

05.4;12

Диффузия цинка в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

© Г.С. Куликов, Р.Ш. Малкович, Е.А. Скорятина, В.П. Усачева

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

В окончательной редакции 17 декабря 2001 г.

В интервале 110–450°C с использованием радиоактивного изотопа ^{65}Zn исследована диффузия цинка в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с пористостью 20–30%. Температурная зависимость коэффициента диффузии описывается соотношением $D = 5 \cdot 10^{-9} \exp(-0.25 \text{ eV/kT}) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Сделан вывод о преимущественной миграции цинка по порам и межкристаллитным прослойкам керамики.

Одним из важных научных и практических аспектов исследования высокотемпературной сверхпроводимости является влияние примесей на свойства сверхпроводящих материалов. Примеси могут, с одной стороны, вводиться в материал с целью улучшения его свойств, а с другой стороны, могут попадать в материал или удаляться из него в процессе термической обработки. В этой связи исследование диффузии примесей в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) представляет несомненный интерес.

Настоящее исследование посвящено диффузии цинка в ВТСП-керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO). Введение цинка позволяет получать ценную информацию о природе сверхпроводимости в этом соединении [1]. Цинк оказывает существенное влияние на параметры и электронную структуру ВТСП-материалов [2]. Он используется также для изготовления тонкопленочных болометров на основе YBCO [3].

Ранее диффузию цинка исследовали Роутборт и др. [4]. Было установлено, что в интервале 798–900°C коэффициент диффузии цинка изменяется от $2.7 \cdot 10^{-12}$ до $3.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

В настоящей работе использовались образцы спеченной керамики YBCO в форме параллелепипеда с размерами $\sim 8 \times 8 \times 1.5 \text{ mm}$ с плотностью $\sim 70\text{--}80\%$ от теоретической (пористость $\sim 20\text{--}30\%$). Тонкий слой цинка ($\sim 1 \mu\text{m}$), меченного радиоактивным изотопом ^{65}Zn , напылялся в вакууме на торец образца. Диффузионный отжиг проводился на воздухе в интервале 110–450°C в течение 3–430 h. После отжига зачищались края образцов, после чего с образцов снимались

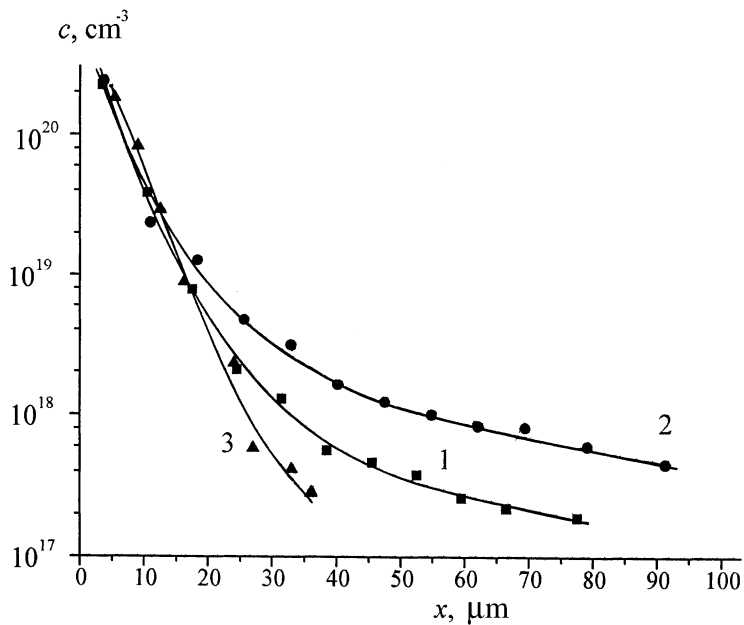


Рис. 1. Концентрационные профили цинка в YBCO: $T = 400^\circ\text{C}$. t : 1 — 3 h, 40 min., 2, 3 — 20 h. Пористость P , %: 1, 2 — 30, 3 — 20.

плоскопараллельные слои толщиной от 3 до $10\ \mu\text{m}$ и измерялась гамма-активность этих слоев.

