

УДК 537.312.539

Оптимизация технологии ВТСП керамики и покрытий

Н. В. Абрамов, М. В. Бакунцева, П. П. Горбик, И. В. Дубровин, И. В. Лагута,
Т. А. Прихна, А. А. Чуйко

Институт химии поверхности НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина

Рассмотрена экологически приемлемая технологическая методика получения Тl-содержащей ВТСП керамики, включающей 95 % масс. фазы 2223, и динамика структурных и фазовых превращений в процессе синтеза. Методами пиролиза аэрозолей и пульверизации суспензий получены и исследованы пленочные покрытия Bi-2212, Bi-2223, Y-123 и Tl-2212, Tl-2223, соответственно.

В настоящей работе обобщены результаты разработок химических методик получения перспективных для практического использования ВТСП-керамик, а также поликристаллических покрытий в системах Y-Ba-Cu-O, Bi-Ca-Sr-Cu-O, Tl-Ba-Ca-Cu-O и исследование их структуры, фазового состава, электрических и магнитных свойств.

На основе порошковых материалов разработаны технологические методики изготовления ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [1], $(\text{Pb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [2–4], $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, характеризующиеся высоким содержанием сверхпроводящей фазы и удовлетворительными критическими параметрами. Для получения Тl-содержащей керамики нами разработана экологически безопасная методика без применения драгоценных металлов и существенных потерь летучих компонентов. В качестве исходных использовали порошки Tl_2O_3 , CaCO_3 , BaO и CuO марки “ос.ч.”. Декарбонизацию CaCO_3 проводили при температуре 1000 °С в течение 5 ч. Смесь оксидов размельчалась и перемешивалась в шаровой агатовой мельнице. Следует отметить, что Tl_2O_3 обладает значительной упругостью паров при высоких температурах, поэтому спекание и синтез сопровождаются испарением указанного компонента из системы Tl_2O_3 - CaO - BaO - CuO . Кроме того, нами экспериментально установлено, что превалирующее образование зародышей ВТСП $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ происходит при избытке таллия в системе. В связи с этим загрузку шихты проводили с двукратным превышением содержания оксида тал-

лия. Конструкция разработанного и используемого в данной работе кварцевого реактора содержала емкость для конденсации летучих компонентов, что позволяло осуществлять их утилизацию после проведения синтеза. Спекание предварительно таблетированной в цилиндрические заготовки (при давлении до $3 \cdot 10^9$ Па) шихты проводили в алундовом контейнере при температуре 850 °С в течение 5 ч. Получаемый продукт после измельчения и повторного таблетирования использовали в дальнейших исследованиях.

Твердофазный синтез проводили в реакторе с контролируемой атмосферой в две стадии. Скорость нагрева и охлаждения, температуру процессов синтеза регулировали с точностью $\pm 0,1$ К с помощью прецизионного программируемого регулятора типа РИФ-101. Температурные режимы разложения и твердофазной реакции зависели от химического состава шихты и определялись с помощью дериватографа Q-1500.

Химический состав и морфологию пленок изучали с помощью растрового электронного микроскопа с рентгеновским спектральным микроанализатором типа ICXA-733 и оже-спектрометра JAMP-10S фирмы JEOL. Структуру и фазовый состав материалов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 (излучение $\text{Cu K}\alpha$). Исследования температурной зависимости электрического сопротивления (R) проводили по четырехконтактной

методике на постоянном и переменном ($f \sim 1$ кГц) токе в диапазоне 77–300 К. Контакты получали вжиганием серебра с последующим нанесением индия. Сопротивление контактов составляло меньше 3 мОм. Исследование температурной зависимости поверхностного импеданса (X) проводили в области температур 77–200 К по индуктивной методике.

Изучение структурных и фазовых превращений, протекающих в процессе синтеза керамики, позволило выяснить, что в керамике уже в начале первой стадии (температура ~ 850 °С) происходит первичная рекристаллизация, в результате которой образуются мелкие кристаллы фазы 2212, вкрапленные в матрицу сложного состава. Матрица представляет собой эвтектику из непрореагировавших окислов и продуктов их частичного взаимодействия и характеризуется относительно низкой температурой плавления. К концу первой стадии синтеза образцы содержали 70–80 % об. фазы 2212 (рис. 1, кр. 1).

