

Пластичность и прочность металлоксидных высокотемпературных сверхпроводников (Обзор)

С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

E-mail: lubenets@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 20 августа 2003 г., после переработки 24 ноября 2003 г.

Систематизированы и изложены с единой точки зрения результаты исследования пластичности и прочности широкого класса металлоксидных перовскитоподобных соединений, обладающих свойством высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) или используемых как базовые соединения для получения ВТСП. Обсуждены механические свойства материалов с различной морфологией — монокристаллов, поликристаллов, композитов, изученные различными методами механических испытаний в области низких, комнатных и высоких температур. Рассмотрены характерные для этих соединений дефекты кристаллического строения и описана кристаллография двух мод пластической деформации — скольжения и двойникования, а также перестройка под действием механических напряжений двойниковой структуры, возникающей при высокотемпературном фазовом превращении. Отмечены особенности пластической деформации и разрушения металлоксидных материалов, обусловленные структурными микродефектами (дислокациями, примесями, двойниковыми и межзеренными границами) и макродефектами (порами, трещинами, гетерофазными включениями), а также обсуждена роль диффузии тяжелых катионов в кинетике высокотемпературной деформации. Рассмотрено влияние на механические свойства металлоксидов структурных фазовых превращений и сверхпроводящего перехода. Данный обзор является продолжением ранее опубликованного авторами обзора упругих и акустических свойств ВТСП (*ФНТ* 21, 475 (1995)).

Систематизовано і викладено з єдиної точки зору результати дослідження пластичності та міцності широкого класу металоксидних перовскітоподібних сполук, що мають властивість високотемпературної надпровідності (ВТНП) чи використовуються як базові сполуки для одержання ВТНП. Обговорено механічні властивості матеріалів з різною морфологією — монокристалів, полікристалів, композитів, вивчені різними методами механічних випробувань в області низьких, кімнатних та високих температур. Розглянуто характерні для цих сполук дефекти кристалічної будови і описано кристаллографію двох мод пластичної деформації — ковзання та двійникування, а також перебудову під впливом механічних напруг двійникової структури, яка виникає при високотемпературному фазовому перетворенні. Відзначено особливості пластичної деформації та руйнування металоксидних матеріалів, які обумовлені структурними мікродефектами (дислокаціями, домішками, двійниковими та міжзеренними границями) та макродефектами (порами, тріщинами, гетерофазними включеннями), а також обговорено роль дифузії важких катіонів у кінетиці високотемпературної деформації. Розглянуто вплив на механічні властивості металоксидів структурних фазових перетворень і надпровідного переходу. Даний огляд є продовженням раніше опублікованого авторами огляду пружних та акустичних властивостей ВТНП (*ФНТ* 21, 475 (1995)).

PACS: 62.20.Fe, 62.20.Mk, 62.20.Qp, **74.72.-h**

Содержание

Введение	468
1. Кристаллическая структура основных металлоксидных ВТСП	470
2. Скольжение и двойникование в кристаллах металлоксидных ВТСП	472
2.1. Системы скольжения	472
2.2. Системы двойникования и структура двойниковых границ	472
3. Перестройка доменной структуры под действием механических напряжений	476
4. Микротвердость и микрохрупкость монокристаллов металлоксидных ВТСП, анизотропия механических свойств	477
5. Влияние структурных дефектов на механические свойства металлоксидов	479
5.1. Примесное упрочнение	480
5.2. Разупрочняющая роль границ зерен в поликристаллах	480
5.3. Влияние пористости образцов на пластичность и прочность	481
5.4. Особенности механических свойств гетерофазных Bi -содержащих ВТСП	482
6. Температурная зависимость пластичности и прочности металлоксидов	484
6.1. Влияние температуры на микротвердость и вязкость разрушения монокристаллов	484
6.2. Температурная зависимость микротвердости и предела прочности поликристаллов различной плотности	488
6.3. Сравнение микро- и макромеханических характеристик	490
6.4. Особенности высокотемпературной пластической деформации	491
7. Влияние фазовых превращений на микромеханические свойства	495
7.1. Влияние стехиометрии по кислороду и кислородного упорядочения на пластичность и разрушение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	495
7.2. Влияние тетра \rightarrow орто перехода на микротвердость кристаллов $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$	497
7.3. Влияние сверхпроводящего перехода на кинетику микроползучести ВТСП	498
8. Механические свойства ВТСП композитов и смесей	500
Заключение	502
Список литературы	503

Введение

Почти два десятилетия прошло с момента открытия Бендорца и Мюллера [1] — обнаружения сверхпроводимости с необычно высокой критической температурой $T_c \simeq 35$ К в керамике $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. Данное наблюдение открыло новый раздел в проблеме сверхпроводимости — высокотемпературную сверхпроводимость (ВТСП). За прошедшие годы был достигнут значительный прогресс как в исследовании самого явления ВТСП и его физической природы, так и в практическом использовании материалов, обладающих этим свойством. Огромные усилия физиков, химиков и материаловедов всего мира позволили существенно продвинуться в направлении поиска новых материалов с возрастающими величинами T_c (см. диаграмму на рис. 1) и довести T_c до 164 К (ВТСП на основе ртuti под давлением [6]). Важным достижением последних лет стало открытие сверхпроводимости диборида

магния [7], обладающего весьма высоким значением критического тока.

Кроме металлоксидных соединений с перовскитоподобной решеткой и диборида магния, высокотемпературная сверхпроводимость с $T_c \sim 40$ К была также обнаружена в новой аллотропной форме углерода — фуллерите C_{60} , допированном щелочными металлами [8] (иногда эту систему называют первым органическим ВТСП). Инжекция в кристаллы C_{60} дырок позволила повысить T_c до 52 К [9], а введение трибромметана дало рекордно высокую $T_c = 116$ К [10]. Обнаружена сверхпроводимость углеродных нанотрубок [11].

Существенным препятствием для широкого применения металлоксидных ВТСП являются их плохие механические свойства. Эти соединения оказались твердыми и хрупкими, их трудно изготавливать в виде тонких проволок и лент. Поэтому одна из основных задач материаловедения ВТСП — оптимизация механических и сверхпроводящих свойств.