Особенностью профилей является наличие двух участков — приповерхностного и объемного (рис. 1). Для приповерхностного участка характерны высокие значения концентрации, резко спадающие от $\sim 5 \cdot 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ у поверхности до $\sim 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ на глубине $15\text{--}20\ \mu\text{m}$. Этот участок практически не изменяется с температурой и со временем отжига. Он появляется вследствие того, что цинк при напылении попадает на поверхность открытых пор керамики (как и в случае серебра [5]). Объемный участок профиля, напротив, характеризуется достаточно плавным изменением концентрации. Концентрация на этом участке монотонно увеличивается с температурой, временем отжига, а также с увеличением пористости.

В предположении, что диффузия цинка подчиняется закону Фика и что поверхностная концентрация не зависит от времени, мы определяли коэффициент диффузии цинка путем сопоставления этого участка профиля с кривой erfc , соответствующей решению уравнения Фика для диффузии в полупространство из постоянного источника, $c(0, t) = \text{const}$.

Как следует из полученных результатов (рис. 2), коэффициент диффузии цинка изменяется в исследованном интервале температур от $3.3 \cdot 10^{-12}$ до $1.1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (в образцах с пористостью $\sim 30\%$). Вычисленные из температурной зависимости коэффициента диффузии энергия активации ε и предэкспоненциальный множитель D_0 имеют значения $\varepsilon = 0.25 \text{ eV}$ и $D_0 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ соответственно.

Полученные нами в интервале $110\text{--}450^\circ\text{C}$ значения коэффициента диффузии цинка в керамике YBCO близки к значениям, полученным Роутбортом и др. [4] при существенно более высоких температурах, $798\text{--}900^\circ\text{C}$ (рис. 2). Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, найденные в нашей работе и рассчитанные по данным Роутборта и др., сильно различаются: как следует из данных, приведенных в работе Роутборта и др., $\varepsilon = 2.7 \text{ eV}$ и $D_0 = 11 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, тогда как, согласно результатам настоящего исследования, $\varepsilon = 0.25 \text{ eV}$ и $D_0 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Мы полагаем, что указанные расхождения полностью связаны с существенными различиями между материалами, использованными в нашей работе и в работе Роутборта и др.: в работе Роутборта и других использовалась керамика высокой плотности, $95\text{--}97\%$ от теоретической, в нашей же работе — керамика невысокой плотности, $\sim 70\%$.

Резкие различия в значениях диффузионных параметров, полученных в материалах различной плотности, наблюдаются не только в случае диффузии цинка, но и в случае диффузии ряда других элементов — никеля, меди и серебра. В плотной керамике, $95\text{--}97\%$, коэффициенты диффузии этих элементов не превосходят значений $2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (при 730°C) [7] для никеля, $8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (при 730°C) [7] и $7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (при 950°C) [4] для меди, $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (при 950°C) [8] для серебра. Напротив, в керамике невысокой плотности, $\sim 80\%$, коэффициенты диффузии достигают близких или значительно более высоких значений при существенно более низких температурах: $7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (при 200°C) [9–11] для никеля, $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (при 500°C) [12] для меди, $3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (при 500°C) [5] и даже $\sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (при 450°C) [13] для серебра.

