

Наноструктура сверхпроводящего сплава ниобий—титан

Б. Г. Лазарев, В. А. Ксенофонов,
И. М. Михайловский, О. А. Великодная

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Украина, 310108, г. Харьков, ул. Академическая, 1*

Статья поступила в редакцию 21 августа 1997 г., после переработки 29 октября 1997 г.

Излагаются результаты разработки высокоразрешающего метода полевой эмиссионной микроскопии и его применения для количественного анализа локального химического состава сверхпроводящих сплавов Nb—Ti. В предыдущих исследованиях с использованием методов полевой ионной микроскопии в сверхпроводящем проводе сплава Nb—60 ат.% Ti обнаружены тонкие и протяженные области, по составу близкие к ниобию и образующие токонесущие пути с плотностью $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Их образование связывалось с протеканием процессов восходящей диффузии при термообработке и коррелировало с высокими критическими токами. Разработка высокоразрешающего метода полевой эмиссионной микроскопии позволила в настоящем исследовании существенно уточнить распределение выделяющихся компонентов и конфигурацию токонесущей системы. Полученные результаты подтверждают, что высокие токонесущие свойства сплавов Nb—Ti являются результатом наличия фаз с составом близким к чистому Nb, выделяющихся в результате термомеханической обработки и образующих пространственную решетку включений.

Викладено результати розробки високороздільного методу польової емісійної мікроскопії та його застосування до кількісного аналізу локального хімічного складу надпровідних сплавів Nb—Ti. У попередніх дослідженнях з використанням методів польової іонної мікроскопії у надпровідному проводі сплаву Nb—60 ат.% Ti виявлено тонкі та протяжні виділення, які за складом близькі до ніобію та утворюють струмові шляхи густиною $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Їх утворення було пов'язане з проходженням процесів висхідної дифузії при термообробці та корелювало з високими критичними струмами. Розробка високороздільного методу польової емісійної мікроскопії дозволила у цьому дослідженні суттєво уточнити розподіл виділень компонентів та конфігурацію токонесучої системи. Одержані результати підтверджують, що високі токонесучі властивості сплавів Nb—Ti є наслідком наявності фаз із складом близьким до чистого Nb, які виділяються внаслідок термомеханічної обробки та утворюють просторову ґратку включень.

PACS: 74.90.+n

Введение

На протяжении длительного времени в ряде наших работ последовательно выясняется природа образования в деформируемых сверхпроводящих сплавах на основе ниобия (Nb—Ti, Nb—Zr) гетерофазной структуры в процессе восходящей диффузии — явления, открытого и теоретически количественно рассмотренного Конобеевским (см. [1, с. 399]). С параметрами этой структуры связываются представления о токонесущей структуре и величине

критического тока сверхпроводящих сплавов. При этом эволюция концентрации компонентов в деформируемом сплаве в ходе термообработки описывается уравнением

$$\partial c / \partial t = D_1 \partial^2 c / \partial x^2 - D_2 \partial^2 \epsilon / \partial x^2, \quad (1)$$

в котором коэффициент диффузии D_2 , обусловленный градиентом напряжений, на порядок отличается от обычного коэффициента D_1 в уравнении Фика и имеет отрицательный знак; ϵ — деформация. По этой причине «при

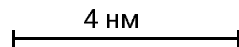


Рис. 1. Полевое ионномикроскопическое изображение образца сплава Nb–Ti.

наличии неоднородно напряженного состояния за счет второго члена уравнения в твердом растворе будет протекать диффузия, приводящая не к выравниванию концентрации, а к разделению компонентов» [1], т.е. в нашем случае деформирования волочением сплава — провода — к формированию в матрице сплава тонкой, густой, протяженной токонесущей ниобиевой системы. Эта структура была обнаружена с использованием различных методов в [2–4]. Непосредственно ее существование было показано в [3,4] с помощью метода полевой ионной микроскопии в сплаве Nb–60 ат.% Ti. Для дальнейшего рассмотрения полезно привести некоторые данные из этих работ.

