

01:05
©1994 г.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ВИСМУТОВЫХ КЕРАМИК МЕТОДАМИ ТУННЕЛЬНОЙ И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

*Е.В.Благов,¹ Ю.Н.Моисеев,² В.М.Мостепаненко, А.Ю.Мусатенко,¹
В.И.Панов,² С.В.Савинов,² И.Ю.Соколов*

Рассчитано ван-дер-ваальсово и обменное взаимодействие при сканировании острия атомно-силового микроскопа над ступенчатой поверхностью, моделирующего стык кристаллитов висмутовой керамики. Изложена технология изготовления образцов композита висмутовой системы для высокотемпературной сверхпроводимости. Эти образцы исследованы на сканирующем туннельном и атомно-силовом микроскопах. Сравнение экспериментальных данных с результатами расчета позволило установить, что в результате дополнительного длительного отжига происходят упорядочение ориентации кристаллитов, уменьшение разброса их относительных высот и сужение межкристаллитных расстояний.

Введение

Висмутовые керамики активно изучаются в последние годы в связи с их высокотемпературными сверхпроводящими (ВТСП) свойствами. Механизм, ответственный за сверхпроводимость в таких материалах, еще не выяснен. Установлено, однако, что сверхпроводящие свойства образца, состоящего из одного монокристалла, вообще говоря, существенно ухудшаются для поликристаллитных образцов, технология изготовления которых проще. В то же время технически наиболее интересная проблема керамических ВТСП проводов может быть решена на основе создания специальных типов поликристаллитных керамик с продольным расположением монокристаллитов. Поэтому теоретико-экспериментальное исследование зависимости расположения и размеров монокристаллитов поликристаллической керамики от технологии ее изготовления является исключительно важным.

Предварительные исследования поверхности ВТСП керамик [1] показали, что объемная кристаллическая структура хорошо отражается на поверхности керамики и может изучаться с помощью туннельной

¹ Исследовательско-внедренческое предприятие "Модус".

² Московский университет им.М.В.Ломоносова.

(СТМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии. В работах [2,3] методом АСМ определены параметры межкристаллитных границ сверхпроводящей висмутовой керамики.

В настоящей работе проведено исследование образцов висмутовых керамик методами СТМ и АСМ в зависимости от технологии их изготовления. В разделе 1 разработаны метод расчета поверхностей постоянной силы при сканировании острия АСМ над ступенчатой поверхностью с учетом сил притяжения и отталкивания. В разделе 2 кратко описана технология получения ВТСП композита висмутовой системы. Раздел 3 содержит результаты исследования керамической поверхности этого композита методами СТМ и АСМ до и после дополнительного длительного отжига. В разделе 4 путем сравнения экспериментальных АСМ изображений раздела 3 с результатами раздела 1 проводится диагностика геометрических характеристик кристаллитов и межкристаллитных промежутков до и после отжига. Показано, что отжиг приводит к упорядочению ориентации кристаллитов, уменьшению разброса их относительных высот и сужению межкристаллитных расстояний.

1. Расчет поверхностей постоянной силы при сканировании над ступенчатой поверхностью

В данном разделе рассчитывается сила взаимодействия между острием АСМ и областью вблизи стыка двух кристаллитов. Как показано ниже, сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными позволяет получить информацию о конфигурации стыка, диэлектрических свойствах приповерхностного слоя и о глубине его залегания.

Рассчитаем поверхности постоянной силы в области стыка кристаллитов различной конфигурации. Здесь используются характерные геометрические параметры ВТСП керамик, которые часто наблюдались в эксперименте. Характерный размер кристаллитов ~ 1 мкм, тогда как размер переходной области ~ 100 Å. Это позволяет моделировать стык двух кристаллитов щелью, заполненной материалом с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 и расположенной между двумя полубесконечными параллелепипедами из материала с диэлектрической проницаемостью ϵ_0 (высоты поверхностей кристаллитов над заполненной щелью обозначены H_1 и H_2).

Острие АСМ моделируется параболом вращения с радиусом кривизны R , находящимся на расстоянии d от поверхности первого кристаллита (рис. 1). Диэлектрическая проницаемость материала острия задана и имеет величину ϵ_1 .

Полная сила взаимодействия между острием АСМ и поверхностью складывается из обменных сил отталкивания $F_{отт} > 0$ и ван-дер-ваальсовых сил притяжения $F_{пр} < 0$

$$F = F_{отт} - |F_{пр}|. \quad (1)$$

Расчет сил отталкивания упрощается тем обстоятельством, что обменная сила весьма быстро спадает с расстоянием $\sim e^{-r/\tau_0}$, где τ — расстояние между атомами, $\tau_0 = 1-2$ Å. Поэтому вклад в силу отталкивания вносят практически только ближайшие атомы, расположенные на расстояниях ≤ 2 Å. На указанных расстояниях потенциал сил

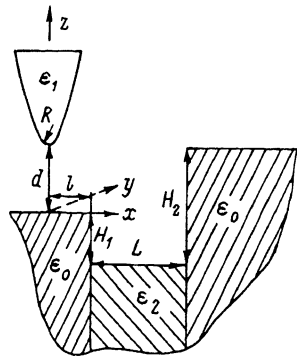


Рис. 1. Конфигурация стыка двух кристаллитов и острие АСМ.