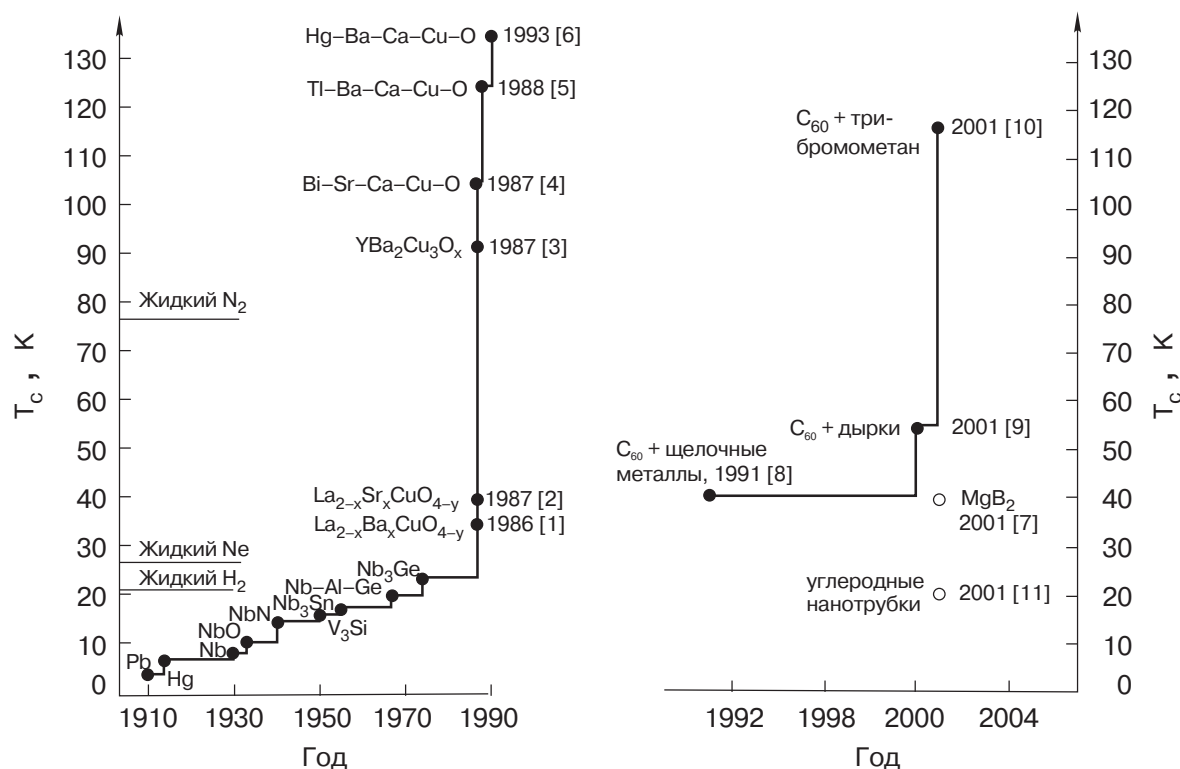


Рис. 1. Хронология повышения критической температуры T_c сверхпроводников.

Данная задача решается путем применения различных технологических приемов обработки базовых металлоксидных соединений: допирования, специальных видов термомеханической обработки, изготовления композитов или тонких пленок на основе ВТСП и т.п.

Исследования в области материаловедения ВТСП продолжают интенсивно развиваться, главным образом, в направлении улучшения функциональных свойств этих материалов. Новые достижения в данном направлении отражены в докладах, сделанных на недавно проведенных международных форумах: 1) 13th International Symposium on Superconductivity (ISS 2000), Oct. 14–16, Advances in Superconductivity XIII, Tokyo, Japan; 2) 14th International Symposium on Superconductivity (ISS 2001), Sept. 25–27, Advances in Superconductivity XIV, Kobe, Japan; 3) 5th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS 2001), Aug. 26–30, Lyngby, Denmark; 4) Workshop on the High- T_c Superconductivity, Williamsburg, Virginia, June 7–8, 2002; 5) Topical Conference of the International Cryogenic Materials Conference ICMC 2000 «Superconductors for Practical Applications», Xi'an, China, June 16–20, 2002.

Как правило, металлоксидные ВТСП получают из порошков исходных компонентов с помощью различных керамических технологий, поэтому очень часто их называют ВТСП керамиками, используя

термин «керамика» в широком смысле безотносительно к деталям морфологии образцов.

Одно из важных направлений физического материаловедения ВТСП — изучение пластических и прочностных свойств этих материалов. Такие исследования проводятся в широком интервале температур от гелиевых до предплавильных, а объектами экспериментов являются объемные образцы с различной морфологией: монокристаллы, поликристаллы и ориентированные текстуры, получаемые из расплавов; гранулярно-пористые структуры (поликристаллы), получаемые методами твердофазного спекания порошков окислов; композиты, получаемые введением в металлоксидные материалы частиц металлов или простых окислов, а также сочленением массивных элементов таких систем. В меньшей мере изучены механические свойства очень важных в прикладном отношении образцов ВТСП специальных типов: тонких (микро- и нанометровых) проволок и лент, пленок, гетероструктур и т.п. Сведения о механических свойствах важны как при разработке и совершенствовании методов получения качественных изделий, так и при оценке их функциональной надежности. Вместе с тем большой интерес представляет также выяснение микроскопических механизмов пластической деформации и разрушения этого нового класса материалов. Естественная хрупкость перовскитоподобных металлоксидов играет отрицательную роль как при изго-

товлении ВТСП, так и в процессе их эксплуатации. В материалах такого типа образование трещин является конечным этапом релаксации внутренних напряжений, связанных с предварительным прессованием порошков окислов перед их спеканием, а также возникающих вследствие фазовых превращений, сильной анизотропии коэффициентов теплового расширения и температурных градиентов. Микрорастрескивание существенно влияет на конечную структуру керамики, ее стабильность, механическую прочность, сверхпроводящие и другие физические свойства. Поиски способов борьбы с этим нежелательным явлением требуют углубленного изучения механизмов пластической деформации металлоксидов.

Металлоксидные керамики обладают слабо выраженной пластичностью даже в области умеренно низких температур, и она заметно увеличивается при нагреве. О протекании пластической деформации свидетельствуют, например, формирование отчетливых отпечатков индентора на поверхности образцов при измерении твердости [12–15], раздвоение в окрестности отпечатка индентора [15–18], микроползучесть [19–21]. В условиях гидростатического давления, препятствующего развитию хрупких трещин, можно достаточно надежно измерить предел текучести керамики [22]. В некоторых случаях пластичность поликристаллов обусловлена внутризерненным скольжением решеточных дислокаций, а при повышенных температурах керамика проявляет значительную пластичность [23–28] и даже сверхпластичность, которые связаны с дислокационно-диффузионными процессами [24,27,28] и зернограничным проскальзыванием [24,25].

Настоящий обзор посвящен обобщению основных результатов изучения пластичности и разрушения металлоксидных ВТСП, его можно рассматривать как вторую часть опубликованного в 1995 г. обзора упругих свойств этих материалов [29]. В обзоре представлены результаты исследования основных металлоксидных ВТСП и некоторых соответствующих им базовых соединений, полученные методами микроиндентирования, микроползучести и активной деформации в области низких, комнатных и повышенных температур.

1. Кристаллическая структура основных металлоксидных ВТСП

Пластичность и прочность кристаллов в значительной степени определяются дефектами кристаллического строения: одни из них являются элементарными носителями пластичности, другие — препятствиями для пластического скольжения. С помощью различных методов установлено, что для

всех монокристаллов и поликристаллов ВТСП характерно наличие большого числа дефектов разного типа: двойников, дефектов упаковки, дислокаций, примесных атомов, вакансий, межзеренных границ, пор и трещин, гетерофазных включений, атомных сегрегаций вблизи пор и границ зерен и т.д. Эти дефекты существенно влияют на пластичность, прочность и другие физические свойства ВТСП, в том числе и на сверхпроводимость. Неоднородности состава, внутренние границы, в частности, границы двойников, упругие поля дислокаций служат центрами пиннинга абрикосовских вихрей и приводят к изменению критических параметров ВТСП. На границах двойников может существовать локальная сверхпроводимость с повышенными значениями T_c , механизм которой описан для традиционных сверхпроводников [30,31], или с пониженными T_c вследствие меньшей концентрации кислорода на границе [32].

Для лучшего понимания структуры и свойств элементарных дефектов металлоксидных ВТСП обзор целесообразно начать с краткой характеристики кристаллического строения нескольких основных материалов этого типа, которые будут обсуждены в обзоре с наибольшей полнотой. Решеточные структуры всех перовскитоподобных металлоксидов к настоящему времени детально изучены и освещены в многочисленных оригинальных публикациях, обзорах и монографиях (см., например, [33–38]). Мы представим здесь в удобном для дальнейшего обсуждения виде общеизвестные схемы элементарных ячеек для интересующих нас соединений (рис. 2), приведем пространственную группу и значения параметров решетки, взятые из обзора [36]. На рисунках показаны координационные полиэдры иона меди, формы координационных полиэдров остальных катионов можно посмотреть в [34,35]. Параметры решеток взяты из таблицы, приведенной в обзоре [36], где имеются ссылки на оригинальные работы.