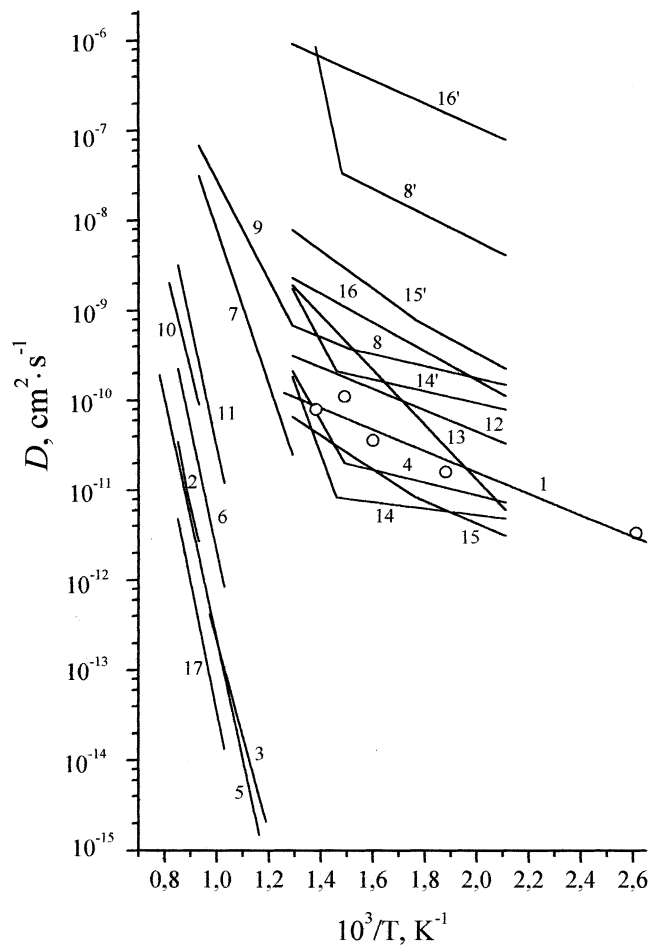


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии примесей в керамике YBCO: 1, 2 — цинк, 3, 4 — никель, 5–7 — медь, 8, 8', 9, 11 — серебро, 12 — индий, 13 — олово, 14, 14' — золото, 15, 15' — сера, 16, 16' — кадмий, 17 — кобальт. 1 — данные настоящего исследования, 2, 17 — [4], 3 — [7], 4, 12, 13 — [9–11], 5 — [4,7], 6, 11 — [6], 7, 9 — [12], 8, 8' — [13], 10 — [8], 14, 14' — [15], 15, 15' — [17–18], 16, 16' — [16]. 8, 14–16 — медленная компонента, 8', 14'–16' — быстрая компонента.

Отметим, что зависимость коэффициента диффузии от плотности керамики $YBCO$ наблюдалась ранее для диффузии серебра [5,6] и кобальта [14]. Ускорение диффузии цинка с ростом пористости керамики $YBCO$ обнаружено и в настоящем исследовании (рис.1, кривые 2 и 3).

От плотности керамики сильно зависят также энергия активации ε и предэкспоненциальный множитель D_0 указанных элементов. В керамике невысокой плотности энергия активации для этих элементов составляет всего лишь несколько десятых eV , а множитель D_0 имеет величину $10^{-6} - 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, тогда как в плотной керамике энергия активации составляет $2.3 - 2.7 \text{ eV}$, а $D_0 > 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. В керамике невысокой плотности заметная скорость диффузии $10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ при невысоких температурах $200 - 400^\circ\text{C}$ наблюдается и для ряда других элементов — олова [9–11], индия [9–11], золота [15], кадмия [16], серы [17,18] (рис. 2). Для этих же элементов в указанном интервале температур характерны и небольшие значения энергии активации ($\varepsilon < 0.6 \text{ eV}$) и множителя $D_0 (D_0 < 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$.

Необходимо отметить, что керамика $YBCO$ является весьма неоднородной системой, в которой присутствуют кристаллиты (зерна), межзеренные прослойки, а также поры. В такой системе наряду с объемными, внутрикристаллитными механизмами диффузии существуют механизмы ускоренной миграции по межзеренным прослойкам и поверхностям пор. Так как механизмам ускоренной миграции соответствуют высокие значения коэффициента диффузии и малые значения энергии активации, то увеличение коэффициента диффузии и уменьшение энергии активации с уменьшением плотности керамики, очевидно, объясняется возрастающей ролью механизмов ускоренной миграции. В этой связи найденные нами значения коэффициента диффузии и энергии активации диффузии цинка в керамике $YBCO$ свидетельствуют о преимущественной миграции цинка по порам и межкристаллитным прослойкам керамики $YBCO$.

