

Признаки сверхпроводимости при 110 К на включениях фаз боридов TiB_k в титановой матрице

В. В. Волков, К. Г. Мякишев, П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен¹⁾

Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН
630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 24 апреля 2002 г.

Выполнена экспериментальная проверка теоретических прогнозов о возможности высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в боридах титана TiB_k . Эти прогнозы были опубликованы ранее в форме теоретической фазовой диаграммы. В них предсказана возможность существования ВТСП фаз TiB_k , соответствующих составам $1.43 < k < 2.57$, а также для $TiBi_{1.5-1.6}$. Установлено, что на образцах титана, поверхности которых покрыты диффузными слоями боридов переменного по глубине состава TiB_k , имеет место скачкообразное изменение температурной зависимости электрического сопротивления $R(T)$ при 110 К. Это свидетельствует о присутствии в слоях включений сверхпроводящих фаз. Диффузные боридные слои наносили на металлический титан обработкой его поверхности смесью газов $B_2H_6+H_2$ при температурах 610–700 °С с последующим отжигом в вакууме. Состав боридных слоев исследован методом масс-спектрометрии.

PACS: 74.10.+v, 74.70.Ad

Открытие среднетемпературного сверхпроводника на сравнительно простом по составу и структуре дибориде магния MgB_2 ($T_c = 39$ К) [1] стимулировало поиски других не оксидных сверхпроводящих материалов, включая бориды металлов и родственные им соединения [2]. При этом следует заметить, что уже в 1989 г. были опубликованы теоретические прогнозы о возможности высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) на фазах бинарных боридов титана TiB_k , в которых индекс k может быть не обязательно целым числом [3–5]. Позднее эти прогнозы были воспроизведены в обобщающих работах [6, 7]. Однако информация об экспериментальной проверке предсказаний такого рода пока не опубликована. С учетом этих обстоятельств нами проведена предварительная экспериментальная проверка, результаты которой изложены в данной статье.

Большинство экспериментальных данных указывает на низкие температуры перехода боридов в сверхпроводящее состояние. В работе [8] обобщены результаты изучения низкотемпературной сверхпроводимости бинарных боридов переходных металлов ниже 1 К. Показано, что фазы состава MB_2 , где $M = Ni, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo$ (структурный тип AlB_2 , рис.1d), не обладают сверхпроводимостью до температуры 0.42 К. Для TiB_2 опубликованы значения температуры перехода $T_c < 1.26-1.9$ К [9]. Не обнаружен переход в сверхпроводящее состояние до 0.42 К

у MB_6 ($M = Sr, Ca, Ba$); MB ($M = Mo, Nb, Cr$), а также у $W_2B_5, Cr_5B_3; UB_2; UB_4$ и UB_{12} . Информация о сверхпроводящих свойствах MB_6 и смешанных систем типа $(Y, La)B_6$ опубликована в [10, 11]. Для YB_6 $T_c = 6.0$ К, а для смешанной фазы $(Y_{0.5}La_{0.5})B_6$ $T_c = 1.6$ К. В смешанных гексаборидах $(Y,Yb)B_6, (YCa)B_6, (YTh)B_6$ происходит заметное понижение T_c по сравнению с T_c чистого YB_6 . Таким образом, в соединениях MB_2 и MB_6 и в некоторых других бинарных боридах сверхпроводимость существует только при низких температурах, за исключением вышеупомянутого MgB_2 .

В некоторых тройных боридах также обнаруживается сверхпроводимость [12, 13]. Примерами служат $LuRh_4B_4$ (11.5 К); $LuRuB_2$ (10.0 К); $LuRhB_4$ (11.3 К); $Y(Rh_{0.85}Ru_{0.15})_4B_4$ (9.4 К); $(Lu_{0.5}Th_{0.5})Os_3B_2$ (4.1 К).