Структура соединений $(La,Sr)_2CuO_4$ показана на рис. 2,а. В центре элементарной ячейки расположен координационный полиэдр иона меди, вместе с прилегающими ионами La/Sr он образует характерную структуру семейства перовскитов ABO_3 (по названию минерала $CaTiO_3$). Элементы структуры перовскита содержатся в решетках всех металлоксидных ВТСП, т.е. они являются перовскитоподобными. $(La,Sr)_2CuO_4$ имеет пространственную группу $I4/mmm$, параметры решетки $a = b = 3,7793 \text{ \AA}$, $c = 13,2260 \text{ \AA}$.

Элементарная ячейка сверхпроводящей ромбической фазы $YBa_2Cu_3O_7$ более сложная (рис. 2,б). Ее пространственная группа $Pmmm$, параметры решетки

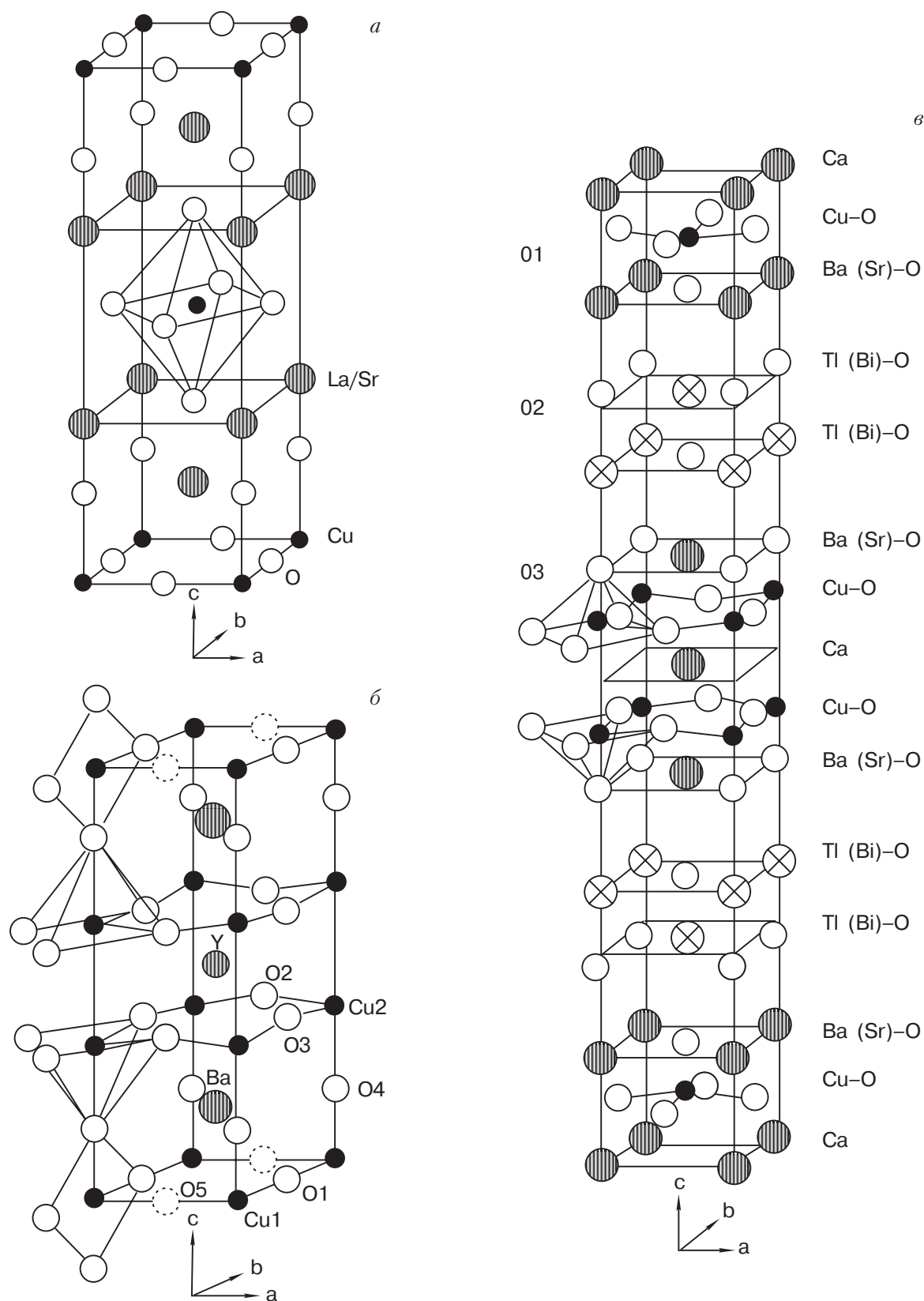


Рис. 2. Структуры элементарных ячеек основных металлоксидных ВТСП соединений: $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ (а), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (б), Bi(Tl)-2212 (в).

ки $a = 3,8177 \text{ \AA}$, $b = 3,8836 \text{ \AA}$, $c = 11,6827 \text{ \AA}$. Отличительная особенность элементарной ячейки этой

фазы — два типа кислородного окружения ионов меди: четырехгранная пирамида в плоскостях CuO_2

и ромб в базисных плоскостях, содержащих цепочки CuO . В несверхпроводящей тетрагональной фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ позиции кислорода O1 вакантны, а в фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ кислород размещается также в позициях O5 и ион меди Cu1 оказывается в центре координационного октаэдра.

Наконец, на рис. 2, в показана схема кристаллической структуры Bi(Tl) -ВТСП. Фаза 2212 имеет пространственную группу $I4/mmm$. Параметры решетки Bi-2212 : $a = 5,4095 \text{ \AA}$, $b = 5,4202 \text{ \AA}$, $c = 30,9297 \text{ \AA}$; для Tl-2212 : $a = b = 3,8558 \text{ \AA}$, $c = 29,2596 \text{ \AA}$. Фаза Bi-2201 не имеет слоев Ca и $\text{Cu}(\text{O}_{\text{Cu}})$, что приводит к уменьшению параметра c и понижению критической температуры сверхпроводящего перехода до $T_c = 10 \text{ K}$. В фазе Bi-2223 появляются дополнительные слои Ca и $\text{Cu}(\text{O}_{\text{Cu}})$ между слоями $\text{Cu1}(\text{O}_{\text{Cu1}})_2$ и $\text{SrO}_{\text{Sr}}/\text{BaO}_{\text{Ba}}$ (см. схему структуры в [36]), параметр c увеличивается, и критическая температура достигает максимального для этого семейства соединений значения $T_c = 110 \text{ K}$.

2. Скольжение и двойникование в кристаллах металлоксидных ВТСП

В данном разделе мы остановимся на дефектах, имеющих непосредственное отношение к пластичности: будут обсуждены элементарные «носители» двух мод пластической деформации — двойникования и скольжения.