На рис. 1 представлена характерная ионномикроскопическая картина острия, изготовленного из жилки провода, подвергнутого окончательной (оптимальной) термообработке при 400 °С в течение 2 ч. Светлые контрастные пятна — фаза выделения, богатая ниобием. Статистическая обработка 1 000 микрофотографий образцов позволила получить гистограмму относительного распределения по поперечным размерам выделений (рис. 2) с максимумом при размерах 10–40 Å и плотности $(4 \pm 1) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Методика позволила также проследить за эволюцией структуры по мере возрастания температуры отжига от 200 до 550 °С в сопоставлении с изменением критического тока с его максимумом при 400 °С. Этому соответствовала картина увеличения размеров выделений до оптимальных, коагуляция и уменьшение их числа. Эта информация была

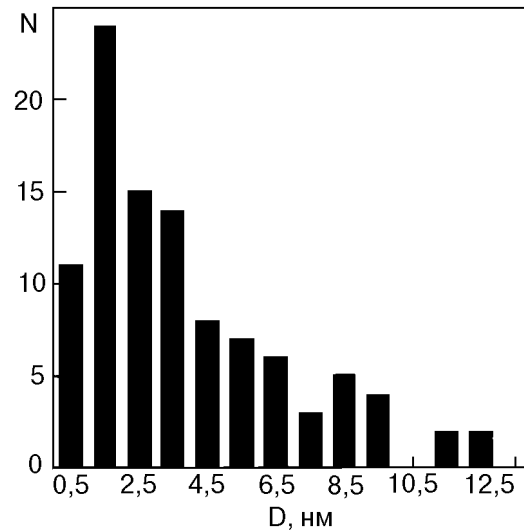


Рис. 2. Распределение по размерам выделений, обогащенных ниобием, построенное на базе ионномикроскопических данных.

использована для получения количественных результатов при выяснении природы высокой токонесущей структуры материала — характерных размеров элементов этой структуры, их плотности, площади суммарного сечения. Такие параметры нам представляются общими для всех сверхпроводящих материалов с высокими J_c и H_{c2} .

Следует отметить, что такая методика наглядно выявляла «нитевидные», протяженные выделения нанометровых размеров, имеющие одинаковую с матрицей кристаллическую решетку (ОЦК) и поэтому не различимые электронным микроскопом. Это замечание существенно, поскольку в обширной литературе по решению задачи создания сверхпроводящих материалов на основе сплавов ниобия с высокой плотностью критического тока до самого последнего времени [5–7] публикуются результаты, полученные с использованием электронных микроскопов с высоким разрешением, которые ограничиваются количественным, но, по существу, второстепенным слежением за эволюцией образования выделений титана, не связывая ее в процессе фазового разделения с формированием основной ниобиевой системы.

Нам кажется, что такие исследования без учета основного механизма восходящей диффузии мало способствуют выяснению природы высоких критических токов сплавов.

Значительным развитием исследований было определение количественного распределения ниобия и титана в найденных ранее (рис. 1)

выделениях фаз. Для изучения в атомном масштабе гетерофазной структуры, обеспечивающей высокие плотности критического тока сверхпроводящих сплавов, применены методы полевой эмиссионной — ионной и электронной — микроскопии и масс-спектрометрии со значительно уменьшенной анализируемой площадью (до 1×1 нм) и с большой разрешающей способностью по концентрациям фаз.

Методика эксперимента

Исследования проводились в двухкамерном полевом эмиссионном микроскопе с охлаждением образцов до 21 К [9]. В качестве изображающего газа использовался водород при давлении

10^{-4} – 10^{-3} Па. Откачка микроскопа производилась криогенными насосами до давления остаточных газов в рабочей камере 10^{-7} Па.

