

УДК 548.4 : 548.24 : 537.312.62

МИКРОПЛАСТИЧНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Y-Ba-Cu-O$

*В. С. Бобров, В. К. Власко-Власов, Г. А. Емельченко,
М. В. Инденбом, М. А. Лебежкин, Ю. А. Осипьян, В. А. Татарченко,
Б. Я. Фарбер*

Исследовалась микропластичность монокристаллов $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$. Обнаружена немонотонная зависимость микротвердости от температуры отжига в кислороде. Сообщаются данные по влиянию механических воздействий на двойниковую структуру и электрические свойства исследованных монокристаллов.

Открытие высокотемпературных сверхпроводников вызвало огромное количество публикаций, посвященных исследованиям их электрических, магнитных и оптических характеристик. Однако механические свойства ВТСП до настоящего времени практически не изучались. Это определяется сложностью проведения корректных экспериментальных механических испытаний. Так, в случае керамических образцов с помощью традиционных методик можно измерить лишь прочностные параметры, определяемые в основном условиями прессования и спекания образцов, а не внутренними свойствами составляющих их кристаллитов. В то же время опыты по деформированию монокристаллов ВТСП затруднены из-за их низкой пластичности, малой толщины и поперечных размеров образцов, а также неустойчивости состава по кислороду при повышении температуры. В результате до сих пор не удавалось провести изучение механизмов деформации ВТСП.¹ Отметим, что эта задача не только имеет самостоятельное значение, но и актуальна для выяснения влияния механических воздействий на структуру, электрические и магнитные свойства ВТСП.

В настоящей работе сообщаются первые результаты изучения факторов, влияющих на пластичность монокристаллов $Y-Ba-Cu-O$. С помощью методики микроиндентирования были получены данные по влиянию температуры деформации и отжига в кислороде на микротвердость, выявлены эффекты изменения двойниковой структуры и электрических свойств исследованных кристаллов в результате деформации.

1. М е т о д и к а

Исследовались орторомбические монокристаллы $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ в виде пластин с развитой (a, b)-базисной плоскостью, которые образовывались при медленном охлаждении в порах или на поверхности расплава смеси окислов Y_2O_3 , BaO_2 и CuO , близкого по составу к тройной эвтектике [2, 3]. Размеры наиболее крупных кристаллов составляли $8 \times 6 \times 0.1$ мм. Монокристаллы имели развитую двойниковую структуру и в исходном состоянии (без предварительного отжига в кислороде) отличались друг от друга величиной проводимости и характером ее температурной зависимости. По данным резистивных измерений, полный переход исходных образцов

¹ Известна, например, попытка изучения процессов хрупкого разрушения монокристаллов иттриевого купрата [1].

в сверхпроводящее состояние завершался в диапазоне температур 50—60 К.

Микротвердость по Виккерсу H_v измерялась при комнатной температуре и в условиях нагрева на воздухе с использованием стандартной методики индентирования кристаллов алмазными пирамидками [4]. Измерения проводились с помощью микроскопа «Neophot» со специализированной приставкой *mhp-100*, а при повышенных температурах применялся модифицированный микротвердомер ПМТ-3 со свободно падающей алмазной пирамидкой. Для определения микротвердости использовалось соотношение $H_v = 18.54 P/d^2$, ГПа, где P — нагрузка на инденторе (в г), d — размер диагонали отпечатка индентора (в мкм). Измерения проводились при нагрузке $P=10$ г, при которой, как показали исследования, несущественно упругое восстановление отпечатков индентора и отсутствует связанная с этим зависимость H_v от P [4].

Отжиг образцов в кислороде (давление 0.12 МПа) осуществлялся в диапазоне температур $T_{отж} \approx 440 \div 740$ К, температура отжига увеличивалась ступенчато. При каждой $T_{отж}$ образцы выдерживались 3 ч и затем охлаждались до комнатной температуры, при которой исследовалось влияние отжига на H_v . Время нагрева и охлаждения составляло в каждом опыте примерно 30 мин.