В кристаллических структурах боридов комбинируются сложные системы связей $M-B$; $B-B$; $M-M$. На рис.1 изображены некоторые типичные фрагменты структур боридов. Атомы бора могут присутствовать в форме единичных атомов, их пар, а также формировать зигзагообразные линейные структуры (TiB) , плоские одномерные и двумерные гексагональные сетки, рис.1a, b [6, 7, 14–17]. Диборидам MgB_2 и TiB_2 , а также диборидам переходных металлов MB_2 , присущи слоистые кристаллические структуры типа AlB_2 , рис.1c, d [1, 14, 17]. В этих структурах чередуются слои гексагональных сеток атомов В и М. Известно также, что квазидвумерные слоисто-сеточные фрагменты свойственны для структур классических

¹⁾e-mail: matizen@casper.che.nsk.su

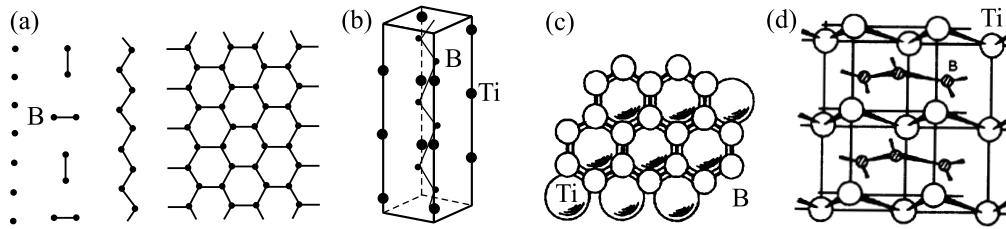


Рис.1. Структуры некоторых боридов: (а) идеализированные модели соединений атомов бора в боридов металлов: изолированные атомы бора, пары атомов бора, зигзагообразные цепи в MB , гексагональные сети в MB_2 ; (б) расположение атомов в TiB ; (с) гексагональный слой в структуре диборида металла (MB_2), характерный для TiB_2 , MgB_2 ; (д) преобладающий структурный тип AlB_2

ВТСП-купратов [18]. В структуре TiB (рис.1б) атомы бора образуют зигзагообразные цепи, а не слои и сетки [16]. Сверхпроводимость в TiB не обнаружена.

Прогноз возможности ВТСП в фазах бинарных боридов титана TiB_k опубликован в работе Зайцева [5] и воспроизведен в [6, 7]. При этом для TiB_k приписана модель слоистой структуры. Итоговый результат представлен в форме теоретической фазовой диаграммы с изображением области составов TiB_k , для которых можно ожидать ВТСП, рис.2. Расчетная оценка выполнена с применением обобщенной мо-

изменения T_c для TiB_k при переменном k не приведена. Этот прогноз, в основном, совпадает с данными работ [3, 4], в которых указана возможность ВТСП у фаз $TiB_{1.5-1.6}$.

Интересно отметить, что в рамках модели БКШ у изоструктурных боридов, образованных легкими элементами, T_c выше, что соответствует имеющимся данным, например, ZrB (3.4 К) и HfB (3.1 К), структура $NaCl$; NbB (8.25 К) и TaB (4.0 К), структура $\delta-CrB$; Mo_2B (5.86 К) и W_2B (3.18 К), структура $CuAl_2$ [21].

Нами предпринята попытка экспериментальной проверки прогноза ВТСП для фаз TiB_k . Из опыта исследований по оксидным ВТСП-системам известна первостепенная необходимость создания определенных кристаллохимических структур рабочих фаз и отсутствия в них примесей посторонних элементов и иных кристаллических модификаций. Это требование относится и к боридным системам. При синтезе боридов тугоплавких переходных металлов для обеспечения полноты протекания твердофазной реакции $B(тв.) + M(тв.) \rightarrow MB_k(тв.)$ необходимы температуры до 1500–2000 °С. “Стартовые” компоненты и продукты реакции (B , M , MB_k) обладают большим сродством к O_2 , N_2 , H_2O , углероду, что приводит к возможности образования примесей оксидных, нитридных, карбидных и др. фаз. Высокие температуры необходимы и для формирования достаточно совершенных кристаллических структур.

