

Анизотропия и масштабный эффект в микротвердости кристаллов сверхпроводящих фаз на основе висмута

© В.Н. Осипов, В.Н. Гурин, Л.И. Деркаченко, И.Н. Зимкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 12 июля 1999 г.
В окончательной редакции 18 октября 1999 г.)

Проведены исследования микротвердости на плоскости (001) ограниченных кристаллов фаз $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2201) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) с использованием индентора Кнупа. Выявлены особенности влияния на микротвердость ориентации индентора относительно граней кристалла, наличия свинца в структуре и величины нагрузки на индентор (масштабный эффект). Обнаружено, что наибольшую зависимость величины микротвердости от перечисленных выше факторов испытывают кристаллы фазы 2212.

Исследованию физико-механических свойств кристаллов высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе висмута посвящено намного меньше работ, чем исследованию их свойств, связанных со сверхпроводимостью. Прочностные характеристики могут быть полезны при изучении физико-механических свойств сложных изделий — проводников из композиции $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}/\text{Ag}$ (2223/Ag) или устройств на основе кристаллов ВТСП. С другой стороны, величина этих характеристик может коррелировать с состоянием структуры [1].

Распространенным методом исследования физико-механических свойств является метод микротвердости. Он особенно актуален в случае объектов небольших размеров (какими являются кристаллы ВТСП), когда другим способом получить прочностные характеристики затруднительно. Микротвердость ВТСП материалов в основном исследовали на иттриевых и висмутовых сверхпроводниках с использованием пирамиды Виккерса [2–6].

При измерении микротвердости в области малых нагрузок наблюдается масштабный эффект — зависимость величины микротвердости от нагрузки. Одной из причин масштабного эффекта является упругая релаксация материала (упругое восстановление отпечатка), поскольку для подсчета твердости обычно используют величину диагонали отпечатка индентора после снятия нагрузки. С другой стороны, на величину микротвердости при малых нагрузках может влиять упрочнение материала в результате пластической деформации под индентором.

В настоящей работе микротвердость H_K , полярная анизотропия микротвердости P_K (анизотропия I рода) и масштабный эффект исследованы на плоскости (001) ограниченных (идиоморфных) кристаллов сверхпроводящих фаз на основе висмута $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2201) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) (система *BSCCO*) с использованием пирамиды Кнупа, так как в этом случае микротвердость наиболее чувствительна к анизотропии физико-механических свойств структуры кристалла [7,8]. Ранее была исследована анизотропия микротвердости на кристаллах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [9].

1. Методика эксперимента

Для получения кристаллов фаз ВТСП системы *BSCCO* был использован метод синтеза из раствора в расплаве KCl с использованием предварительно сформированных соединений (прекурсоров) и режима изотермической выдержки [10]. При получении кристаллов 2201 в качестве второго прекурсора был использован CuO .

Фазовый состав продуктов синтеза и параметры кристаллических решеток сверхпроводящих фаз определены по результатам анализа рентгенограмм, полученных с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 ($\text{FeK}_\alpha = 1.937 \text{ \AA}$) стандартным методом [11].

Исследование микротвердости отобранных с помощью оптического микроскопа кристаллов проводили на приборе ПМТ-3, измеряя длинную диагональ отпечатка пирамиды Кнупа [12], имеющего вид ромба, вытянутого вдоль одной из диагоналей. Максимальная нагрузка на индентор составляла $\cong 0.03N(3g)$, что обусловлено низкой микротвердостью и малыми размерами кристаллов сверхпроводящих фаз, минимальная — $0.01N(1g)$. Время подведения индентора к поверхности составляло 15 s, время выдержки под нагрузкой — 10 s. Отпечатки производили таким образом, чтобы длинная диагональ располагалась на плоскости (001) кристалла под углом 0, 45 и 90° по отношению к граням {100} кристаллов фаз 2201 и 2212.

2. Результаты и обсуждение

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что при замене части висмута свинцом происходит сближение величин параметров a и b кристаллической решетки сверхпроводников фаз 2201 и 2212. Это связано, по видимому, с понижением уровня искаженности кристаллической решетки фаз ВТСП. Такое предположение подтверждается и исследованиями структуры фаз ВТСП на основе висмута, проведенными с помощью микроскопа высокого разрешения [13,14]. Было обнаружено, что при частичной замене висмута свинцом происходит падение интенсивности наблюдаемой в кристаллической

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки сверхпроводящих фаз системы *BSCCO* в зависимости от состава и наличия свинца в структуре

Фаза	Наличие Pb	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
2201	–	5.396	5.434	24.64
	+	5.372	5.383	24.52
2212	–	5.390	5.403	30.84
	+	5.377	5.384	30.75

решетке этого семейства ВТСП модуляции межатомных расстояний вплоть до полного ее отсутствия.