отталкивания хорошо аппроксимируется выражением $V(r) \sim r^{-12}$ [2,3]. Следовательно, полагая, что на окончании острья находятся N атомов, получим для силы отталкивания острья от плоской поверхности

$$F_{\text{отт}} = \frac{\alpha N}{h^{13}}, \quad (2)$$

где α — константа межатомного обменного взаимодействия, h — расстояние от острья до поверхности монокристалла.

В случае поликристаллических керамик эта формула, очевидно, применима только тогда, когда острие находится над поверхностью одного из кристаллитов. При этом $h = d$, если оно находится над левым кристаллитом (рис. 1) и $h = d - H_2 + H_1$ — над правым. Если же острие находится между монокристаллами, то возможен случай, когда основной вклад в силу отталкивания вносит не взаимодействие с кончиком острья, а отталкивание от его боковой поверхности.

Исходя из предположения, что количество атомов N , непосредственно взаимодействующих друг с другом, приблизительно одинаково вблизи конца острья и в области боковых касаний острием кристаллитов (это условие введено для удобства вычислений и не сказывается существенно на конечном результате), можно записать следующее выражение для силы отталкивания острья в области между кристаллитами:

$$F_{\text{отт}} = \frac{\alpha N}{\Delta_1^{13}} + \frac{\alpha N}{\Delta_2^{13}} + \frac{\bar{\alpha} N}{(d + H_1)^{13}}, \quad (3)$$

где α — константа обменного взаимодействия между острием АСМ и веществом межкристаллитной фазы, $\Delta_{1,2}$ — расстояния от острья до краев кристаллитов.

Несложные тригонометрические расчеты дают

$$x_i = R \left\{ \left(\frac{L}{R} + \left[\frac{8}{27} \left(1 - \frac{\Delta z_i}{R} \right)^3 + \frac{L^2}{R^2} \right]^{1/2} \right)^{1/3} + \right. \\ \left. + \left(\frac{L}{R} - \left[\frac{8}{27} \left(1 - \frac{\Delta z_i}{R} \right)^3 + \frac{L^2}{R^2} \right]^{1/2} \right)^{1/3} \right\},$$

$$i = 1, 2, \quad \Delta_i = |L - x_i| \sqrt{1 + R^2/x_i^2}. \quad (4)$$

Для вычисления силы притяжения, действующей между острием и образом (рис. 1), воспользуемся методом аддитивного суммирования потенциалов с последующей перенормировкой полученной константы [4,5], учитывающей поправки на неаддитивность ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Проведем сначала аддитивный расчет. С учетом аддитивности искомого потенциала (силу) удобно находить следующим образом:

$$F_{\text{пр}} = F_1 - F_2 + F_3 + F_4, \quad (5)$$

где F_1 — сила между острием и плоским однородным монокристаллом; F_2 — сила, действующая между острием АСМ и щелью, доверху заполненной тем материалом, из которого состоит кристаллит; F_3 — сила между острием АСМ и щелью, не полностью заполненной (до верха остается H_1) материалом щели (ε_2); F_4 — сила притяжения острия к ступеньке высотой $H_2 - H_1$.

Первое слагаемое в этой сумме известно [5,6]

$$F_1(d) = -H_{01} R/6d^2, \quad (6)$$

где H_{01} — константа Гамакера для веществ с диэлектрическими проницаемостями ε_0 и ε_1 .

В общем случае для константы Гамакера справедливо выражение [7]

$$H_{ik} = \frac{3\hbar}{8\pi} \int_0^\infty x^2 dx \int_0^\infty d\zeta \left[\frac{\varepsilon_i(i\zeta) + 1}{\varepsilon_i(i\zeta) - 1} \frac{\varepsilon_k(i\zeta) + 1}{\varepsilon_k(i\zeta) - 1} e^{-x} - 1 \right]^{-1}. \quad (7)$$

Вычислим теперь для примера последнее слагаемое в (5). Выбрав систему координат (рис. 1), можно записать для потенциала

$$V(d) = -CN_1 N_2 \int_d^\infty dz' \int_{-\sqrt{2R(z'-d)}}^{\sqrt{2R(z'-d)}} dy' \int_{-\sqrt{2R(z'-d)-y'^2}}^{\sqrt{2R(z'-d)-y'^2}} dx' \int_{-\infty}^\infty dx \times \\ \times \int_{l+L}^\infty dy \int_0^{H_2-H_1} dz [(z' - z)^2 + (y' - y)^2 + (x' - x)^2]^{-3}, \quad (8)$$

где C — ван-дер-ваальсова константа взаимодействия между соответствующими парами атомов; N_1, N_2 — плотности атомов вещества острия и монокристалла.

