

05.4; 12

© 1991

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В КРИСТАЛЛИТАХ
И МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫХ ПРОМЕЖУТКАХ
КОМПОЗИТА $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} - Ag$

А.Т. Козаков, А.Н. Клевцов,
С.И. Шевцова, О.Н. Разумовская

В последнее время появился ряд сообщений, что композит $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} - Ag$ обладает лучшими сверхпроводящими [1-6] и механическими [3] характеристиками, большей устойчивостью к деградации [2], чем керамика $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Серебро действует как катализатор при синтезе [5], способствует текстурированию [7]. Однако введение серебра в керамику $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ не всегда приводит к улучшению сверхпроводящих характеристик [7, 8], причем причина такой неоднозначности неизвестна.

Имеется несколько способов получения композитов ВТСП. Наиболее часто применяются два способа: путем диффузии Ag в ВТСП с применением дополнительной термообработки [9-10] и без нее [11], в частности, по методу „ВТСП в Ag -трубке“ [10] и при спекании оксидов иттрия, бария, меди (или готовой перемолотой керамики) с Ag или Ag_2O [1-7].

Так как элементный и фазовый состав, структура границ зерен керамики в значительной степени влияют на сверхпроводящие свойства керамики в целом, представляет интерес исследование распределения серебра в межкристаллитном промежутке, на границе кристаллит-серебро и наличие серебра в самом кристаллите [6-8, 12-16].

В настоящей работе нами исследован химический и фазовый состав образцов композита $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} - Ag$, полученных двумя вышеописанными способами. Исследование проводилось методами рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии, пространственная локальность которого близка к 1 мкм.

В образцах композита $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + n + Ag_2O$ ($n = 0.3 \%$, ат; 1% , ат; 2% , ат), полученного отжигом размолотой керамики совместно с порошком Ag_2O при температуре $900^\circ C$ в течении 24 часов в воздушной среде и атмосфере кислорода, обнаружено серебро не только в межкристаллитных промежутках в виде отдельных образований размером 1-20 мкм с небольшим содержанием в них меди ($Ag_{0.995}Cu_{0.005}$), но и в составе кристаллитов. Прежде всего отметим, что содержание серебра в кристаллитах не зависит от количества добавляемого Ag_2O и примерно в два раза больше при отжиге на воздухе, по сравнению с отжигом в атмосфере кислорода. Содержание серебра как на сколе образца (в поверхностном

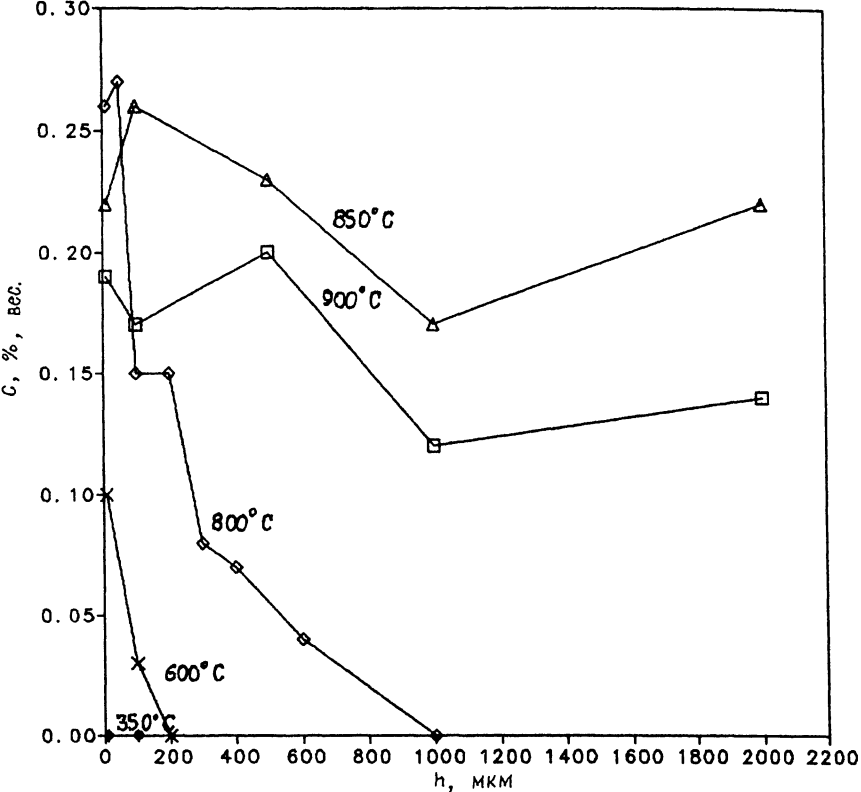


Рис. 1. Содержание Ag в зернах композита $\gamma Ba_2Cu_3O_{7-x} - Ag$ вдоль поперечного сечения образца. Термообработка - 10 час.