Для реализации возможности эксплуатации микроскопа в полевом и электронном режимах на острийные образцы диаметром 20–140 нм подавалось постоянное положительное напряжение 5–22 кВ и переменное напряжение амплитудой 6–25 кВ и частотой 50 Гц. Приложение постоянного напряжения обеспечивало работу микроскопа в ионном режиме. Суммарное напряжение имело пульсирующий характер. Отношение амплитуд положительного и отрицательного напряжений, подаваемых на образцы, варьировалось от 7 до 12. Величина импульсов отрицательного напряжения длительностью $(2-3) \cdot 10^{-3}$ с была достаточной для создания на поверхности образцов напряженности поля, соответствующей электронной плотности тока $10-10^3$ А/см². С целью уменьшения интенсивности ионной бомбардировки поверхности при отборе полевого электронного тока использовался микроканальный усилитель яркости изображения.

Локальный химический состав образцов определялся полевым ионным микроскопом с атомным зондом, позволяющим идентифицировать химическую природу единичных атомов на испаряемой поверхности образца. Принцип работы прибора аналогичен описанному в [8]. Испарение ионов, подлежащих масс-анализу, осуществлялось импульсным генератором с крутизной фронта 20 нс и длительностью импульса 50 нс на уровне 0,7 амплитуды. Амплитуда импульсов напряжения плавно регулировалась от 1 до 15 кВ. Испарение происходило под действием суммарного напряжения: постоянного (5–20 кВ), необходимого для формирования полевого ионного напряжения, и импульсного. Сигналы, создаваемые отдельными ионами после пролета через дрейфовую камеру, регистрировались вторичным электронным умножителем и после усиления в широкополосном усилителе подавались на вход таймера и пересчетного прибора.

Для ряда образцов исследования проводились в вакууме 10^{-4} – 10^{-5} Па. При этом поверхности образцов оказывались частично покрытыми остаточными газами, несмотря на наличие защитного положительного электрического поля [8]. С целью уменьшения погрешностей при

Рис. 3. Полевые электронномикроскопические изображения образцов ниобий-титанового сплава до (а) и после (б) полевого испарения на глубину 150 нм.

проведении масс-анализа применялся кинетический режим, используемый в [9], реализация которого осуществлялась с помощью спаренного импульсного генератора. Первый из высоковольтных импульсов являлся десорбирующим, второй — анализирующим. Пауза между импульсами изменялась в пределах 10^{-5} – 10^{-4} с. Индикаторный блок работал в ждущем режиме с задержкой на время пролета десорбированных ионов и регистрировал только спектр ионов, испаряемых анализирующим импульсом. Эксперименты показали, что для обеспечения практически абсолютной чистоты поверхности образцов в процессе анализа достаточно паузы между импульсами $\approx 10^{-5}$ с. Экспозиция образцов в остаточном газе при этом составляет 10^{-6} – 10^{-5} единиц Ленгмюра, что соответствует проведению стандартных масс-спектрометрических исследований в сверхвысоком вакууме.

Материалом исследования служил такой же многожильный провод (1 045 жил) из сверхпроводящего сплава Nb—60 ат.% Ti, как и в работе [4], подвергнутый оптимальной термообработке при 400 °С в течение 2 ч. Диаметр сверхпроводящих жил составлял 15 мкм. Перед изготовлением острых образцов для эмиссионно-микроскопических исследований медная матрица протравливалась в азотной кислоте, после чего осуществлялась электрохимическая полировка нитей в электролите состава $\text{HNO}_3(9) + \text{HF}(1)$ постоянным током 4–8 А при температуре 15 °С. Такой режим полировки позволял избежать предпочтительного травления выделений в сплаве.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведено типичное ионное, а на рис. 3,а,б — электронные изображения образцов ниобий-титанового сплава. В режиме электронной эмиссии на поверхности образцов, отполированных в процессе низкотемпературного полевого испарения в сверхвысоком вакууме, обнаружались крупномасштабные неоднородности контраста: выявлялись участки с повышенной эмиссионной способностью, расположенные на расстоянии 5–30 нм друг от друга (рис. 3). Поверхностная плотность таких участков, полученная из результатов обработки 1 000 микрофотографий различных сечений образцов, составила $(6,0 \pm 2,0) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Как и в [4], при повышении рабочего напряжения эмиссионный контраст уменьшался. На микрофотографиях не