Переходя от потенциала к силе, нетрудно избавиться от одного из интегрирований. Используя далее табличные интегралы [8], можно взять интегралы по x и x' . В результате получим

$$F_4 = \frac{-3\pi}{4} CN_1 N_2 \int_d^\infty dz' \int_{-\sqrt{2R(z'-d)}}^{\sqrt{2R(z'-d)}} dy' \sqrt{2R(z'-d) - y'^2} \left\{ -\frac{2}{3z'^4} + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{l - y' + L}{3z'^2 [z'^2 + (y' - l - L)^2]^{1/2}} \left[\frac{1}{z'^2 + (y' - l - L)^2} + \frac{2}{z'^2} \right] + \frac{2}{3} (z' + H_1 - H_2)^{-4} - \\
& - \frac{l - y' + L}{3(z' + H_1 - H_2)^4 [(z' - H_2 + H_1)^2 + (y' - l - L)^2]^{1/2}} \times \\
& \times \left[\frac{1}{(z' - H_2 + H_1)^2 + (y' - l - L)^2} + \frac{2}{(z' - H_2 + H_1)^2} \right] \Bigg\}. \quad (9)
\end{aligned}$$

Этот интеграл удобно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
F_4 = & - \frac{CN_1 N_2 \pi^2 R}{6} \left[\frac{1}{2(d - H_2 + H_1)^2} - \frac{1}{2d^2} - \right. \\
& \left. - I(A = l + L, B = d) + I(A = l + L, B = d - H_2 + H_1) \right], \quad (10)
\end{aligned}$$

где введено обозначение

$$\begin{aligned}
I(A, B) = & - \frac{3}{2\pi R} \int_0^\infty dz' \int_{-\sqrt{2Rz'}}^{\sqrt{2Rz'}} dy' \sqrt{2Rz' - y'^2} \times \\
& \times \frac{(A - y')[3(z' + B)^2 + 2(y' - A)^2]}{(z' + B)^4 [(z' + B)^2 + (y' - A)^2]^{3/2}}. \quad (11)
\end{aligned}$$

Для взятия последних интегралов следует перейти к полярной системе координат

$$z' + d = r \cos \varphi, \quad y' - A = r \sin \varphi. \quad (12)$$

Величина (11) переписется в этих координатах в виде

$$\begin{aligned}
I(A, B) = & \frac{3}{2\pi R} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} d\varphi \sin \varphi [2 + \cos^2 \varphi] \cos^{-4} \varphi \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^3} \times \\
& \times [(2R \cos \varphi - 2A \sin \varphi)r - (2RB + A^2) - r^2 \sin^2 \varphi], \quad (13)
\end{aligned}$$

где пределы интегрирования φ_1 , φ_2 и r_1 , r_2 есть

$$\varphi_{1,2} = \operatorname{arctg} \left(\frac{R}{A \pm \sqrt{A^2 + 2RB}} \right),$$

$$r_{1,2} = \left[-A \sin \varphi + R \cos \varphi \pm (R^2 \cos^2 \varphi - 2RA \sin \varphi \cos \varphi - 2RB \sin^2 \varphi)^{1/2} \right] \sin^{-2} \varphi. \quad (14)$$

После взятия интеграла по r имеем

$$I(A, B) = \frac{3}{4R\sqrt{2RB + A^2}} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} d\varphi \sin \varphi \cos^{-4} \varphi [2 + \cos^2 \varphi] \times \\ \times \left[\frac{(R \cos \varphi - A \sin \varphi)^2}{2Rd + A^2} - \sin^2 \varphi \right]. \quad (15)$$

Данный интеграл удобно вычислять заменив φ на $t = \operatorname{tg} \varphi$. В новых обозначениях (15) принимает вид

$$I(A, B) = \frac{3}{4R\sqrt{2RB + A^2}} \int_{\operatorname{tg} \varphi_1}^{\operatorname{tg} \varphi_2} dt t (1 + t^2)^{1/2} \left[2 + \frac{1}{1 + t^2} \right] \times \\ \times \left[\frac{(R^2)}{2RB + A^2} - \frac{2RA}{2RB + A^2} t + (A^2(2RB + A^2)^{-1} - 1)t^2 \right]. \quad (16)$$

Вычисляя этот интеграл, окончательно получаем

$$I(A, B) = \frac{1}{4} B^{-3} (A^2 + 2RB)^{-3/2} (4A^2 + (R + 2B)^2)^{-1/2} \left\{ \left[7A^2 RB + \right. \right. \\ \left. \left. + 4B^3 R + 4B^2 R^2 + 2A^4 - 2B^2 A^2 - 8B^4 \right] \operatorname{sign} A \left[2B^2 + BR + A^2 - \right. \right. \\ \left. \left. - |B|(4A^2 + (R + 2B)^2)^{1/2} \right]^{1/2} + A \sqrt{A^2 + 2RB} (2B^2 - 5BR - 2A^2) \times \right. \\ \left. \times \left[2B^2 + A^2 + RB + |B|(4A^2 + (R + 2B)^2)^{1/2} \right]^{1/2} \right\}. \quad (17)$$

Аналогичные вычисления можно проделать для нахождения F_2 и F_3 в формуле (5). Для этих сил имеем в результате аддитивного суммирования

$$F_2 = CN_1 N_2 \frac{\pi^2 R}{6} \left[I(A = l + L, B = d) - I(A = l, B = d) \right]. \quad (18)$$

$$F_3 = \bar{C} N_1 N_2 \frac{\pi^2 R}{6} \left[I(A = l + L, B = d + H_1) - I(A = l, B = d + H_1) \right], \quad (19)$$

где \bar{C} — константа ван-дер-ваальсова взаимодействия между атомами острия и материала щели.