На второй стадии при повышении температуры до области существования фазы 2223 (880 °С) происходила вторичная рекристаллизация, вероятнее всего по перитектической реакции. При этом фаза 2212 взаимодействует с жидкостью с образованием фазы 2223 (рис. 1, кр. 2). Рекристаллизация сопровождалась разрывом межкристаллических прослоек из несверхпроводящей фазы и срастанием зерен, появлением сравнительно больших кристаллических зерен

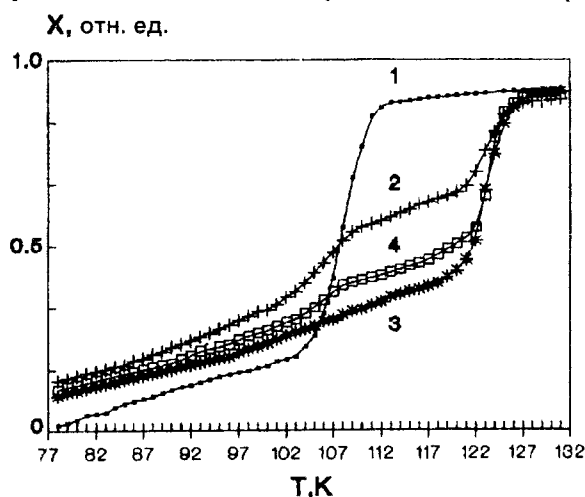


Рис. 1. Иллюстрация динамики фаз $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$ керамики с помощью температурной зависимости поверхностного импеданса (X) в области температур 77–200 К: 1 – синтез фазы 2212 (первая стадия), 2 – взаимодействие фазы 2212 с жидкостью с образованием фазы 2223 (начало второй стадии), 3 – фаза 2223 (конец второй стадии), 4 – термическая деградация материала.

с естественной огранкой. В результате в материале наблюдалась только ВТСП фаза 2223 (рис. 1, кр. 3), количество которой составляло не менее 95 % масс.

Увеличение температуры и длительности высокотемпературного отжига (более 6 ч) способствует рекристаллизации, увеличению конгломератов фазы 2223 и их спаянности, однако на этот процесс накладывается процесс изменения состава кристаллитов за счет испарения Tl_2O_3 , что приводило к термической деградации материала (рис. 1, кр. 4). Экспериментальные данные свидетельствовали, что распад фазы 2223 в результате термической деградации происходит с образованием фазы 2212.

Время вторичной рекристаллизации нам удалось значительно увеличить (примерно вдвое) без процессов деградации материала путем увеличения давления в реакторе. Этому, по-видимому, способствовало уменьшение диффузии Tl_2O_3 из объема образца, что позволило создать условия для формирования керамики с развитой поликристаллической структурой фазы 2223, средний размер зерен которой составлял 20–30 мкм. По данным электрических измерений начало сверхпроводящего перехода наблюдалось при 129 К, сопротивление обращалось в ноль при 118 К (рис. 2).

Таким образом, разработанная технологическая методика является экологически приемлемой, характеризуется возможностью сбора для последующей утилизации летучих компонентов (прежде всего токсичных соединений таллия), позволяет получать поликристаллический материал, содержащий не менее 95 % масс. ВТСП фазы $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$.

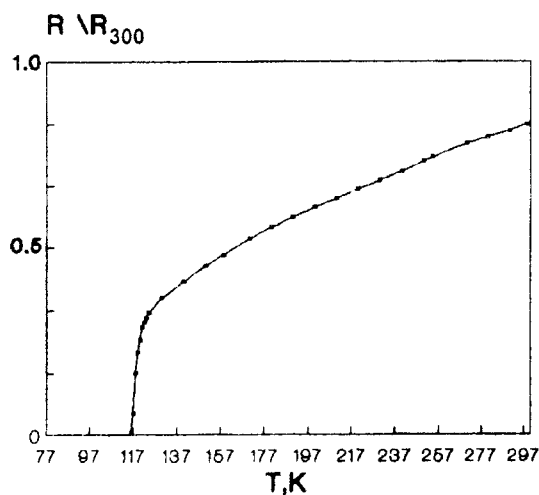


Рис. 2. Зависимость сопротивления (R) для $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$ керамики от температуры.