2.1. Системы скольжения

Электронно-микроскопические исследования дислокационной структуры деформированных кристаллов семейства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [39–44] привели к следующим выводам. Единственной плоскостью скольжения в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при любых значениях δ является базисная плоскость (001) , а их пластическая деформация контролируется дислокациями с векторами Бюргерса $a[100]$ и $b[010]$. В сложной решетке этого соединения (рис. 2, б) имеется три возможных плоскости сдвига типа (001) : BaO/CuO_2 , CuO_2/Y и BaO/CuO . Прямое наблюдение с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа показало: ядро дислокаций $\langle 100 \rangle (001)$ расположено в плоскости CuO между слоями BaO [45]. Для сдвига между слоями BaO и CuO естественной является зависимость степени расщепления дислокации от направления вектора Бюргерса: $[100]$ или $[010]$, вдоль которого располагаются цепочки $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ [39–41]. Сильное влияние содержания кислорода на механические свойства (см. ниже 7.1) также свидетельствует в пользу сдвига в плоскости BaO/CuO , поскольку именно в плоскости CuO происходят основные изменения

при варьировании кислородного индекса, в частности, плавное изменение величины векторов Бюргерса дислокаций в меру изменения параметров решетки.

Расщепление полных дислокаций на частичные происходит согласно реакциям $[40,41]: [100] \rightarrow 1/2[100] + 1/2[100]$, $[010] \rightarrow 1/2[010] + 1/2[010]$. Дислокации $a[100]$ расщеплены сильнее, чем дислокации $b[010]$.

Как в ромбической [22,40], так и в тетрагональной [45] фазе наблюдалась небольшая плотность дислокаций с вектором Бюргерса в направлении $\langle 110 \rangle$, которые образуются при пересечении основных дислокаций согласно реакции $[100] + [010] \rightarrow [110]$, в результате чего формируются плоские гексагональные сетки [43]. Система скольжения $\langle 110 \rangle (001)$ может быть эффективной при высокотемпературной деформации.

В динамически компактированных образцах YBCO [45] обнаружены дополнительные системы скольжения: $[110](1\bar{1}0)$ и $[010](100)$. Краевые компоненты таких дислокаций параллельны оси $[001]$. Дислокации с компонентой вектора Бюргерса в направлении оси $[001]$ практически не встречаются.

Влияние на механические свойства кристаллов YBCO величины δ может быть следствием того, что структура ядра скользящих дислокаций и их ионный заряд будут изменяться с изменением величины кислородного индекса и, соответственно, характера атомного упорядочения в базисной плоскости [46].

Системы скольжения в кристаллах Bi -содержащих ВТСП те же, что и в кристаллах системы YBCO [47]. Однако более сложная кристаллическая структура сверхпроводников $\text{Bi(Pb)}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ (рис. 2, в) допускает два типа возможных плоскостей скольжения, параллельных базисной плоскости: между слоями CuO_2 и Ca и между двумя слоями BiO [47]. Ожидается, что дефекты упаковки, залегающие в таких плоскостях, будут иметь низкую и несколько отличающуюся поверхностную энергию. Из трех типов дислокаций с векторами Бюргерса $[100]$, $[010]$ и $[110]$ дислокации последнего типа наименее устойчивы и всегда расщепляются на частичные согласно реакции $[110] \rightarrow 1/3[120] + 1/3[210]$. Расщепление дислокаций $[010]$ практически не наблюдалось.

2.2. Системы двойникования и структура двойниковых границ

Наиболее полно и детально изучены двойники в ортофазе систем $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$). Эта фаза всегда сдвойникована (см., например, одни из первых работ [48–50], другие ссылки на оригинальные работы см. в обзоре [51] и монографии [52]). Кристаллография допус-

кает существование в этой структуре как двойников поворота, так и двойников отражения. Мы не будем рассматривать двойники поворота (аксиальные двойники) [53,54], поскольку они не участвуют активно в процессах пластической деформации и могут лишь служить сильными препятствиями для скольжения полных и двойнивающих дислокаций. Вместе с тем двойники поворота наряду с другими дефектами влияют на параметры сверхпроводимости ВТСП металлоксидов.

В процессе высокотемпературного фазового превращения тетрагональной фазы в орторомбическую при температурах между 750 и 500 °С [55], которое происходит при наличии кислородной атмосферы, возникает полидоменная двойниковая структура, представляющая собой два равновероятных семейства когерентных на большей части своей длины двойников отражения. Точное значение температуры перехода определяется величиной парциального давления кислорода; переход связан с одновременным протеканием реакции атомного упорядочения в кислородной подрешетке и сдвиговым превращением мартенситного типа всей кристаллической решетки [56–58]. Возникающие в результате превращения упругие напряжения релаксируют путем деформации двойникового ортофазы. При наблюдении в поляризованном свете на плоскости (001) доменная структура кристаллов проявляется как система чередующихся светлых и темных полос, параллельных направлению $\langle 110 \rangle$ (рис. 3), окраска доменов изменяется при изменении ориентации анализатора [59].

Два семейства двойников (рис. 3) пересекаются под прямым углом, поскольку кристаллографически плоскость {110} является инвариантом для тетра–орто превращения [59]. Зародившись в разных местах зерна, эти семейства двойников форми-

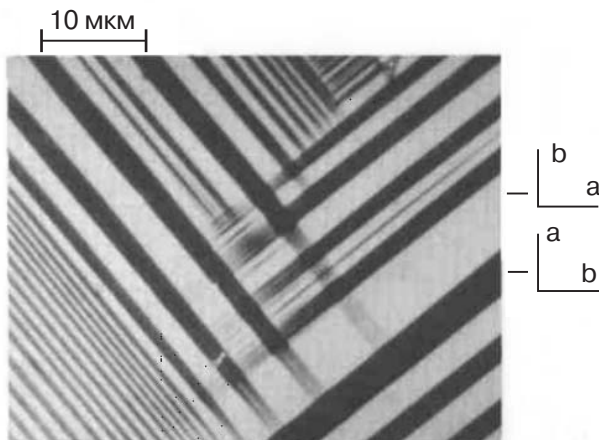


Рис. 3. Поляризационно-оптическая микрофотография двойниковой структуры в орторомбической фазе YBCO [59].

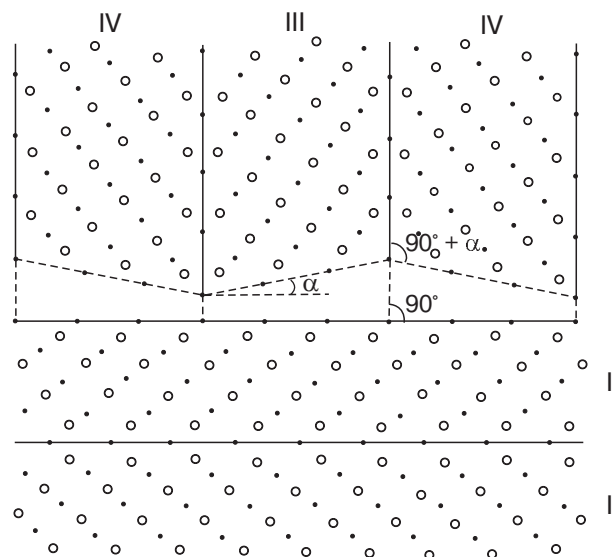


Рис. 4. Четыре возможные ориентации двойников в орторомбической фазе YBCO: атомы кислорода (○), атомы меди (●), $\alpha = 0,89^\circ$ [60].

руют области четырех ориентаций I, II, III и IV, схематически показанные на рис. 4 [48,60]. Граница раздела, где встречаются два ортогональных семейства двойников, является некогерентной и представляет собой чередование двойниковых границ и малолугловых межзеренных границ [48,60].

