

05

Аномальное поведение серебра в поликристаллическом оксиде магния

© А.Р. Буев

Марийский государственный университет, Йошкар-Ола
E-mail: bar48@yandex.ru

Поступило в Редакцию 13 апреля 2004 г.

Исследуется распределение примеси серебра в объеме поликристаллического оксида магния после спекания при 1690°C . Источником серебра в композите является его оксид. Обнаружена аномальная зависимость остаточного содержания серебра от начальной доли оксида. С увеличением начальной доли остаточное содержание сначала возрастает, а затем падает. Начиная с 35–40% начальной доли серебро почти полностью покидает композит. Перколяционные исследования и термогравиметрия позволили дать вероятное объяснение эффекту. Использование композита с 10%-ой примесью серебра в качестве подложки для толстой пленки из высокотемпературного сверхпроводника Bi 2212 привело к увеличению плотности критического тока на 20%.

Хорошо известно, что адекватной подложкой для толстых пленок из высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) систем Y 123, Bi 2212, Bi 2223 является керамика из оксида магния (см., например, [1]). Данное исследование направлено на создание подложек из поликристаллического оксида магния с легированной серебром, беспористой поверхностью, оптимальной для нанесения на нее толстых пленок (покрытий). При этом в силу общего положительного влияния серебра на эти ВТСП (например, [2,3]) ожидается сохранение стехиометрии в приповерхностном слое, повышение адгезии и улучшение сверхпроводящих свойств покрытия по всей толщине. Непосредственное нанесение серебра на поверхность уже спеченного образца из оксида магния не приводит к успеху. Эксперимент показывает, что у расплавленного серебра (при 961°C) отсутствуют смачивание и адгезия к поликристаллическому оксиду магния. Серебро коалесцирует в крупные капли и почти не удерживается на поверхности подложки.

В данной работе с целью получения легированной поверхности серебра внедряется в объем подложки. Для этого оксид серебра добавляется

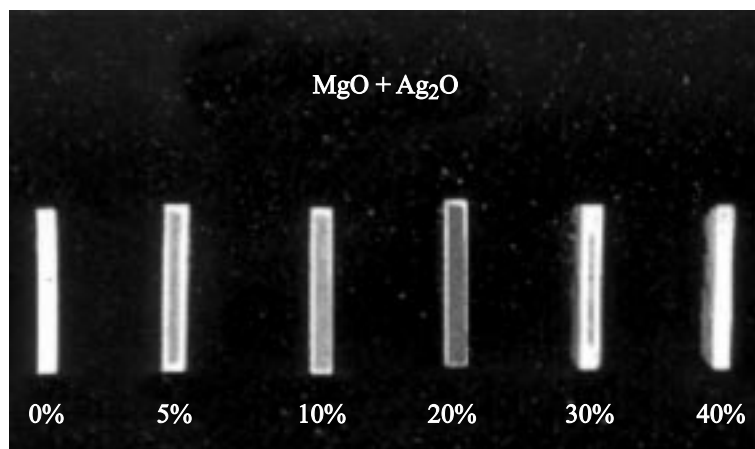


Рис. 1. Поперечные шлифы образцов с разными $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}}$.

в качестве примеси к порошку оксида магния в количестве 5–55 mass.%. Добавляется органическое связующее, шихта гомогенизируется и пресуется в виде таблеток. Спекание образцов производится на воздухе по режиму: нагрев со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{min}$ до 450°C , выдержка — 2 h; нагрев со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{min}$ до 1690°C , выдержка 10 h, охлаждение с выключенной печию.

Распределение серебра по объему композита, хорошо заметное на фотографии поперечных шлифов спеченных образцов (рис. 1), обнаружило следующие особенности.

1. Серебро исчезает из приповерхностного слоя. 2. Серебро концентрируется внутри образца в виде слоя, ширина и контрастность которого зависят от начального содержания оксида серебра ($\delta_{\text{Ag}_2\text{O}}$). При $0 \leq \delta_{\text{Ag}_2\text{O}} \leq 15.20\%$ ширина слоя увеличивается, а при $15.20\% \leq \delta_{\text{Ag}_2\text{O}} \leq 55\%$ — убывает. 3. Начиная с $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}} = 35.40\%$ заметна потеря серебра, которая быстро увеличивается с дальнейшим ростом $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}}$. При $40\% \leq \delta_{\text{Ag}_2\text{O}} \leq 55\%$ серебро в образцах, практически, не обнаруживается. С целью объяснения обнаруженных особенностей были осуществлены следующие исследования.