Однако при высокотемпературных условиях синтеза и изменениях температуры более вероятно образование более устойчивой пары боридов TiB и TiB_2 , а не необходимых боридных фаз TiB_k . Для преодоления этих трудностей нами применена методика приготовления образцов, которые могут содержать включения фаз TiB_k в матрице поликристаллического Ti -металла.

Эксперименты проведены на образцах технического титана в форме пластин размером $5 \times 4 \times 1.5$ мм. Для приготовления образцов, содержащих включения

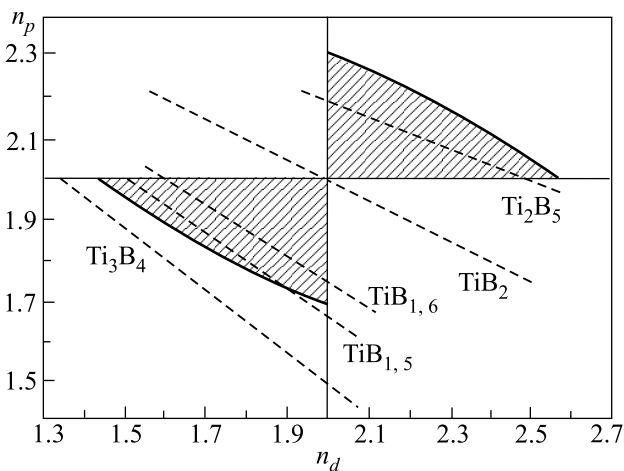


Рис.2. Фазовая диаграмма соединения TiB_k [5]. Сверхпроводящие области заштрихованы. Здесь n_p – число p -дырок в $2p^4$ -оболочке анионов бора, n_d – число дырок в $3d^4$ -оболочке катионов титана. Линии электронейтральности некоторых соединений TiB_k показаны на диаграмме прямыми штриховыми линиями

дели Хаббарда–Эмери [19, 20] с учетом возможных электронных состояний атомов в системе. Предсказана возможность возникновения высокотемпературной сверхпроводимости при $1.43 < k < 2.57$ (в том числе при $2 < k < 18/7$ в Ti_2B_5) и ее отсутствия у TiB , Ti_3B_4 и TiB_2 . Однако количественная оценка

TiB_k в структурах поверхностных слоев, был применен способ легирования бором титана – металла с помощью обработки титана потоком газовой смеси диборана (B_2H_6) с H_2 при температурах $610\text{--}700^\circ\text{C}$ в течение 3–4 ч. При температурах выше 600°C B_2H_6 диссоциирует на H_2 и B. Образовавшийся бор осаждается на поверхности титана, а затем диффундирует в металл с образованием переменных по составу включений фаз боридов TiB_k . Для формирования структур включений TiB_k покрытые пластины подвергали отжигу в вакууме при $710\text{--}820^\circ\text{C}$ 4–5 ч. Чистый B_2H_6 в смеси с H_2 (смесь состава 1:1 по объему) получали по твердофазной механохимической реакции $SnCl_2$ с $NaBH_4$ в герметичной вибрационной генераторной установке [22]. Предварительно поверхности титановых пластинок шлифовали тонкими абразивами, удаляли поверхностные оксиды обработкой в водной смеси соляной и фтористоводородной кислот. Газофазное борирование образцов проводили в герметичном кварцевом трубчатом реакторе, нагреваемом электропечью, снабженной термодарой и терморегулятором. Реактор был присоединен трубками к генератору B_2H_6 и вакуумной системе. Обработке подвергали партии из 4–5 образцов в безградиентной зоне реактора. В результате на образцах титана возникали черные диффузные слои боридов TiB_k .

Методом масс-спектрометрии вторичных ионов при травлении поверхности образцов ионами Ar^+ определены атомные отношения B:Ti и оценены изменения величины k для составов TiB_k по глубине диффузного боридного слоя h . Прибор – аналитический масс-спектрометр MS-702 фирмы AEI, см. таблицу.