слое кристаллита порядка 1 мкм), так и на аншлифе (внутри кристаллита) практически одинаково, что свидетельствует в пользу предположения о проникновении серебра не только в поверхностный слой, но и в объем кристаллита. Если предположить возможность замещения серебром меди, то кристаллит имеет состав $\gamma Ba_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-x}$ ($x=0.005$ при отжиге в атмосфере кислорода и $x=0.01$ при отжиге на воздухе).

Другая серия образцов композита получена в результате диффузии Ag в высокоплотную ($\rho=6.2$ г/см³) керамику. Для этого между готовыми образцами из керамики 1:2:3 помещался порошок Ag_2O , затем приготовленная таким образом слоистая структура в течении нескольких часов подвергалась термообработке. Количество Ag_2O было таким, что после обработки между таблетками оставалась прослойка серебра в несколько микрометров. Был получен ряд образцов со следующими режимами температурной обработки:

$\tau = 0$ час, $t = 900^\circ\text{C}$;

$\tau = 2$ час, $t = 900^\circ\text{C}$;

$\tau = 10$ час, $t = 350^\circ\text{C}$, 600°C , 700°C , 800°C , 850°C , 900°C , 950°C .

Для большинства из них отмечено проникновение серебра в кристаллиты. На рис. 1 приведено содержание серебра в кристаллитах вдоль поперечного сечения ряда образцов. Для образцов с режимами обработки (0 час, 900°C), (2 час, 900°C), (10 час, 350°C) серебро в кристаллиты не проникает. С повышением температуры в ряду образцов с обработкой в течении 10 час глубина, на которой фиксируется наличие в кристаллитах серебра, увеличивается. При этом до температуры 850°C не наблюдается образования конгломератов серебра. Процесс проникновения серебра внутрь кристаллитов заканчивается тем, что серебро обнаруживается в кристаллитах, расположенных на противоположной стороне образца (~ 2000 мкм) при термообработке 850°C , 900°C и 950°C . Одновременно в межкристаллитных промежутках появляются конгломераты серебра, малые линейные размеры которых (порядка 1 мкм) не позволяют выявить в них наличие других элементов (в частности, меди). На рис. 2 приведено распределение частиц серебра (количество частиц на единицу объема) вдоль поперечного сечения образца. Измерение проводилось методом [17]. Несмотря на разницу в температуре термообработки, все три образца имеют примерно одинаковую плотность распределения конгломератов серебра по всему объему образца.

На основании экспериментальных данных можно утверждать, что диффузия серебра в керамику 1:2:3 происходит следующим образом. Если время термообработки составляет 10 час, то с температур 350°C – 600°C начинается проникновение серебра в керамику, а именно в кристаллиты. Данные по появлению меди в конгломератах серебра в вышеприведенных исследованиях косвенно свидетельствуют, что, по-видимому, при этом может происходить замещение меди серебром. С повышением температуры серебро постепенно достигает кристаллитов на противоположной стороне образца, и его содержание внутри кристаллитов также постепенно доходит до $\sim 0.2\%$, вес. во всем объеме образца. Начиная с температур прогрева 850°C происходит быстрое образование в межкристаллитных промежутках частиц серебра (возможно с небольшим количеством меди), плотность распределения которых по глубине не зависит в дальнейшем от температуры. Этот факт независимости от температуры говорит о наличии пороговой температуры, после которой происходит быстрая диффузия серебра.

Возникает вопрос, как согласуется описанный выше процесс с уже известными представлениями о диффузии в поликристаллических материалах. Известно три типа кинетики границезеренной диффузии, отличающиеся соотношением между диффузией по кристаллической решетке и диффузией по двумерной области, какой являются границы зерен [18]. Из рис. 1 следует, что на первом этапе границезеренная диффузия серебра в керамику характеризуется преиму-