Подставляя (6), (10) и (18), (19) в (15), находим силу притяжения острия АСМ к поверхности керамики в области стыка двух кристаллов, полученную в результате аддитивного суммирования,

$$F_{\text{пр}} = -CN_1N_2 \frac{\pi^2 R}{6} \left[\frac{1}{2(d - H_2 + H_1)^2} + \frac{1}{2d^2} - I(A = l, B = d) - \right. \\ \left. - I(A = l + L, B = d - H_2 + H_1) \right] + \bar{C}N_1N_2 \left[I(A = l + L, B = d + H_1) - \right. \\ \left. - I(A = l, B = d + H_1) \right] \frac{\pi^2 R}{6}. \quad (20)$$

Перенормировав данный результат аналогично работам [4,5], получим окончательно

$$F_{\text{пр}} = -H_{01} \frac{R}{6} \left[\frac{1}{2(d - H_2 + H_1)^2} + \frac{1}{2d^2} - I(A = l, B = d) - \right. \\ \left. - I(A = l, B = d - H_2 + H_1) \right] + \frac{H_{12}R}{6} \left[I(A = l + L, B = d + H_1) - \right. \\ \left. - I(A = l, B = d + H_1) \right]. \quad (21)$$

Оценим теперь значения констант Гамакера в рассматриваемом случае. Используя приближенную аппроксимацию для Σ в интересующей нас области

$$\Sigma(i\omega) = 1 + \frac{\Omega^2}{\omega^2 + \omega_0^2}, \quad (22)$$

где параметры Ω и ω_0 можно извлечь из данных спектроскопических исследований [9,10], находим для керамики $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ следующую оценку: $H_{00} \simeq 0.8$ эВ. В то же время для лейкосапфира (материала острия АСМ) $H_{11} \simeq 1$ эВ [11]. Пользуясь приближенной формулой $H_{01} = \sqrt{H_{00}H_{11}}$, нетрудно найти, что искомое $H_{01} \simeq 0.9$ эВ.

Что касается константы обменного взаимодействия αN , то, как показывают экспериментальные оценки, аналогичные [11], для системы лейкосапфир-керамика константа $\alpha N \simeq 6 \cdot 10^{-17}$ н·нм¹³.

Знание величин этих констант позволяет с использованием формулы (21) установить по результатам АСМ исследования такие характеристики, как ширина межкристаллитного промежутка L и высоты кристаллитов над веществом щели H_1 и H_2 .

2. Технология получения ВТСП композита висмутовой системы

Длинномерный ВТСП композит изготавливался методом "порошок в трубе", который включает ряд последовательных деформаций с невысокой степенью обжатия. При этом текстурирование материала ВТСП сердцевины происходит вследствие дробления кристаллитов и сопровождается появлением в них дефектов кристаллической структуры и, как следствие, значительной деградацией сверхпроводящих свойств [12]. В частности, для висмутовой системы критическая температура T_c понижается на 20–40 К. Восстановление механических и сверхпроводящих свойств композита требует проведения промежуточных отжигов в процессе деформирования. Отдельной проблемой является пористость образцов. При стандартной технике плотность ВТСП сердцевины заготовки после обжатия составляет 70–80% от теоретической, что также затрудняет получение высоких сверхпроводящих критических параметров образцов.

Целью предлагаемой здесь технологии являлись повышение плотности сердцевины заготовок ВТСП композита, предотвращение деградации свойств сверхпроводящего материала в процессе обработки и по возможности упрощение и сокращение продолжительности технологического цикла получения длинномерных образцов. Указанным целей в случае работы с висмутовой ВТСП системой удалось добиться путем использования в качестве материала для заполнения оболочки смеси порошков висмутосодержащих оксидов в кристаллическом и аморфном состояниях [13,14].

Сущность найденного решения заключается в следующем. Для висмутосодержащих оксидов в аморфном состоянии существует температура стеклования T_g , при которой происходит размягчение (пластификация) материала. Температура стеклования изменяется в зависимости от скорости нагрева, давления и стехиометрии материала. Нижняя граница температуры стеклования равна 380° С. Повышение температуры вызывает кристаллизацию, но при быстром нагреве некоторая доля аморфного материала сохраняется до температуры свыше 800° С, при этом значительная доля материала сохраняется в аморфном состоянии до температур 720–740° С [15].

При заполнении контейнера смесью аморфного и кристаллического порошков сложных висмутосодержащих оксидов и последующей деформации в диапазоне температур 380–740° С аморфный материал в пластическом состоянии играет роль смазки и осуществляет квазигидростатическое обжатие кристаллитов материала. Это обеспечивает деформирование сердцевины без механического разрушения кристаллитов за счет вязкого течения аморфного материала, без деградации их сверхпроводящих свойств и с одновременным повышением плотности сердцевины выше 90%. Стехиометрический состав аморфной фазы позволяет кристаллизовать ее в сверхпроводящий материал при последующей термообработке.