Тонкая структура границ двойников зависит от локального содержания кислорода, упорядочения кислорода в области границы и от наличия примесных атомов. Границы когерентных двойников, параллельные плоскостям {110}, проходят через ионы кислорода O1 в слоях CuO (анионные границы), если $\delta = 0$ [61–63], или через ионы меди (катионные границы) в этих слоях, если концентрация кислорода меньше, например, $\delta \approx 0,4$ [61,62]. Примеси Al и Fe, по-видимому, понижают энергию границы двойника, если она проходит через катионы. Выше определенной концентрации Al или Fe двойниковые границы образуются на катионах решетки даже при высокой концентрации кислорода ($\delta = 0$). Структурные модели двух типов границ показаны на рис. 5 [63]. С помощью высокоразрешающего электронного микроскопа в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ на границах двойников наблюдались двойнивающие дислокации и дислокации на стыке анионной и катионной границ [62].

При изменениях концентрации кислорода и примесей среднее расстояние между границами двойников изменяется в пределах от 100 Å до 1000 Å [49,63–67], но может достигать и нескольких микрон [59,64]. В окрестности двойниковых границ существуют переходные зоны, вдоль которых

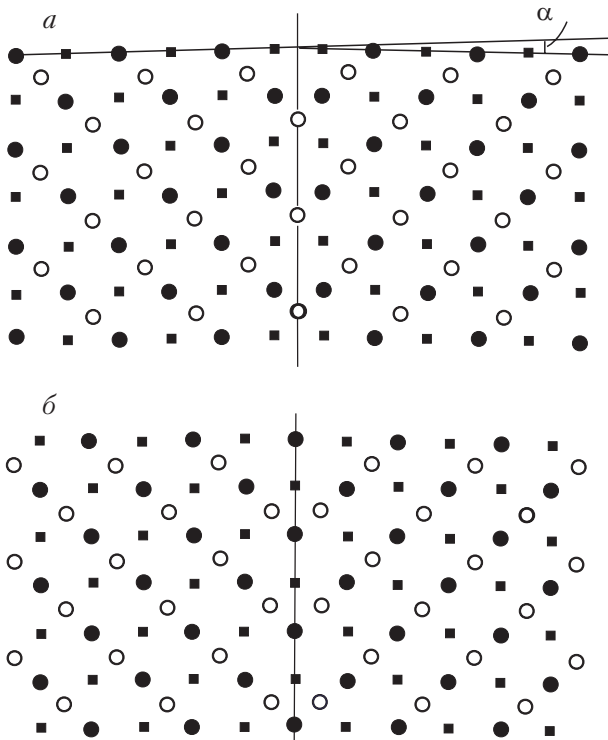


Рис. 5. Структурные модели двойниковых границ в орторомбической фазе YBCO: «анионная» граница (а), «катионная» граница (б): атомы кислорода (○), атомы Cu (■), атомы Ba (Y) (●) [63].

кристаллографические параметры одной двойниковой ориентации непрерывно и плавно переходят в параметры другой ориентации. Ширины переходных зон были измерены в электронно-микроскопических исследованиях: в кристаллах YBCO они составляли 5–10 ячеек для когерентных [68] и 100–300 ячеек для некогерентных [69] сопряжений. Плавное изменение параметров обусловлено упорядочением кислорода вдоль переходной зоны, а не изменением его концентрации [70].

Двойникование в кристаллах $YBa_2Cu_3O_7$ может быть вызвано механической нагрузкой, оно осуществляется сдвигом по кристаллографическим системам $[\bar{1}10](110)$ и $[110](\bar{1}\bar{1}0)$. Кристаллогеометрическими характеристиками двойников являются параметры: s — величина удельного сдвига, β — угол между направлениями $[100]$ в исходной решетке и в двойнике, d_{110} — расстояние между плоскостями двойникования, b_t — величина вектора Бюргера двойнивающей дислокации. Значения этих параметров определяются параметрами решетки a и b согласно формулам:

$$s = \frac{(b/a)^2 - 1}{b/a}, \quad d_{110} = \frac{b}{[1 + (b/a)^2]^{1/2}},$$

$$\beta = 2 \arctg\left(\frac{a}{b}\right), \quad b_t = d_{110}s.$$

Приняв $a = 3,82 \text{ \AA}$ и $b = 3,88 \text{ \AA}$ [60], получим значение $s = 0,031$, а из данных прямого наблюдения двойников следует оценка $s \simeq 0,036$ [71]; соответственно для остальных параметров имеем $\beta = 89,1^\circ$, $d_{110} = 2,72 \text{ \AA}$ и $b_t = 0,084 \text{ \AA}$.

В работах [72–78] была приближенно оценена энергия двойниковой границы γ_{tw} в орторомбической фазе YBCO. Наиболее последовательно этот вопрос рассмотрен в [78]. В этой работе методом трансмиссионной электронной микроскопии детально изучены двойниковая структура, сформированная в результате высокотемпературного фазового перехода, и форма остаточных двойников в больших зернах поликристалла YBCO. Использовались образцы с 40% и 30% Y211 + 0,05 вес.% Pt. Оценка энергии двойниковых границ проведена двумя независимыми методами: 1) по расстоянию между двойниками в колониях двойников (традиционный метод, использованный ранее в [72,74–77]); 2) по форме клиновидных двойников и сравнением ее с уравнениями дислокационной теории тонких двойников, разработанной Бойко и Косевичем [52,78,79]. Для γ_{tw} получены значения $46,5 \text{ мДж/м}^2$ (оценка по первому методу) и $(60,0 \pm 21,0) \text{ мДж/м}^2$ (оценка по второму методу). Добавление платины уменьшает энергию двойниковых границ до значений $18,3 \text{ мДж/м}^2$ (оценка по первому методу) или $(26,8 \pm 9,5) \text{ мДж/м}^2$ (оценка по второму методу). В связи с этим авторы [78] обращают внимание на важный факт: согласно результатам их исследований, добавление Pt приводит не только к уменьшению γ_{tw} , (т.е. к утонению двойников и увеличению их плотности), но и к более однородному распределению частиц второй фазы Y211. Этим объясняется увеличение в таких образцах плотности центров пиннинга и, следовательно, критической плотности тока.

Оценки γ_{tw} , полученные в [78], в основном согласуются с данными других работ [76,77]. Заметим, что даже вычисление γ_{tw} [73] в рамках теории упругих двойников [52,79] (что, как указано в [78], не корректно, поскольку в YBCO наблюдались только остаточные, а не упругие двойники) дает разумное значение 20 мДж/м^2 (вместо крайне завышенного 1000 мДж/м^2), если в расчетах вместо параметра решетки a в качестве вектора Бюргера двойнивающей дислокации использовать правильную величину $b_t \simeq 0,02 a$.

В простых одноатомных структурах траектория перемещения атомов в процессе двойникования представляет собой однородный сдвиг в плоскости двойникования и в направлении двойникования [80].

Атомные перестройки в случае многоатомных решеток более сложные. В нестехиометрических кристаллах YBCO с $\delta > 0$, где границы двойников $\{110\}$ проходят через катионы, перестройка при двойниковании не сводится только к однородной деформации решетки. Наряду с ней происходит перескок анионов кислорода в плоскости двойникования на расстояния $(-1/2[110] + b_t/2)$ в направлении, противоположном двойниковому сдвигу [22,57,81]. Схема этих перемещений в плоскости (001) показана на рис. 6 [69]: границы Γ_1 и Γ_2 под действием сжимающего одноосного напряжения изменяют свое положение ($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'_1$ и $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma'_2$), траектории атомов показаны стрелками. Смещение анионных границ требует смещения всех катионов на величину порядка $1/2[110]$ [81] и, по-видимому, не реализуется под действием механических напряжений.