Электрические измерения проводились с помощью четырехконтактной методики. Токовые и потенциальные контакты на основе серебряной пасты наносились на поверхность одной из развитых граней образцов, после чего образцы прогревались около 1 ч на воздухе при $T \approx 400 \div 420$ К. Это обеспечивало сопротивление контактов не выше нескольких Ом. Величина измерительных токов не превышала 1 мА. Двойниковая структура и ее изменения при механических воздействиях контролировались с помощью поляризационно-оптической методики [5].

2. Результаты

При комнатной температуре микротвердость исходных монокристаллов Y—Ba—Cu—O лежала в диапазоне 6—9 ГПа, что примерно соответствует H_v таких твердых материалов, как, например, германий и кремний. Значения H_v были выше в областях кристаллов с широкими двойниковыми доменами по сравнению с участками, содержащими мелкие двойники. Микротвердость зависела также от кристаллографической ориентации диагоналей отпечатков индентора. Минимальные $H_v^{(110)}$ регистрировались при ориентациях диагоналей вдоль направлений типа $\langle 110 \rangle$ (направления границ двойников), а максимальные $H_v^{(100)}$ — при ориентациях диагоналей вдоль $\langle 100 \rangle$. Исследования температурной зависимости H_v и влияния отжига в кислороде проводились при «мягких» ориентациях индентора.

На рис. 1, 1 представлена температурная зависимость H_v , полученная в условиях нагрева образцов на воздухе и усредненная по серии измерений на нескольких образцах. Видно, что зависимость $H_v(T)$ немонотонна и имеет минимум при $T \approx 540$ К. Следует отметить, что подобный немонотонный вид зависимости $H_v(T)$ не является типичным [4]. Кроме того, было установлено, что температурная зависимость H_v характеризуется существенным гистерезисом. Он проявляется в том, что значения H_v , измеренные при комнатной температуре после быстрого охлаждения кристалла, примерно совпадают с результатами предшествующих измерений при повышенных T . Одной из возможных причин этого гистерезиса может быть изменение при нагреве образцов концентрации и распределения в них кислорода.

С целью уточнения роли кислорода в процессах, определяющих пластичность монокристаллов Y—Ba—Cu—O, было проведено исследование влияния предварительного отжига в атмосфере кислорода на значения H_v , измеряемые при комнатной температуре. Данные для нескольких образцов (рис. 1, 2 и 3) свидетельствуют о том, что и в этих опытах на зависимости H_v от $T_{отж}$ наблюдается минимум при $T_{отж} \approx 540$ К, который выражен

еще более отчетливо, чем в условиях измерений $H_v(T)$ при нагреве на воздухе. Таким образом, можно полагать, что немонотонная зависимость $H_v(T)$ связана в основном с изменением состояния исследованных кристаллов по кислороду.

Дополнительную информацию о влиянии отжига в кислороде на состояние монокристаллов $Y-Ba-Cu-O$ можно получить, проводя параллельно с исследованиями механических характеристик изучение электрических свойств тех же образцов. Как уже отмечалось, выращенные кристаллы отличались характером температурной зависимости электрического сопротивления R . Часть исследованных кристаллов выше T_c имела «полупроводниковый» вид зависимости $R(T)$ (рост R при понижении T), но существовали образцы и с «металлической» проводимостью в исходном состоянии (уменьшение R при понижении T). Без предварительного отжига в кислороде сверхпроводящие свойства исходных кристаллов были заметно неоднородными. Отжиг в кислороде приводит к уменьшению сопротивления, изменению характера проводимости и перераспределению объемов фаз с разными значениями T_c .