Эксперименты были проведены с использованием меди и серебра в качестве материала оболочки и смеси кристаллического порошка $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ с аморфным порошком этого же состава. Однородный порошок, содержащий по данным рентгеновского анализа более 95% фазы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, был изготовлен из компонентов Bi_2O_3 , SrCO_3 ,

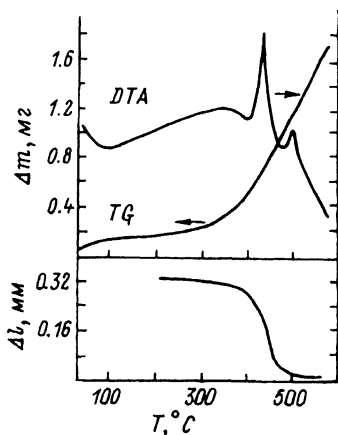


Рис. 2. Определение области вязкого деформирования по данным DTA и дилатометрическим исследованиям аморфного состояния.

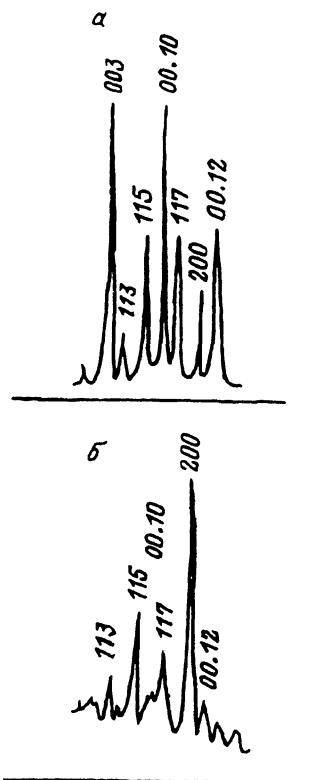


Рис. 3. Дифрактограммы торца про- вода. а — исходный порошок, б — после горячего выдавливания.

CaCO_3 , CuO марки ОСЧ. Гомогенизация исходной смеси осуществлялась в планетарной мельнице “Санд-1” (агатовые шары и стаканы). Образцы прессовались в таблетки диаметром 20 мм, весом 6 г, усилие прессовки 3 т, плотность таблеток 3.5 г/см^3 . Отжиг осуществлялся в муфельной печи “Nabertherm”. Синтез проводился в две стадии. После первого отжига (нагрев 5 ч, выдержки по 20 ч при температурах 820, 840, 860 °С, охлаждение с печью) порошок представлял смесь фаз 2212 — 65%, 2201 — 30% и фазы D [16] — 5%. Дополнительная повторная обработка обеспечивала получение порошка, содержащего более 90% фазы 2212. При этом кристаллиты фазы были слабо спаяны друг с другом и имели пластинчатую форму частиц размером 5–50 мкм.

Аморфный материал был получен закалкой на медных наковальнях (охлажденных жидким азотом) расплава стехиометрической смеси $2\text{Bi}-2\text{Sr}-\text{Ca}-2\text{Cu}-\text{O}$ исходных компонентов. Плавление осуществлялось при температуре 1150 °С в платиновом тигле.

Для определения температурной области вязкого состояния аморфной составляющей были проведены исследования аморфного порошка на установках Setaram (DTA, TG) и дилатометре [17] (рис. 2). Полученные данные указывают, что необходимый температурный интер-

вал деформирования ВТСП композита находился при температурах $T_{\text{раб}} = 390\text{--}420^\circ \text{C}$. В этой области (до первого максимума на кривой DTA) процессы кристаллизации идут медленно. Проведенная при этой температуре экструзия образца с исходным диаметром 6 мм и внутренним диаметром 4 мм, заполненным смесью кристаллического и аморфного порошков фазы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, позволила получить заготовку одножильного ВТСП композита диаметром 1.2 мм в одну стадию со степенью обжатия 96%, с сохранением по длине провода сплошности жилы и с постоянным сечением.

По данным измерения магнитной восприимчивости ВТСП сердцевин композита деформации кристаллитов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, приводящей к деградации T_k , не наблюдалось. Рост начала перехода T_k с 78 до 87 К предположительно вызван перераспределением в материале кислорода из кристаллитов фазы в аморфную составляющую. Это подтверждается характером изменения параметров решетки $a = b = 5.4003(19) \text{ \AA}$, $c = 30.8141(67) \text{ \AA}$, $V = 898.65 \text{ \AA}^3$ для исходного порошка и $a = b = 5.3956(19) \text{ \AA}$, $c = 30.8548(77) \text{ \AA}$, $V = 898.25 \text{ \AA}^3$ после горячего выдавливания.

Для определения параметров решетки, текстуры и фазового состава образцов использовался автоматизированный комплекс ДРОНЗ-1ВМ с монохроматизированным K_α -излучением Fe.

Рентгеноструктурный анализ был проведен на поперечном и продольном по отношению к оси провода шлифах керамической жилы. Для приготовления тонких образцов оболочка удалялась химическим травлением.