Результаты измерений микротвердости приведены в табл. 2. Согласно этим результатам, в системе *BSCCO* на величину H_K кристаллов влияют фазовый состав и частичная замена висмута свинцом. При нагрузке, равной 0.03N, величина микротвердости для кристаллов фазы 2212 близка к значениям, полученным в работах [2,7] при больших нагрузках на индентор. Наибольшее изменение H_K при добавлении свинца происходит в кристаллах фазы 2212, что, по-видимому, связано с существенным влиянием замещения на увеличение энергии активации движения дислокаций, несмотря на снижение искаженности структуры. В работе [15] наблюдали краевые и винтовые дислокации, а также объединения таких дислокаций в структуре фазы 2212 системы *BSCCO*. В качестве плоскостей скольжения в [15] рассматривали как двойные плоскости атомов висмута, так и плоскости между Са- и СиО-слоями.

Представленные в табл. 2 данные указывают на существование полярной анизотропии микротвердости кристаллов, особенно значительной для кристаллов фазы 2212. Введение свинца в структуру фазы 2212

приводит к изменению ориентации индентора, при которой значения микротвердости H_K минимальны, в то время как направление H_K^{\min} при введении свинца в структуру фазы 2201 остается неизменным. Это связано, по-видимому, с изменением направления скольжения и схемы взаимодействия дислокаций при деформации структуры 2212. Частичная замена висмута на свинец меняет не только величину H_K , но и коэффициент полярной анизотропии $P_K = H_K^{\max}/H_K^{\min}$ [16]. Для фазы 2212 без Pb $P_K = 1.5$, с Pb $P_K = 1.4$; для фазы 2201 без Pb $P_K = 1.1$, с Pb $P_K \cong 1.0$. Изменение P_K связано с более интенсивным возрастанием величины микротвердости для направлений с минимальными значениями H_K , что приводит, таким образом, к уменьшению степени анизотропии.

В области малых нагрузок микротвердость кристаллов *BSCCO* растет при уменьшении приложенной нагрузки на индентор, что связывают с влиянием масштабного эффекта [8,17]. Масштабный эффект можно условно разделить на влияние упругого восстановления приповерхностных областей (уменьшение размеров отпечатка после снятия нагрузки) и влияние наклепа в пластически деформированном объеме под отпечатком на изменение микротвердости [17–19].

Экспериментально было установлено, что для различных веществ (поликристаллов, керамики, кристаллов), нагрузка на индентор P уравнивается сопротивлением материала, которое можно представить в следующем виде [17,20,21]:

$$P = R_1 h + R_2 h^2 \quad (1)$$

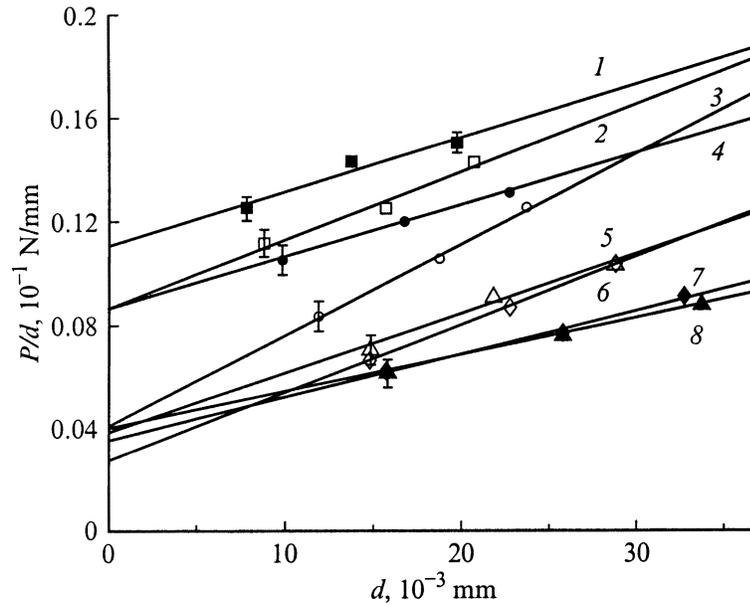
(h — глубина отпечатка; R_1, R_2 — коэффициенты пропорциональности).