1. Определение убыли массы серебра. Проводились взвешивания образцов до и после спекания, на основании которых построена

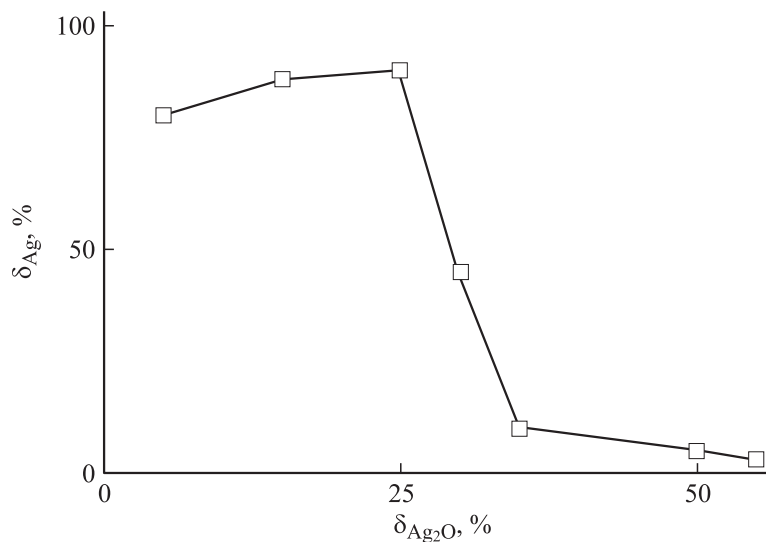


Рис. 2. Зависимость $\delta_{Ag}(\delta_{Ag_2O})$.

экспериментальная кривая $\delta_{Ag}(\delta_{Ag_2O})$ (рис. 2). При построении кривой использовалась формула

$$\delta_{Ag} = (0.067 + 1.007 \cdot \delta_{Ag_2O} + 1.074 \cdot \Delta m/m) / \delta_{Ag_2O}.$$

где $\delta_{Ag} = m'_{Ag}/m_{Ag}$ — остаточное относительное содержание серебра, $\delta_{Ag_2O} = m_{Ag_2O}/m$, $\Delta m = m - m'$, $m'_{Ag}(m_{Ag})$ — масса серебра в образце после (до) спекания, m_{Ag_2O} — масса оксида серебра в образце до спекания, $m(m')$ — начальная масса (масса образца после спекания). Формула выведена с учетом выхода кислорода из оксида серебра и потери массы оксидом магния во время спекания, которая определялась с помощью взвешиваний контрольных образцов из оксида магния с $\delta_{Ag_2O} = 0$ до и после спекания. Из рис. 2 следует, что больше всего серебра, порядка 85–95% от его начальной массы, остается в образцах при $\delta_{Ag_2O} = 15–25\%$. При $\delta_{Ag_2O} = 30–55\%$ масса оставшегося серебра быстро падает от 50–60% и почти до нуля. Найденная зависимость

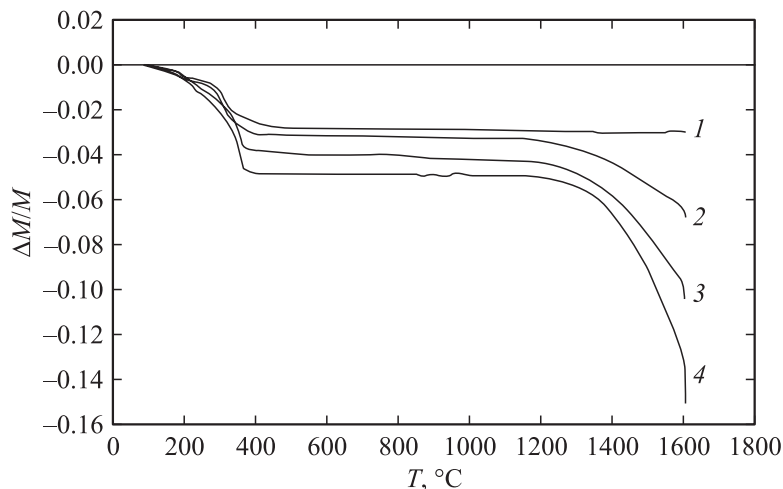


Рис. 3. Термогравиметрия образцов с различными $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}}$: 1 — 0%, 2 — 15%, 3 — 30%, 4 — 40%.

хорошо согласуется с выводами 1–3, сделанными на основании анализа поперечных шлифов образцов.