При съемке дифрактограмм с торца проволоки ни одной линии типа (001) не обнаружено (рис. 3), что говорит о близкой к 100%-вой текстуре базисного типа с осью C , перпендикулярной оси экструзии. Получение такого типа текстуры на промежуточных стадиях изготовления заготовок ВТСП композита является оптимальным для дальнейшего процесса изготовления токонесущих образцов.

Для исследований микроструктуры методами СТМ и АСМ (разделы 3,4) использовались полученные по указанной технологии образцы, а также образцы, прошедшие дополнительный отжиг в течение 50 ч при температуре 840°C . Отжиг проводился с целью формирования текстуры в ВТСП сердцевине композита с сохранением высоких критических сверхпроводящих параметров.

3. Результаты экспериментального исследования конфигураций кристаллитов до и после отжига методами туннельной и атомно-силовой микроскопии

Экспериментальное исследование поверхности керамики проводилось на туннельном сканирующем микроскопе, описанном в работе [18], и на атомно-силовом микроскопе, использованном в работах [5,19]. Часть исследуемых образцов бралась до дополнительного длительного отжига, а часть — после. Ниже это будет указываться отдельно.

На рис. 4 показано мелкомасштабное СТМ изображение участка размером $6000 \times 6000 \text{ \AA}^2$ поверхности керамики до отжига. Протяженные плоские области разделены более или менее резкими межкристаллитными разломами. На поверхности образца имеются области с ярко

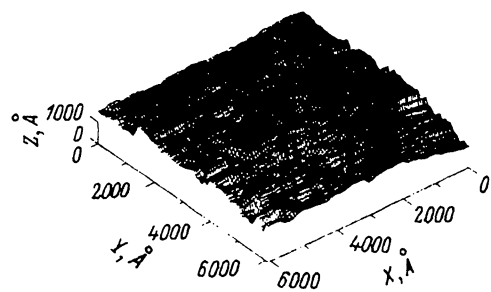


Рис. 4. STM изображение участка поверхности керамики до отжига.

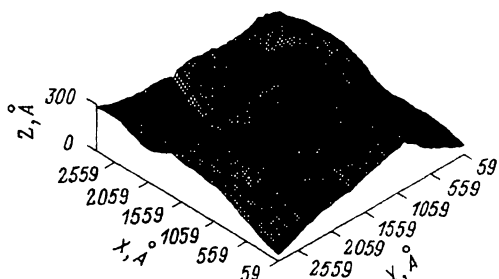


Рис. 5. STM изображение участка поверхности керамики до отжига.

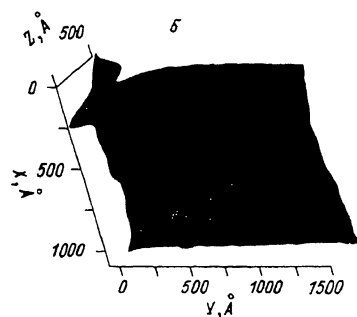
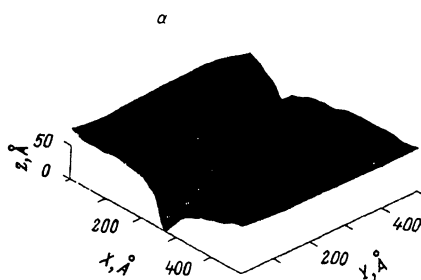


Рис. 6. АСМ изображение участка поверхности керамики до отжига (а) и после отжига (б).

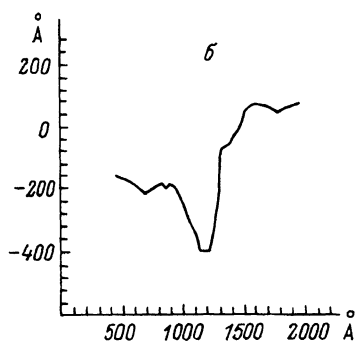
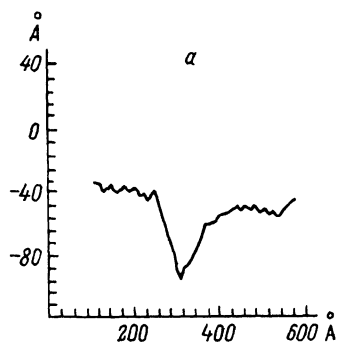


Рис. 7. Профиль сечения АСМ изображения рис. 6,а (а) и рис. 6,б (б).

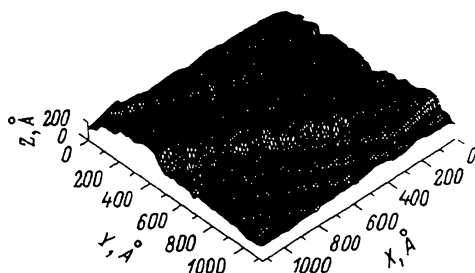


Рис. 8. АСМ изображение участка поверхности керамики после отжига.