В настоящее время широкое распространение получили методы изготовления ВТСП пленок путем распыления специально изготовленных мишеней с последующим осаждением распыленного вещества на подложке. В ряде случаев, например в методах магнетронного и лазерного напыления, экспериментаторы предпочитают использование сверхпроводящих керамических мишеней с максимальными значениями плотности и критических параметров. Для получения высокоплотных мишеней керамические ВТСП материалы подвергались обработке в условиях высоких давлений и температур [5]. Например, образцы керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ после обработки обладали следующими характеристиками: $\delta = 0$, плотность $6,3 \text{ г/см}^3$ (близкая к рентгеновской), $T_c = 93 \text{ К}$, $\Delta T_c = 2 \text{ К}$, микротвердость по Виккерсу $H_v = 8,05 \text{ ГПа}$, трещиностойкость $K_{Ic} = 1,7 \text{ МН} \cdot \text{м}^{-3/2}$, модуль Юнга $E = 190 \text{ ГПа}$. Образцы Bi -керамики фазы 2223 характеризовались плотностью $6,1 \text{ г/см}^3$, переход в сверхпроводящее состояние осуществлялся в интервале $114\text{--}101 \text{ К}$, плотность транспортного критического тока составляла $\approx 103 \text{ А/см}^2$, $H_b = 1,55 \text{ ГПа}$, $E = 115 \text{ ГПа}$.

Весьма перспективными для создания пленок и покрытий из ВТСП могут быть безвакуумные химические технологии, в частности, основанные на пиролизе аэрозолей или суспензий [6], содержащих необходимые компоненты материалов. Использование таких методик позволяет наносить ВТСП покрытия на объемные объекты, имеющие большие поверхности сложной конфигурации. Однако процессы, протекающие при формировании покрытий, весьма сложны и не поддаются аналитическому описанию. В [7] нами установлена взаимосвязь между составом растворов нитратов, используемых для нанесения пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ (123) и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (2212) методом пиролиза аэрозолей, и составом получаемых покрытий. Аналогичные исследования проведены нами для получения указанным методом пленочных покрытий из ВТСП $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi - и Tl -содержащие фазы 2223). Исследования многокомпонентных систем проводили с использованием метода симплексных решеток Шеффе, что позволило представить результат в виде эмпирических уравнений.

Диспергирование растворов и транспорт аэрозоля осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора на частоте $2,64 \text{ МГц}$, носителем служили инертные газы и кислород. Суммарная концентрация нитратов в растворах не превышала 22 г/л . В качестве подложек ис-

пользовались монокристаллические пластинки окиси магния, сколотые по плоскости (001). Подложки закреплялись в зоне реактора, позволяющей изменять температуру со скоростью 60 К/с , а также при необходимости стабилизировать ее с точностью $0,1 \text{ К}$. Температура подложек во время пульверизации поддерживалась с точностью 3 К . Все технологические операции при получении покрытий осуществлялись в едином цикле без извлечения из реактора.

Параметры перехода пленок в сверхпроводящее состояние определялись по результатам измерения температурной зависимости мнимой части поверхностного импеданса $\text{Im}Z$ с помощью автодинной методики. Выбор метода исследований обусловлен возможностью бесконтактного проведения измерений. Измерения проводили в диапазоне радиочастот $3\text{--}4 \text{ МГц}$, при этом амплитуда магнитной компоненты поля не превышала $0,1 \text{ Гс}$.

Важным этапом создания ВТСП материала является формирование кристаллической структуры с помощью термической обработки. Было установлено, что обязательным условием формирования покрытий с оптимальными морфологией и электрофизическими параметрами является плавление материала. При этом происходит окончательное разложение нитратов, промежуточных продуктов, гомогенизация их химического состава и синтез соответствующих ВТСП соединений. Однако в расплавленном состоянии покрытия должны находиться минимальное время для ограничения взаимодействия с подложкой и избежания изменения стехиометрии за счет испарения отдельных компонентов. Реально покрытия выдерживались в указанном состоянии $5\text{--}20 \text{ с}$. Разработана схема оптимальной термической обработки пленок состава 123, 2212, 2223 (рис. 3, кр. 2).

