

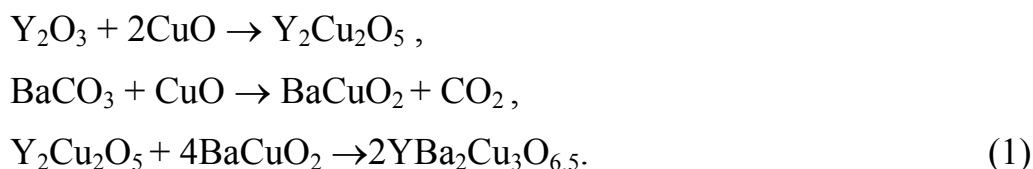
## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

В.В. Приседский, И.В. Мнускина, Е.И. Волкова, С.И. Марчук

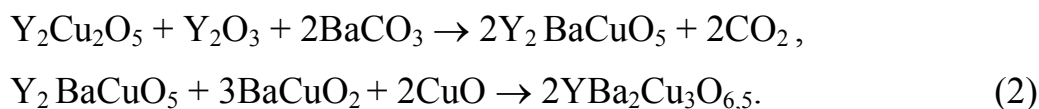
В настоящее время твердофазный синтез керамических материалов для электронной техники обычно требует достаточно длительных обжигов, часто включающих промежуточные измельчения материала или даже целую последовательность стадий, отличающихся, к примеру, температурным режимом [1-4].

Цель нашего сообщения – показать, что детальное понимание механизма развития реакционной зоны позволяет рекомендовать технологические приемы, значительно ускоряющие время синтеза, снижающие его температуру и потому дающие значительную экономию материальных и энергетических ресурсов. Исследование проведено на примере синтеза высокотемпературных оксидных сверхпроводников (ВТСП) на основе купрата бария-иттрия  $YBa_2Cu_3O_x$  (фаза 123), представляющих собой наиболее изученную ВТСП-систему.

Одной из причин длительности синтеза считают существование в этих тройных оксидных системах более устойчивых бинарных и тернарных оксидов, которые и образуются как промежуточные соединения при твердофазном синтезе купратов 123 [2,3]:



В не полностью синтезированных реакционных смесях постоянно обнаруживается «зеленая фаза» 211, что приводит к заключению о большей ее устойчивости по сравнению с целевым продуктом и рассмотрению такой, например, схемы синтеза:



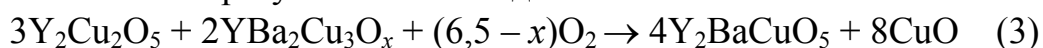
Недавно установлена возможность необычного развития диффузионной реакционной зоны при твердофазном синтезе купратов, приводящая к специфическому нереакционному расслоению зоны [5,6]. Это позволяет по-новому посмотреть на протекание взаимодействий в сложных купратных системах.

Строение и развитие диффузионной реакционной зоны при взаимодействии  $Y_2Cu_2O_5$  с  $BaCuO_2$  по реакции (1) нами изучено в

модельных условиях – на плоской поверхности контакта таблеток реагентов, составлявших диффузионную пару. Изотермические отжиги диффузионных пар, составленных из таблеток  $Y_2Cu_2O_5$  и  $BaCuO_2$ , проводили на воздухе в изотермических условиях при  $900 - 980^\circ C$ . По завершении изотермического отжига таблетки, составлявшие пару, разделяли и раскалывали на несколько фрагментов. Один из них использовали для послойного рентгенофазового анализа (РФА) реакционной зоны (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, отфильтрованное  $Cu K_\alpha$  излучение). Другой фрагмент шлифовали и полировали для получения сечения зоны вдоль направления реакционной диффузии. Этот шлиф использовался для получения микрофотографий слоя в оптическом микроскопе (МБС-9) и изучения методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также локального рентгеноспектрального анализа.

Микроскопические наблюдения обнаруживают диффузионные слои на обеих таблетках пары: более плотный светлый и значительно более толстый на  $Y_2Cu_2O_5$  и менее контрастный, плотный и тонкий – на таблетке  $BaCuO_2$ . Удивление вызывает не только неожиданное направление преимущественного переноса, но и состав диффузионных слоев. Как следует из данных послойного РФА, самый толстый слой на стороне  $Y_2Cu_2O_5$  вообще не содержит ожидаемых продуктов взаимодействия (1). Они находятся в значительно более тонком слое, остающемся на стороне  $BaCuO_2$ , что соответствует и ожидаемому направлению диффузионного переноса в реакции (1). Неясной остается природа слоя на таблетке голубой фазы  $Y_2Cu_2O_5$ .