Экспериментальные исследования процесса раздвойникования в кристаллах YBCO, происходящего под действием остаточных внутренних напряжений в области отпечатка индентора, показали, что скорость перестройки двойниковой структуры контролируется ближней диффузией кислорода вдоль двойниковых границ [16,17].

Описанные выше особенности движения атомов в ядре движущейся двойнивающей дислокации в кристаллах YBCO позволили высказать предположение о возможности образования псевдодвойников, в объеме которых атомы кислорода занимают неравновесные позиции. В условиях, когда нарушенный атомный порядок не успевает восстановиться за время цикла нагружение – разгрузка [51,52], возможно проявление псевдоупругого поведения образцов. До настоящего времени этот эффект не наблюдался, но его реализация возможна в монокристаллах в области умеренных и низких температур, где диффузионное перемещение кислорода заторможено.

Роль двойнивающих дислокаций как носителей пластической деформации в кристаллах YBCO крайне мала вследствие малой величины кристаллографического сдвига. При полном передвойникова-

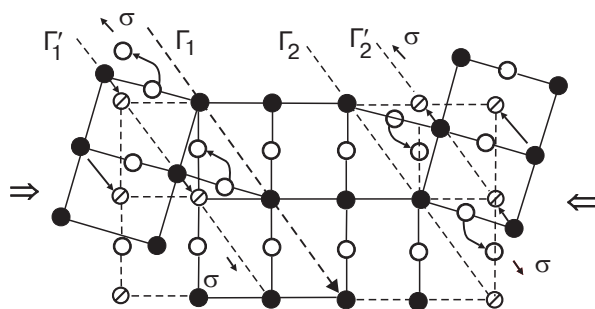


Рис. 6. Перемещение атомов в процессе раздвойникования орторомбических кристаллов YBCO под действием сжимающих напряжений [69].

нии монокристалла изменение его размеров не может превышать 3,1% при $\delta = 0$ и уменьшается с ростом δ . Поэтому основными носителями пластической деформации являются скользящие дислокации и диффузионный массоперенос, хотя небольшой вклад двойникования в пластичность керамики обнаружен [41]. Свидетельства подвижности двойниковых границ получены в экспериментах по раздвойникованию в области отпечатка индентора [16–18], а также при изучении дефектной структуры динамически компактированных образцов YBCO [45].

Двойниковая структура в кристаллах Bi-содержащих ВТСП качественно отличается от свойственной кристаллам $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Двойники представляют собой плоские дефекты типа дефектов упаковки и межфазных границ и, наряду с последними, в изобилии наблюдаются с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа в образцах, приготовленных по стандартной технологии [82]. Данные о деформационных двойниках в Bi-содержащих ВТСП отсутствуют.

Системы двойникования в решетке лантано-вых сверхпроводников (кристаллическая решетка показана на рис. 2,в) те же, что и в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Кристаллы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ легко монодоменизуются при комнатной температуре с помощью механической нагрузки [75], тогда как подобная процедура в случае YBCO возможна только при повышенных температурах [16,17,84–88].

Когерентные границы двойников являются достаточно сильными препятствиями для движения скользящих дислокаций [40,45]. Это обусловлено тем, что при пересечении дислокаций с двойниковой границей на последней образуются осколки, представляющие собой малоподвижные двойнивающие дислокации. Кроме того, области, прилегающие к двойниковым границам, обогащены примесями [22]. Однако в экспериментах по микроиндентированию не было обнаружено заметного изменения микротвердости при тетра→орто переходе, в результате которого формируется доменная (двойниковая) структура – ни в кристаллах $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ при понижении температуры ($T_{TO} \approx 180 \text{ K}$) [18], ни в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при изменении концентрации кислорода. Одинаковой оказалась также величина микротвердости сдвойникованных и механически раздвойникованных кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [89]. В то же время двойники оказывают заметное сопротивление распространению микротрещин, так что вязкость разрушения двойникованных кристаллов была примерно на 12% выше, чем раздвойникованных [89].

3. Перестройка доменной структуры под действием механических напряжений

Исходная полидоменная структура, образованная в результате высокотемпературного тетра→орто перехода в металлоксидных ВТСП и родственных им соединениях, может перестраиваться под воздействием механических напряжений. Это позволяет получать полностью раздвойникованные орторомбические монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, необходимые для изучения анизотропных явлений и параметров: критических магнитных полей, теплопроводности, термоЭДС, упругости, проводимости. С целью монодоменизации выращенные кристаллы сжимали определенной нагрузкой вдоль плоскости (100) при повышенной температуре: в работе [84] раздвойникование проводили при температуре 325 °С и напряжении 50 МПа, а при более высокой температуре 450 °С кристалл полностью монодоменизировался напряжением ~ 25 МПа в течение одной минуты [86]. Подобный способ перевода кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в однодоменное состояние использовали в большом цикле исследований, вошедших в диссертацию [90].

В работе [78] проведена оценка силы трения двойнивающей дислокации S_{fr} в кристаллах YBCO по форме двойников и исходя из минимальной толщины устойчивых двойников. Полученные значения $20 \text{ МПа} \leq S_{\text{fr}} \leq 50 \text{ МПа}$, как видим, хорошо согласуются с напряжениями раздвойникования, приведенными выше.

Кинетика движения двойниковых границ в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в интервале температур 40–160 °С была изучена в [16,17] оптическим методом с помощью измерения временной зависимости изменения интенсивности отражения света от участка кристалла, содержащего группу отпечатков индентора. Установлен экспоненциальный характер температурной зависимости времени раздвойникования, что позволило оценить величину энергии активации процесса: она оказалась чувствительной к концентрации кислорода и наличию примесей Mn, Ca и Si [17] и изменялась в пределах 0,48–1,62 эВ. Отмечается [17], что эти значения хорошо согласуются с величиной энергии активации диффузии кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при тех же значениях кислородного индекса (см., например, [91,92]). Такое совпадение рассматривается как аргумент в пользу модели движения двойниковых границ, в которой движение двойнивающих дислокаций происходит в результате диффузионных скачков атомов кислорода (рис. 6).

Пример перестройки доменной структуры в кристалле La_2CuO_4 в окрестности отпечатка индентора показан на рис. 7,а [18]. Направление движения до-

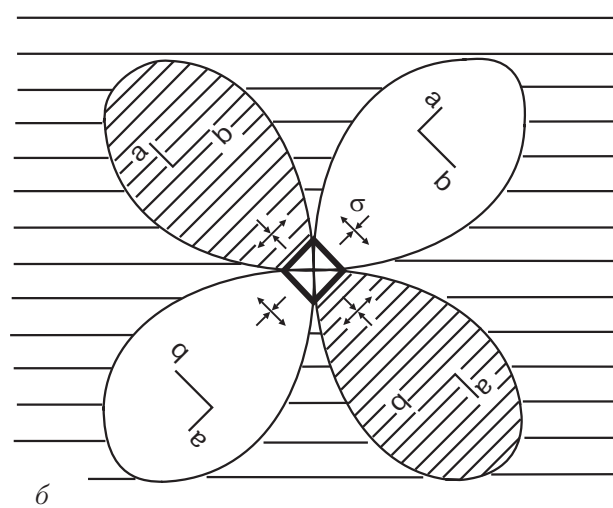
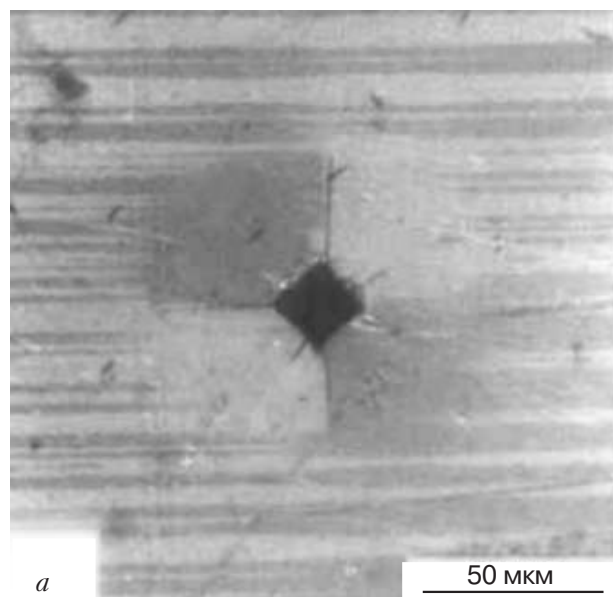