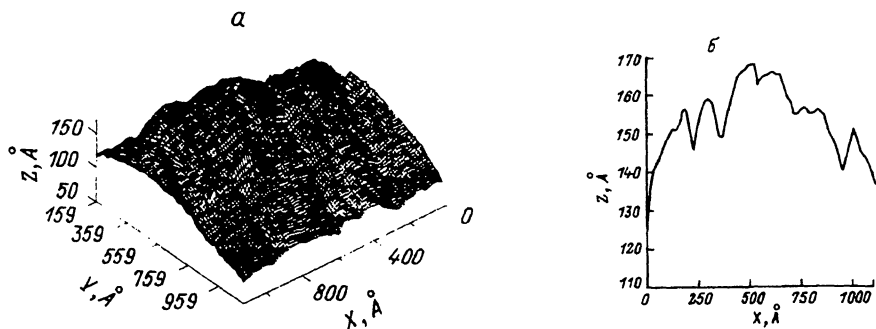


Рис. 9. АСМ изображение участка поверхности керамики после отжига (а) и профиль сечения АСМ изображения рис. 9,а (б).

выраженной неоднородной структурой. Для таких участков наблюдается ослабление проводимости. Следует отметить, что СТМ изображения получены при достаточно больших напряжениях ~ 2 В. Это может быть объяснено, как и в работе [1], наличием тонкого непроводящего слоя на поверхности образцов, затрудняющего получение СТМ изображения высокого качества. Кроме того, в некоторых измерениях острие микроскопа проникало внутрь непроводящего слоя поверхности.

Поскольку АСМ изображения дают топографию поверхности независимо от наличия электрической проводимости образца, то применение АСМ оказалось решающим для анализа геометрических характеристик кристаллитов.

На рис. 5 дано типичное АСМ изображение поверхности керамики $2500 \times 2500 \text{ \AA}^2$ перед обработкой отжигом. При этом упорядоченная структура кристаллитов не наблюдалась.

На рис. 6,а и б приведены АСМ изображения поверхностей стыков двух соседних кристаллитов правильной формы. Размер кадра сканирования на рис. 6,а равен $500 \times 500 \text{ \AA}^2$. Видимая глубина провала $50\text{--}60 \text{ \AA}$. Ширина разлома, измеренная в эксперименте, $150\text{--}200 \text{ \AA}$. На рис. 6,б размер кадра сканирования составляет $2000 \times 3000 \text{ \AA}^2$, ширина разлома 500 \AA , глубина 300 \AA .

На рис. 7,а,б профили сечений АСМ изображений рис. 6,а,б соответственно. После процедуры отжига, описанного в конце раздела 2, было проведено АСМ исследование поверхности висмутовой керамики, результаты которого показаны на рис. 8 и 9,а. На этих рисунках ясно видна образовавшаяся продольная структура кристаллитов шириной от 10 до 200 \AA . На рис. 9,б показан профиль сечения АСМ изображения рис. 9,а по линии $y = 400 \text{ \AA}$.

4. Диагностика характеристик конфигурации кристаллитов из сравнения экспериментальных данных с результатами расчета

Сравнивая теоретические расчеты с экспериментальными данными, установим параметры конфигурации стыка кристаллитов до отжига. Затем сделаем то же самое для кристаллитов после отжига. Более того, в последнем случае мы установим действительную ширину монокристаллита (здесь она становится достаточно малой и возможна

значительная относительная ошибка при непосредственном использовании АСМ изображений).

АСМ изображения для областей стыка двух монокристаллитов до отжига приведены на рис. 6,а,б, а профили сечений — на рис. 7,а,б. Именно последние данные и будем сравнивать с теоретическими расчетами.

Найдем сначала разность высот $H_2 - H_1$. При достаточном удалении от щели, т.е. при $l \gg L$ и $l \ll -L$ в формуле (21), выражение для силы $F(d)$ имеет следующие асимптотики:

$$F(d) = \alpha N/d^{13} - H_{01}R/6d^2, \quad l \gg L,$$

$$F(d) = \alpha N/(d - H_2 + H_1)^{13} - H_{01}R/6(d - H_2 + H_1)^2, \quad l \ll -L. \quad (23)$$

Решая уравнение постоянной силы $F(d) = F_0 = \text{const}$, найдем, что если при $l \gg L$ острие АСМ двигалось на высоте d_0 от поверхности монокристаллита, то при $l \ll -L$ оно будет двигаться на высоте $d_0 - H_2 + H_1$. Это означает, что острие смещается на величину $H_2 - H_1$ при переходе с одного монокристалла на другой независимо от величины начальной силы сканирования F_0 .

Покажем теперь, как можно определить ширину щели L . Рассмотрим сначала более простой случай, приведенный на рис. 6,а (профиль сечения, рис. 7,а). Как видно, острие, углубившись на 50–60 Å, не достигло дна разлома. Поэтому можно считать щель незаполненной, т.е. $\bar{\alpha}N = 0$, $H_{1,2} = 0$. Как видно из рисунка и вышеприведенных рассуждений, $H_2 - H_1 = -15$ Å. Поэтому единственной неизвестной константой оказывается ширина щели L . Ее можно найти следующим образом. Построим сначала теоретическую кривую для указанной конфигурации, взяв при этом значения констант αN и H_{01} , полученные выше. Варьируя затем величину L , находим наиболее близкую к экспериментальной теоретическую кривую. Такой кривой соответствует $L = 220$ Å.