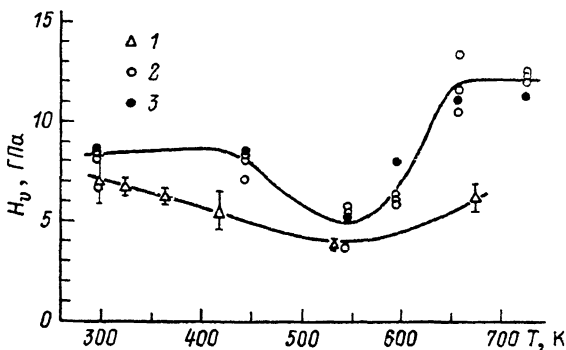


Рис. 1. Зависимость микротвердости H_v от температуры индентирования монокристаллов $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ на воздухе (1). 2, 3 — зависимость H_v (измерения при комнатной температуре) от температуры предварительного отжига в атмосфере кислорода.

Несмотря на отмеченные различия электрических свойств исходных кристаллов, вид зависимости H_v от $T_{отж}$ для всех исследованных образцов оказался примерно одинаковым. Корреляция изменений H_v и R при отжиге иллюстрируется ниже на примере одного из исследованных образцов (рис. 1, 3 и рис. 2). Основной фазой этого образца в исходном состоянии являлась так называемая 60-градусная (по T_c) фаза, но на зависимости $R(T)$ наблюдалась также ступенька, связанная с существованием фазы с $T_c \approx 80 \div 90$ К (рис. 2, 1). Известно, что эти фазы отличаются содержанием и характером упорядочения кислорода [6-8]. Ниже 440—470 К отжиг в кислороде слабо влиял на H_v и зависимость $R(T)$. После отжига при 540 К ступенька на зависимости $R(T)$, соответствующая 90-градусной фазе, исчезала и возникала особенность в виде дополнительного широкого максимума ниже температуры основного сверхпроводящего перехода (рис. 2, 2). Эту особенность можно связать с появлением в кристалле новой фазы с $T_c \approx 30 \div 40$ К, которая, согласно существующим данным [6], для керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ имеет высокий дефицит кислорода ($x \approx 0.7$). Таким образом, минимум микротвердости при $T_{отж} \approx 540$ К, по-видимому, связан с перераспределением кислорода (и, возможно, с его частичным выходом из кристалла), приводящим к исчезновению насыщенной кислородом 90-градусной фазы и возникновению обедненной по кислороду 30-градусной фазы.

При повышении $T_{отж}$ начинаются процессы насыщения кристаллов кислородом. В диапазоне $T_{отж} \approx 570 \div 670$ К фаза с $T_c \approx 30 \div 40$ К постепенно исчезает, начинается переход к «металлической» проводимости и на зависимости $R(T)$ вновь возникает ступенька, связанная с 90-градус-

ной фазой (кривая 3). Для этого диапазона температур характерно резкое увеличение микротвердости. При дальнейшем повышении $T_{отж}$ в диапазоне 670–740 К завершается «металлизация» образца, концентрация 90-градусной фазы достигает уровня, обеспечивающего перколяцию, и сверхпроводящий переход смещается в область $T_c \approx 80\text{--}90$ К. Эти изменения электрического состояния данного образца (и других кристаллов) уже не сопровождаются заметным увеличением микротвердости, зависимость H_p от $T_{отж}$ переходит к насыщению. Отметим, что в этом диапазоне $T_{отж}$ продолжается существенное увеличение анизотропии микротвердости. Отношение $(H_p^{(100)} - H_p^{(110)})/H_p^{(110)}$ возрастало от 15–20 у исходных до 50–80 % у кристаллов после насыщения кислородом при $T_{отж} \geq 670$ К. Возможной причиной этого являются процессы упорядочения кислорода в цепочках CuI—OI [7, 8].

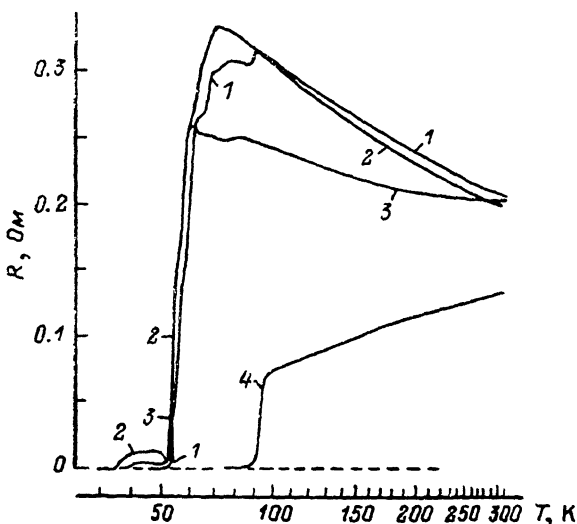


Рис. 2. Температурные зависимости электрического сопротивления одного из монокристаллов $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ после отжига в атмосфере кислорода.