Измерения сопротивления R образцов проведены стандартным четырехзондовым методом на измерительном токе 2 мА, в интервале $77\text{--}293\text{ K}$. Зонды представляли собой 4 медные проволочки, расположенные на расстоянии 1 мм параллельно друг другу, к которым прижимался с определенным усилием измеряемый образец таким образом, чтобы электрический контакт возникал по всей длине зондов. Прижимное устройство – ячейка с контактами, образцом и подводными проводами – помещалась в массивный термостатирующий медный блок, охлаждаемый парами жидкого азота или гелия. Температура измерялась термодарой медь-константан с погрешностью $\pm 0.01\text{ K}$, напряжение – с погрешностью $\pm 0.01\text{ мкВ}$.

Измерения проводились по следующей схеме. Сначала измеряли начальное сопротивление образца R_0 при 293 K , а затем производили охлаждение измерительной ячейки с измерениями R после фиксации температуры T . После достижения температуры

жидкого азота проводилось ступенчатое повышение температуры с повторными измерениями R . Результаты измерений представлены в форме зависимостей R/R_0 от T (рис.3).

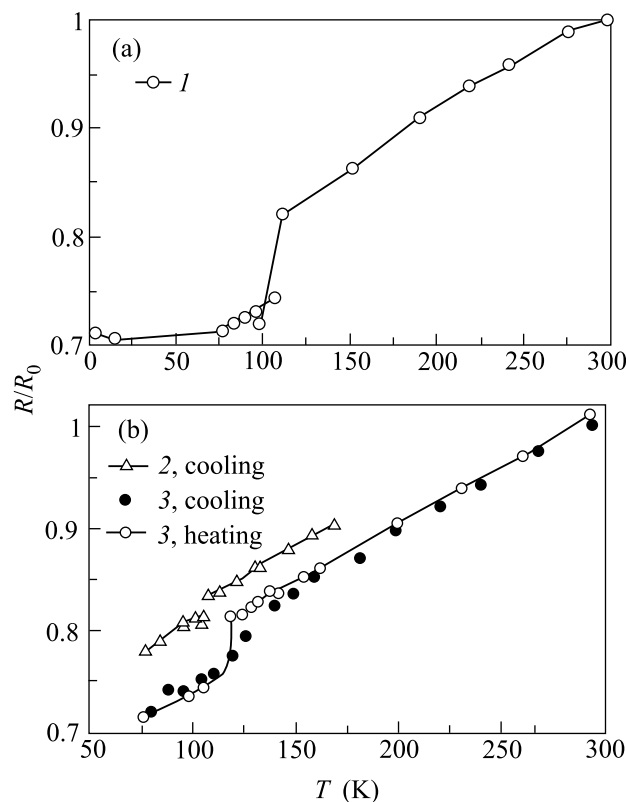


Рис.3. Зависимости $R(T)/R_0$ для образцов: (а) – образец 1; (б) – образцы 2 и 3. Номер кривой соответствует номеру образца

Уже на стадии предварительных исследований было обнаружено, что на ряде покрытых слоем боридов образцов Ti при охлаждении наблюдаются скачкообразные понижения сопротивления $R(T)$ при $100\text{--}110\text{ K}$. Из двух приготовленных серий образцов только для некоторых из них на зависимостях R/R_0 от температуры в процессе охлаждения наблюдался такой эффект, см. рис.3, кривые для образцов 1, 2, 3. При повышении T в этой же температурной области происходит скачкообразное увеличение R , рис.3б, образец 3. На исходном металлическом титане без боридного слоя этого эффекта нет.