Результаты локального рентгеноспектрального анализа – концентрационные профили Ba, Y и Cu, снятые при сканировании зоны электронным зондом вдоль направления реакционной диффузии, дают значительно более детальную информацию о строении и составе реакционной зоны. Они показывают, что вся диффузионная реакционная зона состоит из трех областей различного состава. Области I и II толщиной около 100 мкм каждая находятся на стороне  $BaCuO_2$ . Состав слоя I соответствует ожидаемому продукту взаимодействия по реакции (1). Область II соответствует двухфазной смеси  $Y_2BaCuO_5$  и  $CuO$ . Такая смесь может появиться в результате взаимодействия:



Состав области III, преобладающей части диффузионной зоны, не отвечает возможным продуктам взаимодействия в системе  $Y_2Cu_2O_5 - BaCuO_2$  и ее природа требует специального объяснения. Слой III возникает в результате обычной (нереакционной) диффузии наиболее подвижного компонента  $CuO$ , образующегося на границе II – III и распространяющегося в обратном направлении – в сторону  $Y_2Cu_2O_5$ . В результате основная и наиболее плотная часть диффузионной зоны

возникает как результат нереакционного расслоения первоначальной реакционной зоны. Не встречая на границе с  $Y_2Cu_2O_5$  реагента, способного связать его химически, подвижный  $CuO$  диффундирует из зоны в исходный купрат иттрия, заполняя его поры. В результате заполнения пор и образуется наблюдаемый плотный слой III. Диффузия  $CuO$  продолжается и через границу плотного слоя, но здесь его количества еще не хватает для заметного заполнения пор. Вместо реакционной диффузии мы в этом случае имеем дело с обычной диффузией в среде химически невзаимодействующих компонентов, которая приводит к расслоению первично образующейся реакционной зоны. Впервые возможность подобного нереакционного расслоения в небинарных разрезах систем обнаружена в [5,6].

Схема строения и дальнейшего развития образующейся диффузионной зоны представлена на рис.1.

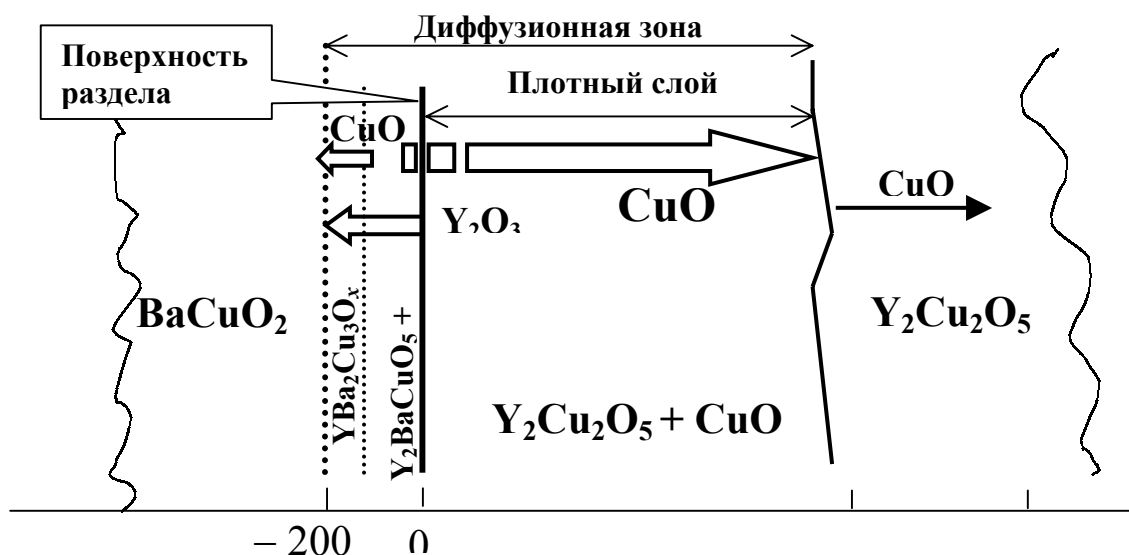
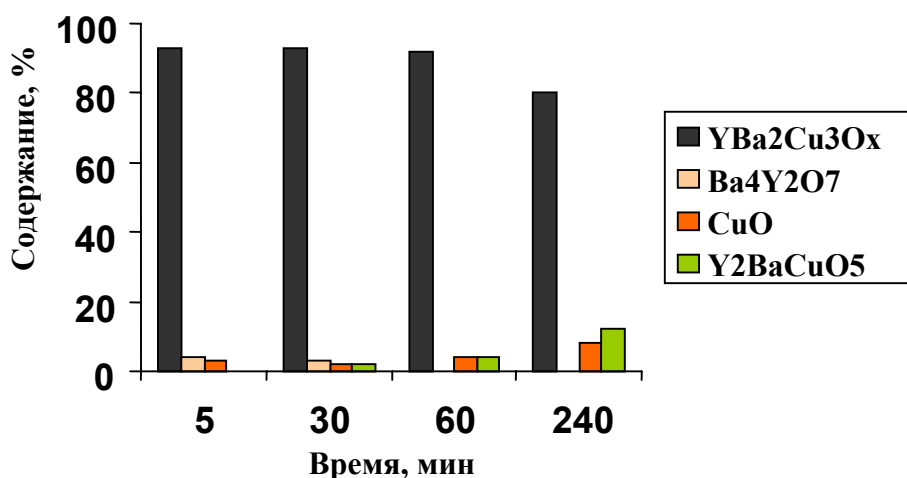