Таблица 2. Микротвердость H_K (GPa) кристаллов фаз 2201 и 2212 в зависимости от угла ориентации φ индентора относительно направления [100]

Фаза	Нагрузка (N)	Микротвердость кристаллов без Pb			Микротвердость кристаллов с Pb	
		0°	45°	90°	0°(90°)	45°
2201	0.03	0.42 ± 0.03	0.36 ± 0.02	0.39 ± 0.03	0.53 ± 0.03	0.50 ± 0.04
	0.02	0.41 ± 0.04	0.40 ± 0.03	–	0.59 ± 0.05	0.56 ± 0.04
	0.01	0.59 ± 0.06	0.59 ± 0.05	–	0.73 ± 0.06	0.67 ± 0.05
2212	0.03	0.96 ± 0.07	0.91 ± 0.08	0.66 ± 0.04	1.12 ± 0.05	0.86 ± 0.05
	0.02	1.28 ± 0.07	–	0.77 ± 0.06	1.40 ± 0.09	1.16 ± 0.08
	0.01	1.88 ± 0.09	–	0.84 ± 0.08	2.57 ± 0.08	1.62 ± 0.08

Таблица 3. Коэффициенты C_1 и C_2 для различного угла ориентации φ индентора относительно направления [100]

Фаза	2201				2212			
	–	–	+	+	–	–	+	+
Наличие Pb								
φ (°)	0	45	0(90)	45	0	90	0(90)	45
C_1 (N/mm)	0.036	0.040	0.029	0.040	0.087	0.040	0.110	0.089
$C_2 \times 10^4$ (N/mm ²)	16.8	14.3	25.3	22.2	25.8	35.3	19.4	19.2



Зависимость P/d от d кристаллов фаз 2212 и 2201 (кривые 1–4 и 5–8 соответственно) для различных ориентаций диагонали отпечатка индентора относительно направления [100]: 1, 6 — с Pb, параллельно [100]; 2, 7 — без Pb, параллельно [100]; 3 — без Pb, под углом 90° к [100]; 4, 5 — с Pb, под углом 45° к [100]; 8 — без Pb, под углом 45° к [100].

Предполагается, что первый член правой части уравнения (1) характеризует вклад деформируемой поверхности, а второй — вклад деформированного объема в сопротивление материала при внедрении индентора. Уравнение (1) можно представить в виде

$$P = C_1 d + C_2 d^2, \quad (2)$$

$$P/d = C_1 + C_2 d \quad (3)$$

(C_1, C_2 — новые константы, d — величина длинной диагонали отпечатка).

На рисунке представлены зависимости P/d от d для кристаллов сверхпроводящих фаз системы $BSCCO$ с частичной заменой висмута на свинец и без свинца. Коэффициенты C_1 и C_2 для различных кристаллов представлены в табл. 3. Поскольку, согласно [17,18,21], упругое восстановление связано с C_1 , а упрочнение объема материала под индентором — с C_2 , эти коэффициенты позволяют оценить изменение вклада упругого восстановления и упрочнения в масштабный эффект.

Согласно данным табл. 3, коэффициенты C_1 и C_2 наиболее значительно различаются (в зависимости от направления большой диагонали отпечатка пирамиды Кнупа) для фазы 2212 без Pb, что указывает на сильную анизотропию упругого восстановления и пластических свойств кристаллической решетки этой фазы. С другой стороны, близость значений C_1 и C_2 для различной ориентации в фазе 2201 свидетельствует о подобии величины масштабного эффекта в структуре этой фазы ВТСП.

Как следует из рисунка (кривые 5–8 и табл. 3), в структуре 2201 изменение масштабного эффекта связано с изменением степени упрочнения материала под

индентором. Наиболее сильное влияние на изменение масштабного эффекта оказывает допирование свинцом структуры состава 2212, увеличивая коэффициент C_1 в 1.5 или 2.5 раза в зависимости от ориентации индентора (кривые 1–4 и табл. 3). Рост C_1 приводит к изменению масштабного эффекта и, кроме того, к снижению пластичности структуры фазы 2212 при появлении в структуре Pb [8]. Вместе с тем разница в величинах коэффициентов как C_1 , так и C_2 для различной ориентации уменьшается, что косвенно подтверждает снижение анизотропии в этой структуре при частичной замене Bi на Pb.