Наличие нескольких механизмов диффузии делает неправомерным использование классического уравнения Фика. Тем не менее практически во всех упомянутых выше и других работах, посвященных исследованию диффузии в керамике $YBCO$, использовалось уравнение Фика. При этом определяемый с помощью этого уравнения коэффициент диффузии является усредненной, эффективной величиной. Детальное описание процесса диффузии в керамике $YBCO$ нуждается

в разработке адекватной модели, которая по возможности учитывала бы все особенности диффузии в этой системе. Соответствующая работа в этом направлении проводится нами в настоящее время.

Авторы признательны В.А. Дидику за помощь в оформлении статьи.

Список литературы

- [1] Асадов Ю.Г., Байрамов А.И., Джафаров К.М., Джафаров Т.Д. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. Т. 5. № 9. С. 1732–1735.
- [2] Овчинников С.Г. // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 4. С. 596–600.
- [3] Ogale S.B., Vedaways M., Dendre G.S.T., Kanetkar S.M. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. N 17. P. 2105–2107.
- [4] Routbort J.L., Rothman S.J., Nan Chen, Mundy J.N., Baker J.E. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. N 7. P. 5489–5497.
- [5] Kulikov G.S., Malkoich R.Sh., Skoryatina E.A., Usacheva V.P., Shaplygina T.A. // Ferroelectrics. 1993. V. 144. P. 61–70.
- [6] Callaghan A.H., Barr L.W. Intern. Conf. on Diffusion and Defects in Solids DD-91. Post Deadline Abstracts. P-06. P. 36.
- [7] Gupta D., Shinde S.L., Laibowitz R.B. // High Temperature Superconducting Compounds II, ed. by S.H. Wang, A. Das Gupta, and R.B. Laibowitz. The Minerals, Metals, and Materials Society, Warrendale, PA. 1990. P. 337.
- [8] Nan Chen, Rothman S.J., Routbort J.L. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. N 5. P. 253–2525.
- [9] Горбик П.П., Дякин В.В., Огенко В.М., Чуйко А.А., Андреев В.Н., Горшков В.В., Заитов Ф.А., Шаляпина Г.М. // ДАН УССР. Сер. А. 1990. № 7. С. 51–55.
- [10] Андреев В.Н., Горбик П.П., Дякин В.В., Заитов Ф.А., Огенко В.М., Шаляпина Г.М. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. Ч. 1. № 8. С. 1654–1657.
- [11] Alfeev V.N., Gorbik P.P., Dyakin V.V., Zaitov F.A., Ogenko V.M., Shalyapina G.V. // Solid State Commun. 1991. V. 77. N 1. P. 49–51.
- [12] Гафаров С.Ф., Джафаров Т.Д., Куликов Г.С., Малкович Р.Ш., Скорятина Е.А., Усачева В.П. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 21. С. 66–69.
- [13] Бакунцева М.В., Васильев М.А., Горбик П.П., Дубровин И.В., Дякин В.В., Заитов Ф.А., Кашин Г.Н., Махнюк В.И., Шаляпина Г.М. // Металлофизика. 1993. Т. 15. № 6. С. 61–66.
- [14] Куликов Г.С., Малкович Р.Ш., Скорятина Е.А., Усачева В.П. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 6. С. 72–75.
- [15] Горбик П.П., Дякин В.В., Огенко Д.М., Алфеев В.Н., Заитов Ф.А., Шаляпина Г.М. // ДАН УССР. 1991. № 1. С. 41–43.

- [16] Алексеенко Б.В., Галушко Л.В., Горбик П.П., Горелов Б.М., Дякин В.В., Заитов Ф.А., Огенко Д.М., Шаляпина Г.М. // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*. 1992. Т. 5. № 6. С. 1063–1070.
- [17] Алфеев В.Н., Горбик П.П., Дякин В.В., Заитов Ф.А., Огенко Д.М., Шаляпина Г.М., Чуйко А.А. // *ДАН УССР*. 1991. № 2. С. 38–40.
- [18] Алфеев В.Н., Горбик П.П., Дякин В.В., Заитов Ф.А., Огенко Д.М., Шаляпина Г.М. // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*. 1991. Т. 4. № 7. С. 1320–1323.