственно. Статистическая значимость отклонения расчетного параметра упорядочения от значения $\theta = 1$, характерного для идеально неупорядоченного твердого раствора, определялась по дисперсии измерения θ

$$S = \frac{\theta - 1}{\chi\sqrt{n}}, \quad (2)$$

рассчитывавшейся по формуле:

$$\chi = \frac{1}{p} \sqrt{\frac{(1-2p+\theta p^2)\theta(1-\theta p)}{1-2p+\theta p}}. \quad (3)$$

Была проанализирована последовательность появления атомов титана в спектрах полевого испарения β -фазы с различным локальным химическим составом. Концентрацию титана определяли усреднением масс-спектров, полученных в процессе полевого испарения β -фазы на глубину 20–40 нм. Средняя концентрация титана на таких участках в различных игольчатых образцах составляла 35–70 ат.%. Обнаруженная химическая гетерогенность β -фазы существенно превосходит макроскопические вариации химического состава сверхпроводящей проволоки одной и той же партии (± 5 ат.%). Композиционная неоднородность сверхпроводящей фазы может возникать в процессе формирования выделений α -Ti [6,9]. Математическая обработка закономерности формирования спектра полевого испарения участков β -фазы с локальной концентрацией титана 49,8 и 71,0 ат.% привела к значениям $\theta = 1,02$ и $\theta = 1,04$ при статистических значимостях S отклонений от единицы равных 0,50 и 0,69 соответственно. Как известно, наличие кластеризации атомов одного типа либо химическому ближнему порядку при отклонении экспериментального параметра упорядочения от значения $\theta = 1$ соответствуют значения S большие 1,96 или меньшие $-1,96$ [11]. Полученное в настоящих экспериментах статистически значимое равенство параметра упорядочения единице указывает на отсутствие тенденции на атомном уровне к образованию кластеров атомов титана.

Нами также были исследованы на уровне регистрации отдельных атомов распределения цепочек NbTiNb, NbTiTiNb, NbTiTiTiNb и т.д., последовательно появляющихся в спектре низкотемпературного полевого испарения. В однородном твердом растворе, в котором отсутствуют упорядочение и кластеризация, распределение по количеству атомов одного типа в цепочках является случайным. Вероятность детектиро-

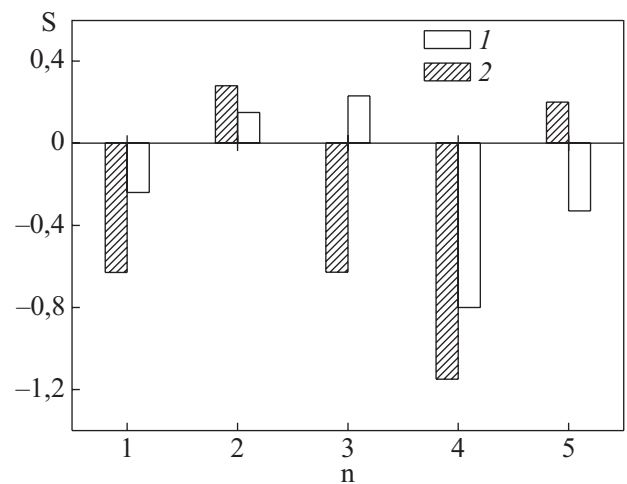


Рис. 2. Статистические значимости экспериментальных значений вероятности наблюдения цепочек, содержащих n атомов титана. Средняя концентрация титана 71,0 (1) и 49,8 (2) ат.% соответственно.

вания цепочек, содержащих n атомов титана в последовательности регистрации спектра испарения, в таком распределении равна $P(n) = p^n q^2$ и $D(n) = NP(n)$, где p — вероятность распределения атомов титана, $q = 1 - p$, и N — полное число атомов в цепочке [10,11]. Статистическая значимость экспериментальных результатов равна $[D_{AP}(n) - D(n)]/\sigma$, где $D_{AP}(n)$ — экспериментально определенная вероятность детектирования цепочки, содержащей n атомов титана и $\sigma = \sqrt{Np^n q^2}$. На рис. 2 приведены статистические значимости экспериментальных значений вероятности детектирования цепочки, содержащей n атомов титана, полученные в сериях экспериментов по импульсному испарению β -фазы со средней концентрацией титана 49,8 и 71,0 ат.%. Как следует из рис. 2, в обоих случаях статистическая значимость экспериментальных данных лежит в интервале, характерном для идеально неупорядоченного твердого раствора.