прорабатывались отдельные участки с минимальной эмиссионной способностью, обогащенные титаном. Электронномикроскопические изображения, показанные на рис. 3,а,б, получены на различных этапах полевого испарения. Микрофотография (б) — после испарения на глубину ~ 150 нм. Из сопоставления микрофотографий, соответствующих различным стадиям глубинной проработки поверхностных слоев, следует, что положение большинства участков с повышенной эмиссионной способностью сохраняется. Это свидетельствует о том, что выявляемые в электронном режиме выделения вытянуты вдоль оси образцов, а значит, и проволоки. Большинство этих выделений имеет приблизительно осесимметричное сечение; их распределение коррелирует с наблюдаемым в режиме стимулированного полевого испарения распределением ионномикроскопического контраста (рис. 1).

Применение микроанализатора позволило определить среднюю концентрацию элементов в цилиндрических областях диаметром 1 нм и длиной 10–20 нм, анализируемых в процессе полевого испарения. Образец перед измерением ориентировался таким образом, чтобы центр ярко эмиттирующей области попадал на зондирующее отверстие микроанализатора. Таким образом, получаемые данные обычно с точностью до 1,5–2,0 нм относились к центральным областям выделений, обогащенных ниобием. Максимальная концентрация Nb составляла 80 ат.%. При смещении от оси выделения (в

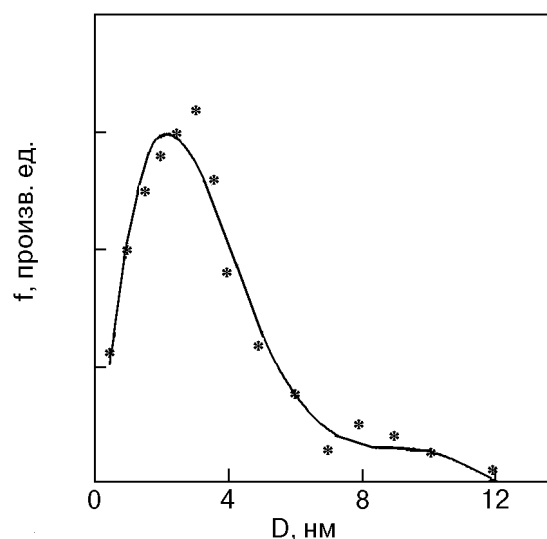


Рис. 4. Распределение нитевидных выделений, обогащенных ниобием, по усредненным диаметрам поперечного сечения.

процессе полевого испарения) наблюдалось уменьшение концентрации ниобия. Таким образом, применение комбинированного метода полевой эмиссионной ионно-электронной микроскопии позволило получить детальную информацию о пространственном распределении элементов в сплаве.

Принимая во внимание, что работы выхода электронов из ниобия и титана приблизительно равны, а энергии испарения существенно разнятся [8], можно сделать вывод, что ярко эмиттирующие участки соответствуют выходам на поверхность выделений с повышенной энергией полевого испарения (обогащенных ниобием [4]). На рис. 4 показано распределение таких выделений по диаметрам поперечного сечения. Наибольшее число нитей выделения имеет поперечные размеры в интервале 1,5–4,5 нм; максимум распределения находится вблизи 2,5 нм. Сопоставление с данными, приведенными в работе [4], показывает, что определение размеров выделений с помощью метода предпочтительного полевого испарения [8] дает несколько заниженные значения диаметров выделений. При этом микроскопические изображения выделений, обогащенных ниобием, полученные в однокамерных микроскопах, имеют сравнительно высокий эмиссионный контраст. Возможной причиной этого является протекание процессов стимулированного остаточными газами испарения обогащенных ниобием фаз в условиях сравнительно невысокого вакуума, характерного для однокамерных микроскопов. В двухкамерных полевых эмиссионных микроскопах, применявшихся в настоящей работе, этот эффект подавлен благодаря условиям сверхвысокого вакуума в рабочей камере.