Скачкообразное поведение R образцов 1, 2, 3 мы связываем с возникновением в них при синтезе сверхпроводящих включений фаз TiB_k в структурах слоев переменного по глубине состава при $2 < k < 18/7$, согласно теоретическим прогнозам [3–5], например, в Ti_2B_5 . Отметим, что не на всех образцах Ti, обработанных B_2H_6 при идентичных услови-

Результаты определений атомного отношения В:Тi в боридных слоях на Тi для некоторых образцов на разных глубинах h

Характер кривой $R/R_0(T)$	h , мкм	Атомное отношение В:Тi
Переход при 110 К (рис.3а)	0–0.3	10
	1.4 ± 0.3	1
	2.8 ± 0.3	0.5
Перехода нет, полупроводниковая проводимость	0–0.3	6
	1.4 ± 0.3	0.1
	2.8 ± 0.3	0.05
Перехода нет, металлическая проводимость	0–0.3	3
	1.9 ± 0.6	0.1
	3.8 ± 0.6	0.02
Перехода нет, исходный, не обработанный В ₂ Н ₆ титан	0–0.3	0.0003

ях, наблюдаются такие переходы по R . В двух параллельных сериях образцов, изготовленных нами, лишь некоторые обладали этим переходом, в частности, в серии I – два образца из 10-ти, в серии II – семь образцов из 25-ти. Всего нами было получено 12 образцов, на которых проявился переход при 110 К. Очевидно, что в нашем случае необходимым условием проявления ВТСП-эффекта на включениях TiB_k, является создание боридных слоев достаточной толщины, содержащих определенные составы по соотношению В и Ti. Было установлено, что некоторые образцы обладают чисто металлическим характером сопротивления $R(T)$, другие же – полупроводниковым (вероятно, обусловленным образовавшейся компактной пленкой бора).

В таблице приведены результаты определений атомного отношения В к Ti в боридных слоях на Ti методом масс-спектрометрии на различных глубинах h . Из табличных данных следует, что на образце, на котором наблюдается четкий переход при 110 К (рис.3а), на глубинах борированного слоя $h = 0 \div 2.8$ мкм реализуются отношения В:Ti = $10 \div 0.5$, то есть может присутствовать состав TiB_k с $2 < k < 18/7$, особенно в интервале $h \sim 0.3 \div 1.4$ мкм. На двух других образцах переход не наблюдается, так как на них не сформировались боридные слои необходимой толщины и состава: у них отношение В:Ti при $h > 0.3$ мкм почти на порядок меньше, чем у первого образца.

Для оценки величины объема сверхпроводящей фазы в образцах мы применили феноменологическую теорию расчета скачка электросопротивления композитного материала, состоящего из нормального компонента и сверхпроводящих включений определенной формы другого компонента при переходе T_c в приближении эффективной среды [23]. В приближении малости объемной доли c_s сверхпроводящей фазы

$$\rho_s/\rho_n = 1 - c_s/n_c, \quad (1)$$

где ρ_n – сопротивление композита в пределе, когда c_s стремится к нулю, ρ_s – сопротивление материала после перехода в сверхпроводящее состояние включений другой фазы, n_c – размагничивающий фактор (для шарообразных включений $n_c = 1/3$). С учетом порога протекания [24]

$$\rho_s/\rho_n = 1 - (c_s/n_c)(l - c_s/c_p) - (c_s/c_p)^2. \quad (2)$$

В уравнении (2) величина пороговой концентрации c_p протекания транспортного тока зависит от геометрии сверхпроводящих областей. Для сверхпроводящих включений шаровой формы оценка дает $c_p \approx 0.15$. Используя выражение (2) и наши данные для образца 1 (рис.3а), имеющего наибольшее скачкообразное изменение R в области 110 К, мы оценили объемную долю сверхпроводящей фазы TiB_k, считая включения шарообразными. Для этого образца $c_s \approx 0.026$, а для образцов 2 и 3 $c_s < 0.01$. Оценка, выполненная согласно [24], показала, что при количестве сверхпроводящей фазы в наших образцах менее, чем 2.5%, соответствующий диамагнитный момент меньше, чем 10^{-9} А · м², что вызывает трудности его измерения.