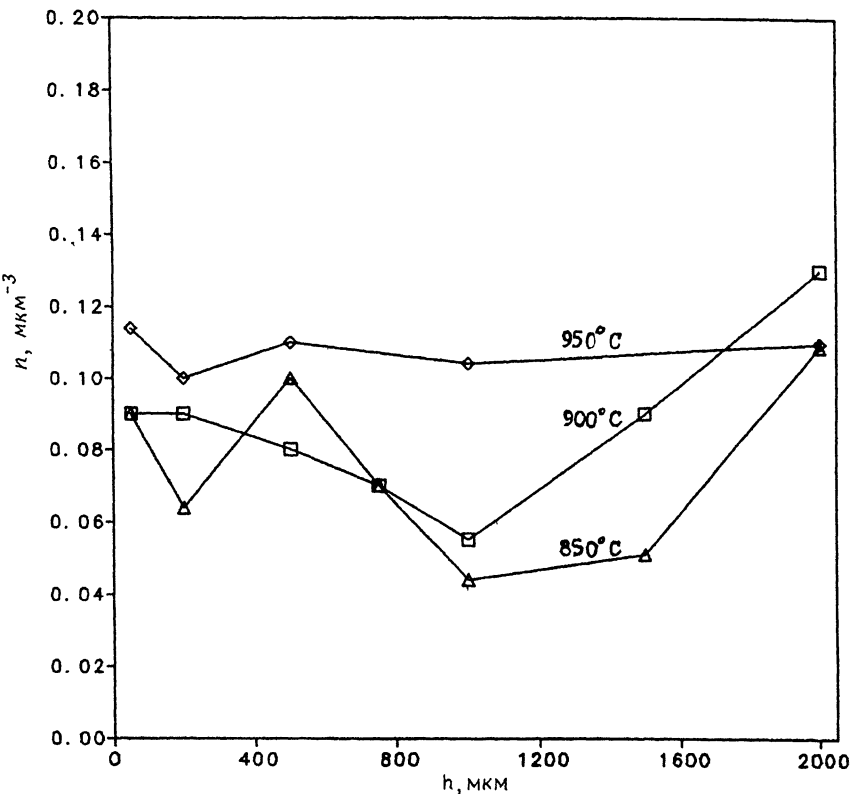


Рис. 2. Плотность распределения включений серебра вдоль поперечного сечения композита $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} - Ag$. Термообработка - 10 час.

шественной диффузией по кристаллической решетке с возможным замещением меди и приводит к перекрыванию диффузионных полей соседних зерен. Второй этап характеризуется быстрой диффузией по собственно границам зерен (рис. 2). При этом дальнейшего проникновения серебра в кристаллическую решетку не происходит и серебро накапливается в виде частичек в межкристаллитных промежутках. Рассмотренные два типа кинетики редко встречаются на практике.

Таким образом, в высокотемпературной высокоплотной керамике 1:2:3 в два этапа реализуются два типа кинетики диффузии. Не исключена возможность, что технологическими приемами можно исключить один из типов кинетики, либо создать их комбинацию, которая обеспечивала бы условия прохождения сверхпроводящего тока на границах зерен.

Возможно, такая ситуация реализуется иногда в ряде экспериментов и результатом является система с улучшенными сверхпроводящими характеристиками.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] M a t s u m o t o Y., N o m b o J.,
Y a m a g a c h i Y. // Mater. Res. Bule. 1989.
V. 24. N 10. P. 1231-1239.
- [2] N a g a t a K u n i h i r o, I w a i T a k a -
h i r o // J. Ceram. Soc. Jap. Int. Ed. 1989.
V. 97. N 10. P. 1030-1034.
- [3] Г о л ь ш т е й н Р.Б., Е л а ш к и н М.Б., К л и -
п о в Д.М. и др. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313.
№ 5. С. 1121-1124.
- [4] H i k i c h i Y a s u o, K a t o M a k a -
t o et all. // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2. 1990.
V. 29. N 9. P. L1615-L1617.
- [5] W u N a e - L i h, C h o u n g Y i n g
C h i n // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2. 1990.
V. 29. N 4. P. L563-L565.
- [6] D w i r B., A f f r o n t M., P a v u -
n a D. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 4.
P. 399-401.
- [7] M o g i n n P., Z h u N., C h e n W. //
Physica C. 1990. V. 167. P. 343-347.
- [8] K a o Y., Y k o Y., J a n g L., X u F.
et all. // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 353-359.
- [9] C h e n N o u, R o t h m o n S.J.,
R o u t b o r t J.L. // J. Appl. Phys. 1990.
V. 68. N 5. P. 2523-2525.
- [10] Y a m a g a Y., J i k i h a r a K.,
H a s e b e T. et all. // Jap. J. Appl. Phys.
1990. V. 29. N 3. P. L456-L458.
- [11] Г а ф а р о в С.Ф., Д ж а ф а р о в Т.Г., К у л и -
к о в Г.С. и др. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 9.
С. 59-61.
- [12] M a t s u m o t o Y., N o m b o J.,
Y a m o g u c h i Y. // Appl. Phys. Lett. 1990.
V. 56. N 16. P. 1585-1587.
- [13] Б е л я е в а А.И., Х а м д а м о в Б.И. // Письма в
ЖТФ. 1991. Т. 17. № 6. С. 65-69.
- [14] N i e d e r m a n n Ph., G r a n d e A.P.,
G r e p s t a d J.K. et all. // J. Appl. Phys.
1990. V. 68. N 4. P. 1777-1781.
- [15] Я к у ш е в М.Б., Б е с с е р г е н е в В.Г. // Письма
в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 9. С. 23-26.

- [16] S h o y J i n-Н о, J u h y-D u k Y o u n g
G r e n i e r J e a n C l a d e et all. //
Mater. Lett. 1990. V. 10. N 3.
P. 121-124.
- [17] Ш е в ц о в а С.И., К о з а к о в А.Т. // ЖАХ. 1989.
Т. 44. № 1. С. 45-50.
- [18] Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. / Под ред.
Поута Дж., Ту К., Мейера Дж. М.: Мир. 1982. 576 с.

Поступило в Редакцию
5 ноября 1991 г.