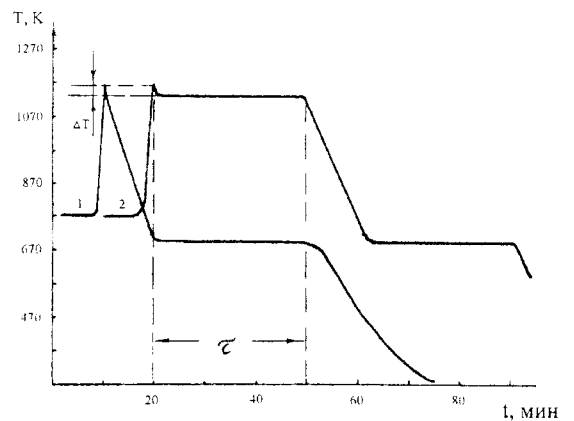


Рис. 3. Схема процесса термической обработки ВТСП покрытий.

Напыление проводили при температуре подложки 450–500 °С. Плавление материала определяли визуально с помощью оптической системы. После плавления проводили термическую обработку при температуре, которая была ниже температуры плавления на 3–5 °С, в процессе которой проходило формирование структуры образца. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при отсутствии высокотемпературного изотермического отжига (рис. 3, кр. 1), кристаллиты не успевают сформироваться. Это отрицательно сказывается на морфологии и физических свойствах покрытий. Пленки Y- и Bi- систем, полученные при оптимальных условиях, содержали соответственно преобладающее количество фаз типа 123, 2212 или 2223. Пленки обладали поликристаллической структурой, однако рефлексы (001) были сильно увеличены по сравнению с порошковыми рентгенограммами. Это свидетельствует о том, что большая часть кристаллитов плоскостью (001) ориентирована параллельно плоскости подложки.

На основе экспериментальных данных рассчитаны изоконцентраты содержания фаз 123, 2212, 2223 (% об.) в пленках в зависимости от состава диспергируемых растворов нитратов. Установлено, что для получения покрытий с соотношением металлических компонентов (для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), равным 1:2:3, и (для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) равным 2:2:1:2 и 2:2:2:3, оптимальными концентрациями по металлам диспергируемых растворов являются следующие составы 1:(4,1–4,3):(10,2–10,9), 2:(2,4–2,5): (1,1–1,3):(2,9–3,2), 2:(2,4–2,5):(2,5–2,6): (4,6–4,7), соответственно. Температура перехода в сверхпроводящее состояние составила 80, 81 и 110 К (рис. 4).

Из-за высокой летучести оксида таллия применение данной методики для получения Ti-содержащих покрытий фазы 2223 не дало положительных результатов. Покрытия представляли собой многофазные системы. Близкие к однофазным покрытия Ti-содержащих ВТСП фаз были получены пульверизацией суспензий. Суспензия готовилась путем смешивания предварительно синтезированного мелкодисперсного поликристаллического порошка, содержащего две сверхпроводящие фазы 2212 и 2223, с 0,1–1%-ным раствором полиметилметакрилата в ацетоне. Затем методом пульверизации наносилась на подложки из MgO, алунда, серебра. Образующийся слой отличался однородностью, постоян-

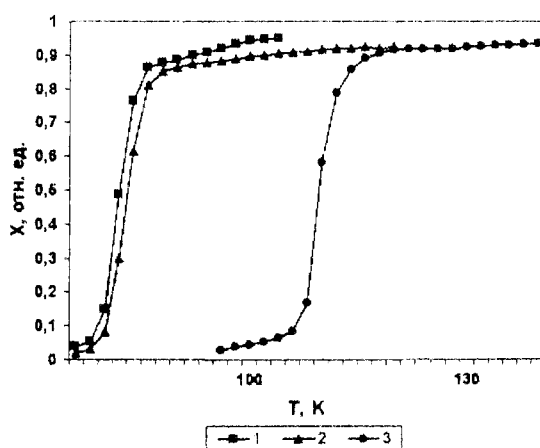


Рис. 4. Зависимость поверхностного импеданса ВТСП покрытий от температуры: 1 – для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 2 – для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$, 3 – для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

вом толщины, а также хорошей адгезией к поверхности подложки. Термическую обработку покрытий проводили в интервале температур 860–880 °С. Режимы термической обработки позволяли целенаправленно получать пленки состава 2212 или 2223. Температура перехода составила 106–109 и 118–121 К соответственно для образцов на подложках MgO (рис. 5).