$T_{отж}$, К: 1 — 440, 2 — 540, 3 — 650, 4 — 720 (3 — рис. 1).

Отжиг образцов в кислороде, приводя к изменению микротвердости, оказывает влияние на процессы хрупкого разрушения кристаллов Y—Ba—Cu—O. В исходных образцах вблизи отпечатков индентора наблюдается образование радиальных и кольцевых трещин. В области же минимума H_p ($T_{отж} \approx 540$ К) радиальные трещины отсутствуют, а последующие отжиги при более высоких температурах, увеличивая H_p , вновь усиливают трещинообразование.²

С помощью поляризационно-оптической методики было обнаружено явление частичного или полного раздвойнивания кристаллов вблизи отпечатков индентора. На рис. 3, а, б двойники отсутствуют в светлых областях вокруг уколов. Кристаллы с высокой плотностью мелких двойников, неразрешимых оптически, имеют темную окраску (рис. 3, а), которая в отличие от окраски бездвойниковых участков не изменяется при поворотах образца в скрещенных поляроидах [5]. Наблюдалась зависимость кинетики раздвойнивания от исходной структуры кристаллов. Полное раздвойнивание в образцах с мелкими двойниками наблюдалось при комнатной температуре примерно через сутки, а на участках кристаллов с широкими двойниками (рис. 3, б) для стимуляции процесса раздвой-

² Известно [4], что трещинообразование может приводить к уменьшению эффективного значения H_p . Поэтому результаты рис. 1 следует рассматривать как оценку снизу для истинного значения микротвердости в тех диапазонах температур деформации и отжига $T < 440\text{--}470$ и > 570 К, где процессы трещинообразования были существенны.

нирования был необходим нагрев до 350—420 К. Отметим также, что эффект раздвоения был примерно одинаков как при выдержке образцов под нагрузкой на инденторе, так и при удалении индентора после уколов.

Анализ с помощью компенсатора Берека [5] показал, что в «лепестках» раздвоения, окружающих отпечатки, короткая ось a , как и следовало ожидать, ориентирована вдоль направления радиального сжатия (схема на рис. 3, ϵ).³ Наблюдалось и обратное явление — зарождение двойников в монокристаллах (рис. 4). Клинья новых доменов возникали вблизи тех углов отпечатков индентора, где наведенные напряжения имеют соответствующий знак (рис. 3, ϵ). При этом следует отметить, что для стимуляции процессов зарождения двойников также был необходим нагрев до $T \geq 350$ К.

Изменение двойниковой структуры было обнаружено и в опытах, когда

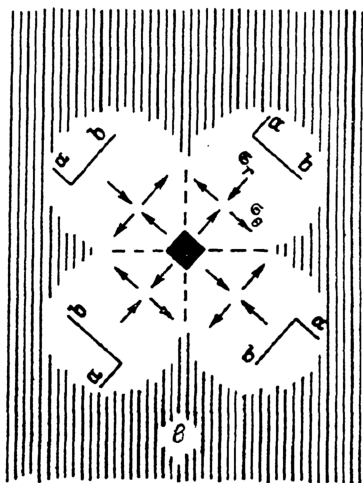
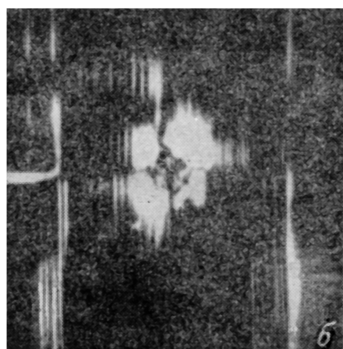
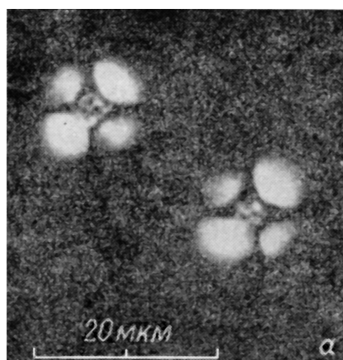