Рис. 7. Поляризационно-оптическая микрофотография двойниковой структуры на плоскости (001) кристаллов La_2CuO_4 (а) и схема напряжений, действующих вблизи отпечатка индентора, (б) [18].

менных границ, приводящее к росту светлых или темных доменов, определяется знаком остаточных напряжений, действующих вблизи отпечатка индентора (см. схему на рис. 7,б): светлые домены расширяются и поглощают темные в первом и третьем квадранте, а в двух других квадрантах наблюдается обратное явление. Перестройка доменной структуры протекает за времена порядка минуты даже при комнатной температуре, что свидетельствует о высокой подвижности границ. Частичная или полная монодоменизация кристаллов La_2CuO_4 наблюдалась в [83,93] под действием однородной внешней нагруз-

ки, а также при нагреве или охлаждении в колонне электронного микроскопа [94].

Движение границ доменов в La_2CuO_4 контролируется переориентацией октаэдров CuO_6 [95]. Высокая подвижность двойниковых границ в La_2CuO_4 по сравнению с YBCO означает, что энергия активации переориентации октаэдров CuO_6 ниже, чем энергия активации диффузии кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Наличие в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и La_2CuO_4 доменов и их переключение под действием механических напряжений позволяет отнести эти кристаллы к классу сегнетоэластиков [96]. В обоих случаях двойники возникают при структурном фазовом переходе из более симметричной тетрагональной (параэластической) фазы в менее симметричную орторомбическую (сегнетоэластическую) фазу. Полный кристаллографический анализ доменной структуры La_2CuO_4 выполнен в работах [96–100]. О связи неустойчивости доменной структуры ВТСП соединений с аномалиями акустических свойств см. в обзоре [29].

4. Микротвердость и микрохрупкость монокристаллов, анизотропия механических свойств

Использование монокристаллов в изучении физических свойств началось практически сразу же после открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости перовскитоподобных металлоксидов. Первые монокристаллы соединения YBCO имели форму тонких пластинок размером примерно 1×1 мм в плоскости (001) и толщиной 0,1–0,2 мм в направлении оси [001]. В настоящее время разработаны различные способы получения объемных монокристаллов многих металлоксидов (см. обзор [101]), что позволяет не только расширить круг исследований, но и реально рассматривать перспективу их практического применения.

Малые размеры и форма монокристаллов ограничивали методические возможности их экспериментального изучения. В частности, в исследовании механических свойств таких образцов наиболее подходящим оказался метод микроиндентирования, который в проблеме изучения пластичности и прочности ВТСП остается основным. Будучи сравнительно простым, он полезен при сравнении механического поведения различных материалов, позволяет исследовать анизотропию механических свойств монокристаллов, а также дает информацию о локальных механических характеристиках в случае структурно-неоднородного материала (твердости и трещиностойкости соседних фаз, зерен и межзеренных границ). Наличие высокого гидростатического дав-

ления под тупым индентором обеспечивает пластическую деформацию при более низких температурах, чем это возможно в случае других методов механических испытаний, а также в хрупких материалах, каковыми являются металлоксидные ВТСП.

Хотя физическая интерпретация результатов микроиндентирования затруднительна [102,103], эффективность этого метода обеспечивается наличием определенных корреляций между значениями микротвердости H_V и предела текучести σ_y , а также между значениями критического коэффициента интенсивности напряжений, измеренными по длине радиальных трещин в области отпечатка индентора и определенными стандартными макроскопическими методами [103–107] (подробнее см. разд. 6.3).

Для метода микроиндентирования базовыми являются формулы, связывающие нагрузку на индентор P , длину диагонали отпечатка индентора $2a$ и длину радиальной трещины около отпечатка индентора c с величинами микротвердости по Виккерсу H_V и коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины K_{1c} [108–110]:

$$H_V = 1,854 \frac{P}{(2a)^2}, \quad (1)$$

$$K_{1c} = 0,016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}. \quad (2)$$

Здесь E — модуль Юнга в направлении, перпендикулярном поверхности трещины. Для ряда материалов хорошо выполняется эмпирическое соотношение $E/H_V \simeq 40$ и для определения K_{1c} удобно пользоваться упрощенной формулой:

$$K_{1c} = 0,1 \frac{P}{c^{3/2}}. \quad (3)$$

Поскольку внедрение индентора в материал при постоянной нагрузке является одним из видов кинетического процесса — ползучести [111–113], то время нагружения следует ограничивать моментом завершения пластической деформации, когда отпечатки принимают стационарные, равновесные размеры. В случае хрупких материалов и/или низких температур для этого достаточно 5–10 с.

Согласно закону подобия, обоснованному для конуса и подтвержденному экспериментально для пирамиды [114], микротвердость H_V не должна зависеть от нагрузки P . Однако в большинстве случаев этот закон нарушается в области малых нагрузок [114–118]. По мнению авторов работы [116], более корректное определение твердости H_V и вязкости разрушения K_{1c} должно учитывать пороговую нагрузку P_{th} , с которой начинается пластическая деформация под индентором, и в этом случае в форму-

Таблица 1

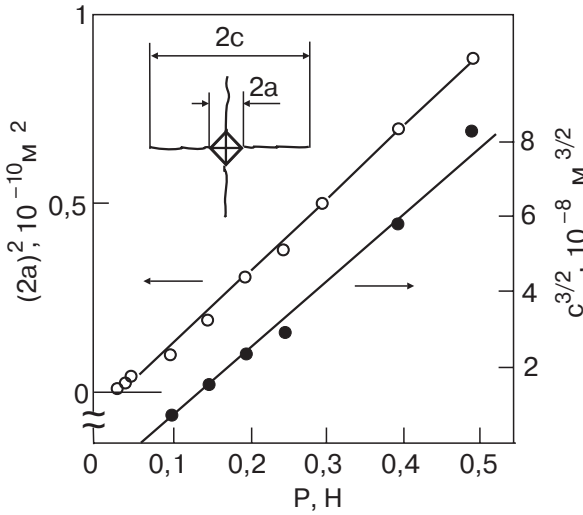


Рис. 8. Зависимость длины диагонали отпечатка и длины радиальной трещины от нагрузки при индентировании плоскости (001) монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Диагонали отпечатков параллельны направлениям $\langle 100 \rangle$, $T = 290 \text{ K}$ [13].

лах (1), (2) и (3) нагрузка P заменяется на разность $(P - P_{\text{th}})$. Результаты измерений удобно представить в координатах $(2a)^2 - P$ и $c^{3/2} - P$, что позволяет найти пороговое значение P_{th} .