Полученные результаты позволяют сделать вывод об отсутствии в β -фазе с различной локальной концентрацией элементов эффектов упорядочения и кластеризации. В связи с этим естественное объяснение получают экспериментальные наблюдения методами просвечивающей электронной микроскопии образования α -Ti исключительно на границах и тройных стыках зерен β -фазы [12].

В заключение авторы выражают благодарность А.С. Бакаю и Н. Вандерке за полезные обсуждения полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке Международной программы НАТО № SA(PST.CLG.976376)5437.

1. P.J. Lee, J.C. McKinnell, and D.C. Larbalestier, *Adv. Cryogen. Eng. (Materials)* **36**, 287 (1990).
2. O.V. Chernyj, N.F. Andrievskaya, V.O. Picheva, G.E. Storozhilov, P.J. Lee, and A.A. Squitieri, *Adv. Cryogen. Eng.* **48**, 318 (2002).
3. L.D. Cooley, P.D. Jablonski, P.J. Lee, and D.C. Larbalestier, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2984 (1991).
4. Р.И. Гарбер, Б.Г. Лазарев, Л.С. Лазарева, И.М. Михайловский, Н.Н. Сидоренко, *ЖЭТФ* **63**, 1359 (1972).
5. Б.Г. Лазарев, Р.И. Гарбер, Ж.И. Дранова, Л.С. Лазарева, И.М. Михайловский, Н.Н. Сидоренко, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Фундаментальная и прикладная сверхпроводимость* № **1(5)**, 20 (1977).
6. Б.Г. Лазарев, В.А. Ксенофонтов, И.М. Михайловский, О.А. Великодная, *ФНТ* **24**, 205 (1998).
7. C. Bormio-Nunes, R.M.N. Gomes, M.A. Tirelli, and L. Ghivelder, *J. Appl. Phys.* **98**, 043907 (2005).
8. C. Bormio-Nunes, M.J.R. Sandim, E.R. Edwards, and L. Ghivelder, *Supercond. Sci. Technol.* **19**, 1063 (2006).
9. C. Bormio-Nunes, M.J.R. Sandim, and L. Ghivelder, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 446204 (2007).
10. C.A. Johnson and J.H. Klotz, *Technometrics* **16**, 483 (1974).
11. M.K. Miller, L. Cerezo, M.G. Hetherington, and G.D.W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Clarendon, Oxford (1996).
12. D.C. Larbalestier and A.W. West, *Acta Metal.* **32**, 1871 (1984).

Local distribution of elements in β -phase of niobium-titan superconducting alloy

V.A. Ksenofontov, M.B. Lazareva, T.I. Mazilova, I.M. Mikhailovskij, G.E. Storozhilov, and O.V. Chernij

The method of high-resolution atom probing was used to analyze the features of the chemical composition of the nanostructured niobium-titan superconducting alloy subjected to optimum thermomechanical treatment. Inhomogeneous distributions of elements in the matrix at a mesoscopic level is observed and it is found that these essentially exceed the technology-produced chemical heterogeneity of the alloy. Nano-scale heterogeneity of the β -phase structure of is found out. It is established, that the ordering parameter of the titan atoms is equal to unity and that the alloy is free of atom clustering and chemical short-range ordering.

PACS: **61.46.-w** Structure of nanoscale materials;
68.37.Ps Atomic force microscopy (AFM);
81.07.Bc Nanocrystalline materials;
82.80.Ms Mass spectrometry (including SIMS, multiphoton ionization and resonance ionization mass spectrometry, MALDI).

Keywords: superconducting alloy, nanostructure, niobium-titan, atom probe/field ion microscope, parameter of ordering.