Таким образом, величины микротвердости H_K и полярной анизотропии микротвердости P_K кристаллов различны для структуры состава 2201 и 2212. Максимальные величины H_K и P_K обнаружены в кристаллах фазы 2212. При снижении нагрузки на индентор наблюдается рост величины микротвердости по Кнупу кристаллов ВТСП системы $BSCCO$ (масштабный эффект). Изменение ориентации индентора Кнупа приводит к изменению масштабного эффекта для кристаллов структуры 2212 (анизотропия масштабного эффекта). Данные, отражающие влияние ориентации индентора на величину масштабного эффекта, косвенно подтверждают наличие полярной анизотропии как упругости, так и пластичности структуры кристаллов ВТСП на основе висмута.

Частичная замена висмута свинцом в структуре сверхпроводящих фаз системы $BSCCO$ приводит к изменению H_K и P_K кристаллов фаз 2212 и 2201.

Наблюдаемая сильная анизотропия микротвердости кристаллов фазы 2212 уменьшается при введении свинца в структуру, что объясняется снижением искаженности

решетки этой фазы. Изменение масштабного эффекта в кристаллах фазы 2212 при частичной замене висмута свинцом связано как с изменением величины упругого восстановления отпечатка, так и с изменением степени упрочнения структуры под индентором.

Список литературы

- [1] V.I. Smirnov, T.S. Orlova, V.V. Shpeizman. *Journal Mech. Behav. Mater.* **5**, 3, 325 (1994).
- [2] Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **32**, 10, 3165 (1990).
- [3] И.Ф. Кононюк, Л.В. Махнач, С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко. III Всесоюзное совещание по высокотемпературной сверхпроводимости (тез. докл.) **3**, 75. Харьков (1991).
- [4] С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, И.А. Ляшенко, И.Т. Остапенко. III Всесоюзное совещание по высокотемпературной сверхпроводимости (тез. докл.) **3**, 76. Харьков (1991).
- [5] В.С. Бобров, Г.А. Емельченко, А.Н. Изотов, Ю.Л. Иунин, В.И. Кулаков, Н.С. Сидоров, Б.Я. Фарбер, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко. III Всесоюзное совещание по высокотемпературной сверхпроводимости (тез. докл.) **3**, 9. Харьков (1991).
- [6] Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Б.Я. Фарбер, Н.С. Сидоров, В.И. Кулаков, Ю.Л. Иунин, А.Н. Изотов, Г.А. Емельченко, В.С. Бобров. III Всесоюзное совещание по высокотемпературной сверхпроводимости (тез. докл.) **11**, 11. Харьков (1991).
- [7] T.V. Tang, S.C. Fung. *Solid State Commun.* **87**, 4, 325 (1993).
- [8] Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац. *Физика процессов микроиндентирования*. Штеница, Кишинев (1986). 293 с.
- [9] V.N. Osipov, L.I. Derkachenko, Yu.G. Nosov, V.N. Gurin, W. Jung, R. Muller. *Solid State Commun.* **97**, 5, 377 (1996).
- [10] В.Н. Осипов, И.Н. Зимкин, В.Н. Гурин, Ю.Г. Носов. *ФТТ* **39**, 2, 219 (1997).
- [11] Н.Н. Качанов, Л.И. Миркин. *Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов)*. Гос. научно-технич. изд-во машиностроит. лит-ры, М. (1960). С. 34.
- [12] Б.В. Мотт. *Испытания на твердость микровдавливанием*. Металлургиздат, М. (1960). С. 134.
- [13] С.Н. Chen, D.J. Werder, G.P. Espinosa, A.S. Cooper. *Phys. Rev.* **B39**, 7, 4686 (1989).
- [14] Y.P. Lin, J. Barbier, J.E. Greedan, Z. Wang, M.J.G. Lee, B.W. Statt. *Physica* **C158**, 1/2, 241 (1989).
- [15] Z. Li, H. Shen, Y. Qin, J. Jiang, Du. *Phil. Mag. Lett.* **60**, 4, 123 (1989).
- [16] *Методы исследования минералов / Под ред. А.И. Гинзбург*. Недра (1985). С. 97.
- [17] F. Frohlich, P. Graw, W. Grellmann. *Phys. Stat. Sol. (a)* **42**, 1, 79 (1977).
- [18] E.O. Bernhard. *Z. Metallk.* **33**, 3, 135 (1941).
- [19] С.И. Бульчев. *ЖТФ* **69**, 7, 42 (1999).
- [20] K. Hirao, M. Tomozawa. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 7, 497 (1987).
- [21] C. Veerender, V.R. Dumke, M. Nagabhooshanam. *Phys. Stat. Sol. (a)* **144**, 2, 299 (1994).