Фазы выделения распределялись неравномерно по сечению образцов. Плотность выделений обогащенной ниобием фазы варьировалась в пределах 3–20%; усредненная величина, рассчитанная с учетом различия вероятностей значений концентрации, составляла 4,5%.

Методика полевой электронной микроскопии образцов, предварительно сформированных полевым испарением, позволяет определить локальную энергию полевого испарения и рассчитать по ней концентрацию элементов. Так, отклонение концентрации ниобия C_{Nb} от среднего значения \bar{C}_{Nb} может быть найдено из соотношения

$$C_{Nb} = \bar{C}_{Nb} + (dQ/dC_{Nb})^{-1}(Q - \bar{Q}), \quad (2)$$

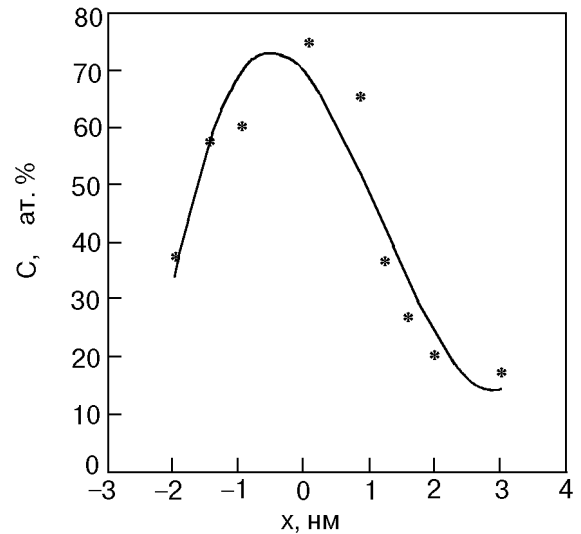


Рис. 5. Зависимость концентрации ниобия от расстояния до центра выделения.

где Q и \bar{Q} — локальное и среднее значения энергии полевого испарения. Для вычисления Q может быть использована модель сил изображения [8] полевого испарения в виде n -кратно ионизированных атомов:

$$Q = (ne)^{3/2} F_i^{1/2}, \quad (3)$$

где F_i — локальное значение напряженности электрического поля безактивационного испарения; e — заряд электрона. Средняя напряженность электрического поля \bar{F}_i определялась по полю лучшего изображения в ионах водорода (22 В/нм [8]). Среднее значение напряженности испарения сплава Nb—Ti (40 ат.% Nb) оказалось равным 35 В/нм, напряженность испарения чистого ниобия 40 В/нм и $dQ/dC_{Nb} = 4,4 \cdot 10^{-2}$ эВ/ат.%. Анализ спектров низкотемпературного испарения сплава в полевом эмиссионном микроанализаторе показал, что более 80% атомов ниобия испаряются в виде двукратно заряженных ионов ($n = 2$).

Вариации напряженности поля F определялись по смещению контуров постоянной яркости полевого электронного изображения (постоянной плотности электронного тока j_e) при изменении амплитуды отрицательных импульсов высокого напряжения. Из соотношения Фаулера—Нордгейма [10] для полевой электронной эмиссии в узких интервалах напряженности поля непосредственно следует

$$dj_e/j_e = \kappa dF/F, \quad (4)$$

где κ — коэффициент полевой чувствительности электронной эмиссии, изменяющийся в наших экспериментах в пределах $15 < \kappa < 20$.

Высокая полевая чувствительность электронной эмиссии позволила с точностью до ~ 1 нм установить конфигурацию контуров, характеризующихся постоянством напряженности поля испарения, а следовательно, энергии испарения и химического состава.