Более сложный случай показан на рис. 6,б и 7,б. Здесь острие достигает дна разлома. Определим сначала разность высот кристаллитов. Аналогично предыдущему случаю находим $H_2 - H_1 = 240$ Å.

Отметим теперь, что линии постоянной силы проводились при $F_0 = 10^{-7}$ Н, т.е. в области значительного преобладания сил отталкивания. Ван-дер-ваальсово взаимодействие составляет здесь лишь 5–7% от общей силы. Это практически устраняет неоднозначность в определении значений L и H_1 . Так, при достижении дна щели сила отталкивания острия от дна растет $\sim d^{-13}$. Поэтому в достаточно широком диапазоне изменения неизвестной константы $\bar{\alpha}N$ величина H_1 практически не изменяется (изменение $H_1 \sim (\bar{\alpha}N)^{1/13}$). Следовательно, из рис. 6,б можно получить $H_1 = 210$ Å с точностью до единиц ангстрем.

Далее, аналогично предыдущему случаю, подбирая L так, чтобы теоретическая кривая максимально соответствовала экспериментальной, найдем значение $L = 570$ Å.

АСМ изображения после отжига приведены на рис. 8 и 9,а. Профиль сечения рис. 9,а дан на рис. 9,б. Будем анализировать АСМ профили в диапазоне от 200 до 500 Å по оси x (рис. 9,б). Первый стык кристаллитов имеет разность высот $H_2 - H_1 = 2$ Å. Так же как и в случае

рис. 7,а, острие АСМ не доходит до дна разлома, поэтому оставшаяся неизвестной характеристика — это ширина щели L . Она определяется численным моделированием аналогично тому, как это делалось выше, и оказывается равной $\approx 80 \text{ \AA}$.

Переходя к следующему стыку, удается оценить с помощью численного моделирования и ширину монокристаллита, расположенного в области $x = 300 \text{ \AA}$. Она оказывается равной $\approx 40 \text{ \AA}$. Для другого межкристаллитного стыка ($300 < x < 500 \text{ \AA}$) получаются следующие характеристики: $H_2 - H_1 = 7 \text{ \AA}$, $L = 90 \text{ \AA}$, $H_1 = 9 \text{ \AA}$.

Таким образом, можно сделать вывод, что в результате отжига происходит упорядочение ориентации кристаллитов, межкристаллитные расстояния сужаются практически на порядок и уменьшается разброс высот $H_2 - H_1$ кристаллитов.

Список литературы

- [1] *Heinzelmann H. et al.* // J. Microscopy. 1988. Vol. 152. Pt 3. P. 399-405.
- [2] *Благов Е.В., Моисеев Ю.Н., Мостепаненко В.М.* и др. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 8. С. 87-90.
- [3] *Благов Е.В., Моисеев Ю.Н., Мостепаненко В.М.* и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 18. С. 30-36.
- [4] *Мостепаненко В.М., Соколов И.Ю.* // ДАН СССР. 1988. Т. 298. № 6. С. 1380-1383.
- [5] *Moiseev Yu.N., Mostepanenko V.M., Panov V.I., Sokolov I.Yu.* // Phys. Lett. A. 1988. Vol. 132. N 6,7. P. 354-358.
- [6] *Моисеев Ю.Н., Мостепаненко В.М., Панов В.И., Соколов И.Ю.* // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 1. С. 141-148.
- [7] *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* / Статистическая физика. Ч. 2. М.: Наука, 1978.
- [8] *Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И.* Интегралы и ряды. М.: Наука, 1981.
- [9] *Krupp M., Schnabel W., Walter G.* // J. Coll. I. Sci. 1970. Vol. 39. P. 421-423.
- [10] Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Д.М.Гинзберга. М.: Мир, 1990.
- [11] *Моисеев Ю.Н., Мостепаненко В.М., Панов В.И., Соколов И.Ю.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 20. С. 5-11.
- [12] *Jin et al.* Us Patent. N 4952554. 28/8/1990.
- [13] *Мусатенко А.Ю., Благов Е.В., Приходько В.Г.* и др. Патент по заявке. № 4906784/27/01028 от 04.02.91.
- [14] *Мусатенко А.Ю., Благов Е.В., Приходько В.Г.* и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 6. С. 26-28.
- [15] *Бобылев И.Б., Романов Е.П., Любимов М.Г.* // СФХТ. 1990. Т. 3. № 4. С. 717-725.
- [16] *Кирик С.Д., Гуляева Г.Г., Корягина Г.И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1990. № 1. С. 66-69.
- [17] *Белошов О.Н., Лимановский А.И., Ткач В.И.* // В печати.
- [18] *Васильев С.И., Леонов В.Б., Панов В.И.* // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. Вып. 15. С. 937-941.
- [19] *Васильев С.И., Леонов В.Б., Моисеев Ю.Н., Панов В.И.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 3. С. 727-731.

С.-Петербургский технологический институт

Поступило в Редакцию
26 января 1993 г.