2. Дифференциально-термический (DTA) анализ и термогравиметрия (TG). В диапазоне температур 50–1600 °C DTA не обнаруживает каких-либо экзо- или эндотермических реакций оксида магния с серебром. Результаты TG для образцов с разными $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}}$ представлены на рис. 3.

3. Измерения сопротивления (R) при разных $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}}$. Образцы с различными $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}}$ отжигались при температуре 965 °C с целью восстановления частиц серебра и их плавления. Из образцов вырезались одинаковые штабики, у которых измерялось сопротивление. Обнаружена следующая зависимость сопротивления R от $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}}$: при $0 \leq \delta_{\text{Ag}_2\text{O}} \leq 30\%$ — $R > 20 \text{ M}\Omega$; при $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}} = 35, 40\%$ — $R \approx 10 \Omega$; при $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}} = 45, 50, 55\%$ — $R \approx 1 \Omega$.

Проведенные исследования позволяют дать следующую трактовку особенностям (п. 1, 3) в распределении серебра. Частицы оксида серебра при нагреве до 1690 °C теряют кислород и превращаются в капли расплавленного серебра. По мере спекания частиц оксида

магния образуется керамическая матрица с порами, часть которых заполнена расплавленным серебром. При $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}} < 35\text{--}40\%$ частицы серебра распределены по объему отдельно и во время спекания при 1690°C испаряются только из приповерхностного слоя. Этим объясняются светлые окантовки на поперечных шлифах образцов (рис. 1). Испарению серебра из глубины образца препятствует приповерхностный слой керамики. Если $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}} = 35\text{--}40\%$ и имеет место перколяция, то расплавленные частицы серебра сливаются в непрерывные нити, имеющие выходы на поверхность (этот вывод подтверждается измерениями сопротивления). Переливаясь вдоль этих нитей, жидкое серебро легко и почти полностью выходит также и из глубины образца. Из рис. 3 следует, что температура $1270\text{--}1280^\circ\text{C}$ начала быстрой потери массы (выхода серебра) одинакова для образцов с разными $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}}$. Вычисление показывает, что скорости потери массы образцами с различными $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}}$ на линейных (начиная от 1400°C) участках кривых рис. 3 пропорциональны $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}}$. Этот факт хорошо согласуется с вышеприведенным объяснением обнаруженного эффекта. Одинаковость температуры начала быстрого выхода серебра из керамической матрицы при различных $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}}$ и сама ее величина заслуживают особого внимания и связаны, очевидно, с вязкостью серебра и начальными размерами частиц оксида серебра и оксида магния, т. е. с капиллярным эффектом. При температуре, меньшей $1270\text{--}1280^\circ\text{C}$, серебро удерживается от быстрого испарения силами поверхностного натяжения.

Проведенные исследования не позволяют однозначно объяснить п. 2 обнаруженных особенностей и соответствующий ему экстремум на кривой (рис. 2) $\delta_{\text{Ag}}(\delta_{\text{Ag}_2\text{O}})$, однако есть основания предполагать, что он также связан с капиллярным эффектом.

Эксперимент показал, что использование порошка чистого серебра вместо его оксида приводит к аналогичным результатам. Ситуация повторилась так же и в случае спекания при той же температуре оксида алюминия с примесью оксида меди.

Проведенные исследования показывают, что получить подложку с легированной серебром поверхностью с помощью введения серебра в объем подложки напрямую не удастся, так как серебро уходит из поверхностного слоя (рис. 1). Сошлифовывание поверхностного слоя с последующим травлением и быстрым (несколько минут) обжигом при 1690°C позволяет получить нужную поверхность. В результате этих операций образцы с $\delta_{\text{Ag}_2\text{O}} = 10\%$ имели бездефектную, однородную

поверхность с порами, заполненными серебром, и с кристаллитами оксида магния размерами 100–150 μm . Покрытие Bi 2212 толщиной 50 μm , нанесенные пастовым методом и спеченное по режиму, близкому к стандартному [1], имело плотность критического тока 2500 А/см², что на 20% больше, чем у контрольных покрытий на подложках без серебра.

Список литературы

- [1] *Buhl D., Land T., Gaucker L.J.* // Supercond. Sci. Technol. 1997. V. 10. P. 32.
- [2] *Сагаадзе В.В., Котов Ю.А., Арбузов В.Л.* и др. // СФХТ. 1991. Т. 4. С. 1964.
- [3] *Ilyushechkin A.Y., Yamashita T., Alarco J.A., Mackinnon I.D.R.* // Supercond. Sci. Technol. 1997. V. 10. P. 330.