На рис. 5 изображен график зависимости концентрации ниобия от расстояния до центра выделения. Как из него следует, на участке шириной 3 нм наблюдается изменение атомной концентрации ниобия на 60 ат.%. Максимальное значение градиента концентрации ($30 \text{ ат.}\% \cdot \text{нм}^{-1}$) достигается на расстоянии 1,5 нм от центра выделения.

Заключение

В предыдущих исследованиях авторов с использованием методов полевой ионной микроскопии в сверхпроводящем проводе из сплава Nb–60 ат.% Ti были найдены тонкие (1–4 нм) протяженные (более 100 нм) выделения, по составу близкие к ниобию и, по развиваемому представлению, соответствующие токонесущим путям. Их образование, естественно, связывалось с процессом восходящей диффузии, протекающим при термообработке после сильной пластической деформации, и коррелировало с критическими токами. Разработка высокоразрешающего метода полевой эмиссионной микроскопии в настоящем исследовании привела к существенному количественному уточнению характера распределения выделяющихся компонентов, т.е. к построению карты распределения концентрации компонентов в сечении проводника. Эти результаты не только подтвердили картину, полученную с помощью метода полевой ионной микроскопии, но и значительно конкретизировали развиваемые представления о природе токонесущей способности сверхпроводящих сплавов и дали возможность корректировать технологию изготовления сверхпроводящих материалов.

Работа выполнена при частичной поддержке Международного научного фонда.

1. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, С. Т. Кишкин, Н. С. Фастов, С. С. Горелик, *Физические*

основы металловедения, Металлургиздат, Москва (1955).

2. Б. Г. Лазарев, В. К. Хоренко, Л. А. Корниенко, А. И. Кравко, А. А. Мацакова, О. Н. Овчаренко, *ЖЭТФ* **54**, 2068 (1963).
3. Р. И. Гарбер, Б. Г. Лазарев, Л. С. Лазарева, И. М. Михайловский, Н. Н. Сидоренко, *ЖЭТФ* **63**, 1359 (1972).
4. 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*, вып. 1(5), 20 (1977).
5. P. J. Lee and D. C. Larbalestier, *Acta Metal.* **35**, 2523 (1987).
6. O. V. Chernyj, G. F. Tikhinskij, G. E. Storozhilov, M. B. Lasareva, L. A. Kornienko, N. F. Andrievskaya, V. V. Slezov, V. V. Sagalovich, Ja. D. Starodubov, and S. I. Savchenko, *Supercond. Sci. Technol.* **4**, 318 (1991).
7. D. C. Larbalestier and P. J. Lee, *Paper TPEOI presented at the 1995 Particle Accelerator Conference, TPEOI*, P. 1 (1995).
8. М. Миллер, Г. Смит, *Зондовый анализ в атомно-ионной микроскопии*, Мир, Москва (1993).
9. И. М. Михайловский, Ж. И. Дранова, В. А. Ксенофонтов, В. Б. Кулько, *ЖЭТФ* **76**, 1309 (1979).
10. A. Modinos, *Field, Thermionic and Secondary Electron Emission Spectroscopy*, Plenum Press, New York and London (1984).

Nanostructure of superconducting Nb–Ti alloy

B. G. Lazarev, V. A. Ksenofontov,
I. M. Mikhailovsky, and O. A. Velikodnaya

The paper reports the data on the development of a high-field technique of the field-emission microscopy and its application to quantitative analysis of a local chemical composition of superconducting Nb–Ti alloys. The previous field-ionic microscopy experiments on a superconducting Nb–60 ат.% Ti wire revealed thin and extended precipitations similar to niobium in composition and forming current-carrying paths of the $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ density. Their formation was related to the upgoing diffusion processes under thermal treatment and correlated with high critical currents. The development of the high-resolution technique of the field-emission microscopy permitted us to improve considerably the distribution of precipitating components and the current-carrying system configuration. The experimental results provide support for the view that high current-carrying properties of Nb–Ti alloys are due to the existence of phases of a composition close to that of pure Nb, the phases stemming from thermomechanical treatments and forming a spatial lattice of the inclusions.