Рис.2. Схема взаимодействий на границе  $Y_2Cu_2O_5$  и  $BaCuO_2$

Из выявленной картины строения диффузионной зоны на начальной стадии взаимодействия вытекает следующая картина его дальнейшего протекания. Диффузионный отток  $CuO$  из зоны, связанный с разложением уже образовавшегося слоя целевого продукта – фазы 123, продолжается до полного заполнения межкристаллитного пространства по всему объему  $Y_2Cu_2O_5$ . Только после этого снова начинается рост слоя купрата  $YBa_2Cu_3O_x$ , продолжающийся до исчерпания зеленой фазы по реакции (2). Такой «возвратный» характер протекания реакции значительно замедляет время окончательного синтеза и обусловлен не относительной термодинамической устойчивостью промежуточных фаз, а обсуждаемым расслоением реакционной зоны, возможным в небинарном разрезе многокомпонентной системы.

Установленный механизм развития реакционной зоны позволяет указать пути существенного ускорения синтеза сверхпроводникового купрата. Они предполагают, например, специальный подбор прекурсоров для заключительной стадии твердофазного синтеза, при котором исключалось бы нереакционное расслоение зоны. Для этого составы реагентов в заключительной стадии синтеза должны находиться на истинно бинарном сечении реакционной системы. Учитывая фазовые соотношения в системе  $\text{BaO} - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$  [7,8], предложено в качестве такого прекурсора использовать предварительно синтезированный бинарный оксид  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$  [9]. Его выбор представляется оптимальным и с точки зрения стехиометрии, чтобы связать более медленные компоненты  $\text{BaO}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в необходимом молярном соотношении.

Синтез прекурсора  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$  проводили по керамической технологии из  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  путем обжига при  $950^\circ\text{C}$  3 ч и  $1120^\circ\text{C}$  4 ч. Затем прекурсор  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$  смешивали с  $\text{CuO}$  в стехиометрическом молярном соотношении 1:6, прессовали брикеты диаметром 15 и толщиной 4–5 мм, помещали их в нагретую печь и извлекали после заданного времени выдержки. Как видно, уже при 5 мин (!) обжига при  $880^\circ\text{C}$  образуется практически однофазный сверхпроводник  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , который после обычного для иттриевых ВТСП окисления при  $T \approx 400^\circ\text{C}$  проявляет



сверхпроводимость с  $T_c \geq 90$  К.

Рис.2. Фазовый состав продуктов термической обработки при  $880^\circ\text{C}$  шихты с прекурсором

Увеличение времени обжига при  $880^\circ\text{C}$  приводит к возрастанию содержания примесей в реакционной смеси. Это также связано, видимо, с нереакционным расслоением при взаимодействии  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  с такими фазами как  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , которые могут появиться в шихте как локальные неоднородности [5].

При неудовлетворительном синтезе прекурсора (неполной однофазности синтезированного  $Y_2Ba_4O_7$ ) в шихте возможно значительное содержание купрата бария, которое медленно уменьшается с увеличением времени синтеза.

Таким образом, для использования преимуществ ускоренного синтеза требуются достаточно прецизионное технологическое оборудование, строгое выполнение оптимального режима и качественное сырье.

С другой стороны, полученный результат позволяет в полной мере оценить, насколько сильное влияние может оказать изучаемое расслоение реакционной диффузионной зоны на протекание твердофазного синтеза в многокомпонентной системе.

### Литература

1. Можаяев А.П., Першин В.И., Шабатин В.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1989. – **34**, №4. – С.504-508.
2. Кругляшов А.Л., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Кинетика и механизм твердофазного синтеза  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  // Ж.неорганической химии. – 1995. – **40**, №9. – С.1413-1418.
3. Фотиев А.А., Васильев В.Г., Слободин Б.В. Сравнительный анализ керамических методов синтеза  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  // Ж.неорганической химии. – 1996. – **41**, №8. – С.1237-1242.
4. Ли С.Р., Олейников Н.Н., Гудилин Е.А. Проблемы и перспективы развития методов получения ВТСП материалов из расплавов // Неорганические материалы. – 1993. – **29**, № 1. – С.3-17.
5. Приседский В.В., Мнускина И.В. Расслоение диффузионной реакционной зоны при взаимодействии сложных купратов // Доклады РАН. – 2002. – **385**, №4. – С.509-512.
6. Приседский В.В., Мнускина И.В. Строение и развитие реакционной зоны при взаимодействии  $YBa_2Cu_3O_x$  и  $Y_2Cu_2O_5$  // Ж.неорганической химии. – 2003. – **48**, №3. – С.357-362.

Поступила в редакцию 11 января 2004 года