Кроме диборана (6) для нанесения диффузных слоев на титан применялись другие летучие соединения бора. Нами было выполнено борирование поверхности титановых пластин парами декаборана (14) В₁₀Н₁₄ и его серного производного SB₉Н₁₁. Были также получены диффузные слои, содержащие В, С, N, с применением паров триэтиламин-борана (С₂Н₅)₃N · ВН₃. Действием В₂Н₆ были нанесены боридные слои на монокелид титана TiNi. Однако низкотемпературные скачки сопротивления для всех приготовленных такими способами образцов отсутствовали.

Общий результат выполненного исследования состоит в следующем. Показано, что на образцах титана, на поверхности которых нанесены диффузные слои боридов переменного состава TiB_k , имеет место скачкообразное изменение хода кривой $R(T)/R_0$ при 100–110 К, которое может быть признаком присутствия образовавшихся включений ВТСП-фаз в изученных материалах. Важным обстоятельством образования боридных фаз необходимостью структур и составов, вероятно, должны быть относительно невысокие температуры (610–700 °С) при методе их синтеза с применением газовой фазы B_2H_6 .

Совершенно очевидно, что публикуемые нами результаты составляют основу для постановки более глубоких исследований обнаруженного явления.

Работа частично поддержана программами “Высокотемпературная сверхпроводимость” (грант # 98009), а также Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 02-02-16564).

1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranka et al., *Nature* **410**, 63(2001).
2. А. Л. Ивановский, *Успехи химии* **70**, 811 (2001).
3. F. Vahldiek, *New technology week*, **9** January, 1989, p. 6.
4. V. Ahern, *Supercond. Week*, 23 January, 1989, p. 9.
5. Р. О. Зайцев, *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **2**, 36 (1989).
6. Г. П. Швейкин, А. Л. Ивановский, *Успехи химии* **63**, 751 (1994).
7. А. Л. Ивановский, Г. П. Швейкин, *Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения*, Екатеринбург: Изд. “Екатеринбург”, 1997.
8. H. Leyarovska and E. A. Lelarovski, *J. Less-Common Met.* **67**, 249 (1979).

9. Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко, *Бор, его соединения и сплавы*, Киев: Изд. Академии наук Украинской ССР, 1960.
10. R. J. Sobozak and M. J. Sienko, *J. Less-Common Met.* **67**, 167 (1979).
11. R. Hiebl and M. J. Sienko, *Inorg. Chem.* **19**, 2179 (1980).
12. D. C. Johnston and H. F. Braun, *Systematic of Superconductivity in Ternary Compounds*. In *Superconductivity in Ternary Compounds II. Superconductivity and Magnetism*, Eds. M. B. Maple and O. Fischer, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1982, pp.11-140.
13. E. J. Felten, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 5977 (1956).
14. N. N. Greenwood, Boron, In: *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.1, Ed. A. F. Trotman-Diskenson, Oxford, New York, Toronto: Pergamon Press, 1973, pp. 665–991.
15. E. L. Muetterties, *The Chemistry of Boron and its Compounds*, New York, London: J. Willey, 1967.
16. B. F. Decker and J. S. Kasper, *Acta Cryst.* **7**, 77 (1954).
17. B. Post, F. W. Glaser, and D. Moskowits, *Acta Metallurgica* **2**, 20 (1954)
18. R. B. King, *Inorg. Chem.* **29**, 2164 (1990).
19. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc.* **281A**, 401 (1964).
20. V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2794 (1987).
21. Z. Fisk, in *AIP Conf. Proc.* **231**, *Boron-Rich Solids, Albuquerque NM, 1990*, Eds. D. Emin, T. L. Aselage, A. C. Switendick et al., American Institute of Physics, N.Y., 1991, p. 155.
22. В. В. Волков, К. Г. Мякишев, *Журн. прикл. химии* **69**, 199 (1996).
23. A. Davidson and M. Tinkham, *Phys. Rev.* **B13**, 3261 (1976).
24. К. Р. Жданов, *Определение объемной доли сверхпроводящей фазы по результатам магнитных и резистивных измерений*, препринт **91-08**, АН СССР, Сибирское отделение, Новосибирск: Институт неорганической химии, 1991.