Отметим, что при реализации метода пульверизации из суспензий потери летучих токсичных компонентов существенно уменьшаются (по сравнению с методом пиролиза), что весьма важно с экологической точки зрения. Однако применения разработанных покрытий имеют ограничения в связи с низкими значениями плотности критического тока.

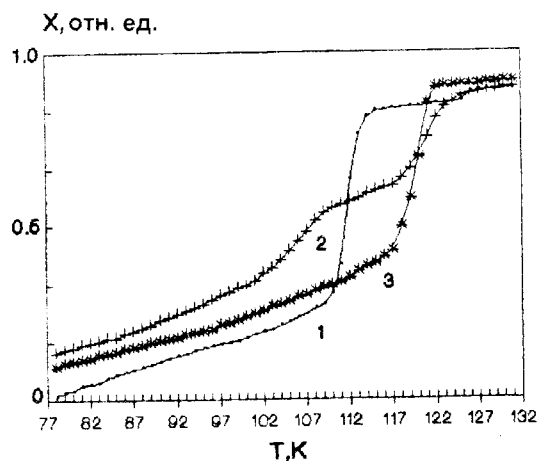


Рис. 5. Зависимость поверхностного импеданса Ti-содержащих ВТСП покрытий от температуры: 1 – фаза 2212, 2 – фазы 2212 и 2223, 3 – фаза 2223.

Литература

1. Алексеев Б. В., Бакунцева М. В., Горбик П. П. и др. Получение и свойства ВТСП керамических материалов в системах Y-Ba-Cu-O и Pb-Bi-Ca-Sr-Cu-O. — Диэлектрики и полупроводники. — 1991. — № 39. — С. 85–91.
2. Галушко Л. В., Горбик П. П., Дякин В. В. и др. Особенности формирования ВТСП рентгено-однофазных поликристаллических материалов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. — СФХТ, 1990. — Т. 3, № 9. — С. 2077–2080.
3. Галушко Л. В., Горбик П. П., Горелов Б. М. и др. А. с. СССР № 4828410/25, 1991.
4. Алексеев Б. В., Галушко Л. В., Горбик П. П. и др. А. с. СССР № 4765850/25, 19.91.
5. Prikhna T. A., Melnikov V. S., Kovylyayev V. V. et al. // J. of the Europ. Ceram. Soc., 1994. — № 14. — P. 221–225.
6. Кауль А. Р. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1989. — 34, № 4. — С. 492–503.
7. Горбик П. П., Дубровин И. В., Дякин В. В. и др. // Докл. АН Украины. — 1992. — № 3. — С. 99–104.

Получено 02.06.98

Оптимізація технології ВТНП кераміки та покриттів

М. В. Абрамов, М. В. Бакунцева, П. П. Горбик, І. В. Дубровін,
І. В. Лагута, Т. О. Прихна, О. О. Чуїко

Розглянуто розроблену екологічно прийнятну технологічну методику отримання Тl-вмісної ВТНП кераміки, що містить 95% мас. фази 2223 та динаміку структурних і фазових перетворень у процесі синтезу. Методами піролізу аерозолів та пульверізації суспензій одержано та досліджено плівкові покриття Bi-2212, Bi-2223, Y-123 та Tl-2212, Tl-2223, відповідно.

Optimization of technology production of HTSC ceramics and films coating

N. V. Abramov, M. V. Bakuntseva, P. P. Gorbic, I. V. Dubrovin,
I. V. Laguta, T. A. Prichna, A. A. Chuiko

The ecologically acceptable technological method of fabrication of Tl-based HTSC ceramics containing 95 wt.% 2223-phase and dynamic of structural and phase transformation in process of synthesis are consider. The films coating Bi-2212, Bi-2223 and Y-123 obtained by method of thermal spraying of aerosol but the thick-films Tl-2212 and Tl-2223 received by method of spraying of suspension are prepared and investigated.