Рис. 3. Вид областей раздвоения в поляризованном свете (a , b) и схема раздвоения (c) в окрестности отпечатков индентора.

a — действующие напряжения.

образцы нагревались выше 950 К, т. е. переводились в тетрагональную фазу [10], а затем охлаждались под одноосной нагрузкой вдоль $\langle 100 \rangle$. В результате возникала доменная структура, в которой двойники с осью a вдоль направления сжатия были заметно шире двойников, у которых ось a была перпендикулярна этому направлению или вообще их вытесняли.

При-indentировании кристаллов были выявлены существенные изменения их электрического сопротивления при $T > T_c$. В частности, после нанесения цепочки уколов поперек образца (между потенциальными электрическими контактами) наблюдалось резкое увеличение сопротивления ($\Delta R/R \sim 10^3$), если между отпечатками индентора возникала система пересекающихся поверхностных трещин. При этом происходило также изменение зависимости $R(T)$ (например, «металлическая» проводимость сменялась «полупроводниковой»). Такое влияние растрескивания поверхности образцов может быть связано с ролью анизотропии проводимости [11–13] между плоскостью (a , b) и осью c в формировании токовых путей.

³ Аналогичное изменение двойниковой структуры в поле сосредоточенной нагрузки наблюдалось ранее в кристаллах сегнетоэлектриков, также имеющих структуру полисинтетического двойника [9].

Гораздо более неожиданным является уменьшение R , обнаруженное при аналогичном индентировании более пластичных кристаллов, когда между отпечатками не возникало сплошной системы трещин, а области раздвоения перекрывались. В разных образцах этот эффект был выражен в разной степени, а в отдельных образцах с выраженной анизотропией двойниковой структуры $\Delta R/R$ достигало 50—70 % (характер зависимости $R(T)$ при этом не изменялся). Безусловно, природа такого влияния механических воздействий на R нуждается в дополнительных исследованиях. Отметим, однако, что в настоящее время имеются свидетельства в пользу анизотропии проводимости в плоскости (а, б) [5, 13]. Возможно, что обнаруженный эффект связан с влиянием двойниковой структуры на анизотропию токовых путей в плоскости (а, б). Следует, по-видимому, также принять во внимание возможность возникновения при индентировании токовых перемычек между слоями базисных плоскостей и более эффективного вовлечения в проводимость объема кристаллов.

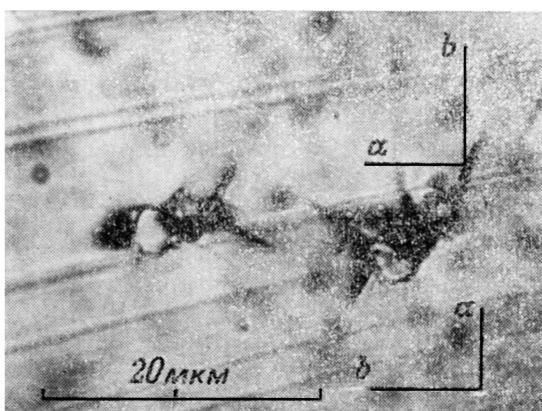


Рис. 4. Зарождение двойников около укола индентора в области кристалла $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, свободной от двойников.

Проведенные исследования являются первым шагом на пути комплексного изучения механических свойств монокристаллов ВТСП и влияния механических воздействий на их структуру и свойства. Однако уже на основании полученных данных можно сделать некоторые предварительные выводы.

Высокое значение микротвердости и слабая зависимость $H_c(T)$ свидетельствуют о том, что процессы микропластичности в неоднородном поле напряжений определяются генерацией и перемещением точечных дефектов. Следует также отметить, что существенную роль при этом играют кислородные вакансии. Для конкурирующего механизма дислокационной пластичности, как показывают исследования, выполненные на хрупких материалах [4], характерны существенно меньшие значения H_c (на уровне 0.2—1 ГПа). Это не исключает возможности зарождения дислокаций в области отпечатков индентора, но роль их в процессах деформации во всем исследованном диапазоне температур, по-видимому, невелика.

В пользу доминирующей роли кислородных вакансий в микропластичности монокристаллов Y—Ba—Cu—O свидетельствует также влияние на H_c предварительного отжига в кислороде, изменяющего содержание и упорядочение кислорода. В связи с этим отметим, что проведенные исследования позволяют, по-видимому, говорить о более высокой микротвердости насыщенной по кислороду 90-градусной фазы по сравнению с 30- и 60-градусной фазами, имеющими более высокий дефицит кислорода [6—8]. Увеличение доли этих фаз и соответственно концентрации кислородных вакансий должно способствовать стимуляции пластичности, что объясняет наличие минимума на зависимости H_c от $T_{отж}$ (и T деформации).

ции) и ослабление процессов хрупкого разрушения после отжига кристаллов при ~ 540 К. Определенную роль в пластификации исследованных кристаллов может играть также гетерофазность (сосуществование 30- и 60-градусной фаз) в области минимума H_p , что может облегчить перераспределение кислорода в поле напряжений (например, за счет смещения межфазных границ).

При проведении исследований были обнаружены эффекты раздвойнивания и зарождения двойников, которые также являются проявлением перераспределения кислорода в поле напряжений. Эти эффекты могут служить одним из механизмов деформации, но, как показали исследования, они не оказывают существенного влияния на размер отпечатка (т. е. на H_p). Представленные данные по влиянию механических воздействий на двойниковую структуру указывают на один из путей направленного изменения структурного состояния кристаллов ВТСП, а отмеченное влияние индентирования на проводимость исследованных кристаллов позволяет судить о связанных со структурными преобразованиями изменениях их электрических свойств.

Авторы благодарят В. И. Никитенко, Б. И. Смирнова и В. В. Шпейзмана за обсуждение результатов и критические замечания, А. А. Жюхова и С. С. Шевага за помощь при росте кристаллов и проведении исследований.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Cook Robert F., Dinger Timothy R., Clarke David R. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 6. P. 454—459.
- [2] Takekawa S., Iyi N. // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2. 1987. V. 26. N 5. P. L851—L854.
- [3] Емельченко Г. А., Карцовник М. В., Кононович П. А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 4. С. 162—164.
- [4] Боярская Ю. С., Грабко Д. Э., Кац М. С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев, 1986. 294 с.
- [5] Власко-Власов В. К., Инденбом М. В., Осипьян Ю. А. // Письма в ЖЭТФ, 1988. Т. 47. № 6. С. 312—315.
- [6] Cava R. J., Batlogg V., Chen C. H. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 10. P. 5719—5722.
- [7] Will L. T., Berera A., de Fontaine D. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 11. P. 1065—1068.
- [8] Chaillout C., Alario-Franco M. A., Carponi J. J. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 4. P. 283—286.
- [9] Классен-Неклюдова М. В. Механическое двойникование кристаллов. М., 1960. 261 с.
- [10] Jorgensen J. D., Beno M. A., Hinks D. G. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 7. P. 3608—3616.
- [11] Murata K., Hayashi K., Honda Y et al., // Jap. J. Appl. Phys. Pt 2. 1987. V. 26. N 12. P. L1941—L1943.
- [12] Буравов Л. И., Винников Л. Я., Емельченко Г. А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 188. Т. 47. № 1. С. 50—52.
- [13] Веркин Б. И., Дмитриев В. М., Дикин Д. А. и др. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 2. С. 218—221.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
20 октября 1988 г.