На рис. 8 показаны результаты, полученные при индентировании плоскости базиса (001) монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [13]. При $P > 0,5 \text{ H}$ происходит сильное растрескивание индентированного объема, а при $P > 0,7 \text{ H}$ образцы, как правило, разрушались. Измеряя геометрические параметры прямых на графике $(2a)^2 - P$ и используя формулы (1)–(3), получаем для данной поверхности индентирования значения: $P_{\text{th}} = 0,03\text{--}0,04 \text{ H}$, $H_V \approx 9,75 \text{ ГПа}$ и $K_{1c} \approx 0,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$; эти значения типичны для кристаллов иттриевых ВТСП [12–15, 89, 119]. Микромеханические характеристики других редкоземельных купратов, выращенных в идентичных условиях, меняются в довольно широких пределах и для большинства из них находятся на уровне нижних значений H_V и K_{1c} иттриевых образцов: $P_{\text{th}} \approx (0,01\text{--}0,03) \text{ H}$, $H_V \approx (5\text{--}7) \text{ ГПа}$, $K_{1c} \approx (0,3\text{--}0,5) \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [14]. Таблица 1 позволяет сопоставить микромеханические характеристики ВТСП монокристаллов, ряда твердых окислов и кремния: по принятой в литературе классификации ВТСП металлоксиды относятся к группе твердых материалов с высокой склонностью к хрупкому разрушению.

Микромеханические характеристики кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ определяются чистотой исходных окислов, типом и концентрацией легирующих добавок, материалом тигля, газовым составом окружающей среды, сильно зависят от дефектов микро-

Значения микротвердости H_V и критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1c} для монокристаллов YBaCuO , BiSrCaCuO , LCO и LSCO (индентирование базисной плоскости (001)), а также для некоторых типично хрупких оксидных материалов и кремния при комнатной температуре

Кристалл	$T_c, \text{ K}$	$H_V, \text{ ГПа}$	Направление диагонали индентора	$K_{1c}, \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	Ссылка
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	60	8,7	$\langle 100 \rangle$	0,74	[12]
		9,7	$\langle 100 \rangle$	0,43	[13]
BiSrCaCuO фаза (2212)	85	2,5	$\langle 110 \rangle$		[120]
		0,8	$\langle 100 \rangle$		[120]
		0,69		0,22	[121]
		1,27*	$\langle 110 \rangle$		[122]
фаза (2223)*	> 100	0,9*	$\langle 100 \rangle$		[122]
La_2CuO_4		7,44	$\langle 110 \rangle$		[18]
		8,05	$\langle 100 \rangle$	0,96	[18]
$\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$	25	9			[18]
BaTiO_3		5,9		0,59	[12]
Si		9,0		0,70	[12]
MgO		7,7		0,76	[12]
SiO_2 (стекло)		6,3		0,81	[12]

Примечание: *твердость по Кнупу.

структуры и кристаллографической ориентации. Приведем некоторые данные о влиянии на микротвердость и вязкость разрушения анизотропии решетки, двойниковой структуры и влажности.

Ярко выраженная анизотропия всех металлоксидных ВТСП обусловлена их слоистой структурой. Изучение механической анизотропии проводили на монокристаллических образцах толщиной 0,2–0,3 мм [14, 89] и ~ 1 мм [123], а также на больших вытянутых зернах поликристаллического образца [89]. Микротвердость кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ орторомбической модификации одинакова на воздухе и в воде [89] и практически изотропна: величина H_V в пределах точности измерений одинакова на трех базисных гранях $\{100\}$ и не зависит от направления диагонали отпечатка [14], одинакова для двойникованных и раздвойникованных кристал-

лов [89]. Вместе с тем в ряде других работ выявлена существенная анизотропия микромеханических характеристик. Анизотропия первого рода — влияние на измеряемую величину H_V направления диагонали индентора относительно кристаллографического направления на выбранной плоскости [100] — наблюдалась в орторомбических кристаллах YBCO [15], причем в кристаллах, насыщенных кислородом, отношение $(H_V^{<100>} - H_V^{<110>})/H_V^{<110>}$ достигало 50–80%. Анизотропия второго рода — влияние на H_V плоскости индентирования — характеризовалась следующими величинами [123]: $H_V^{(001)}$ примерно на 20% меньше $H_V^{(100)/(010)}$, а в тетрагональной модификации эти различия достигали 50%. На сильно текстурированных образцах (ориентированная текстура) было получено $H_{V(100)/(010)}/H_{V(001)} \simeq 0,6$ [124], что, вероятно, обусловлено влиянием сильно выраженного растрескивания вдоль плоскостей (001). Одна из наиболее вероятных причин анизотропии микротвердости кристаллов металлоксидов — анизотропия развития в них пластических сдвигов.

Длина и направление распространения трещин чрезвычайно чувствительны к кристаллографии индентирования [14,125,126]. Трещины легко распространяются вдоль плоскостей типа {100}, поэтому их направление совпадает с направлением диагонали отпечатка, когда последняя была ориентирована вдоль $\langle 100 \rangle$. В других случаях трещины оказывались более короткими, не совпадающими по направлению с диагональю отпечатка; иногда они плавно меняют свое направление до совпадения с $\langle 100 \rangle$ (рис. 9) и наблюдается тенденция к развитию вторичных трещин. При индентировании плоскости (001) трещины во взаимно перпендикулярных направлениях [010] и [100] имели одинаковые размеры. При нанесении уколов на плоскости (100)/(010) была обнаружена сильная анизотропия зарождения и распространения трещин около отпечатка. Как видно на рис. 9, трещины развивались преимущественно в плоскости базиса (001), для которой поверхностная энергия, по-видимому, минимальна. Это согласуется с наблюдаемыми формами роста кристаллов в виде тонких пластинок, параллельных плоскости (001). Подобная картина развития трещин наблюдалась в [116] при индентировании поверхностей (001) и (100)/(010) образцов, вырезанных из высокотекстурированных поликристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученных расплавной технологией.

Измерение вязкости разрушения раздвойникованных кристаллов показало [84], что имеется небольшая анизотропия K_{1c} между направлениями a и b : средняя величина K_{1c} в направлении оси [100] примерно на 25% больше, чем в направлении оси

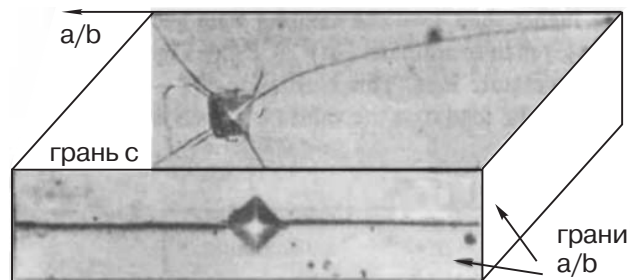


Рис. 9. Форма микротрещин, образующихся возле отпечатка индентора на разных гранях кристаллов $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [14,125].

[010] (0,59 и 0,47 МПа·м^{1/2}). Отношение величин K_{1c} для трещин, распространяющихся перпендикулярно и параллельно базисной плоскости, равно двум. Заметное влияние на распространение трещин оказывают двойниковые границы: средняя величина K_{1c} в плоскости (001) для двойникованных кристаллов примерно на 25% больше, чем для раздвойникованных. Увеличение вязкости разрушения в двойникованном материале связано с рассеянием энергии трещины при пересечении границ двойников и, возможно, за счет движения этих границ под действием поля напряжений трещины.

Водная среда приводит к существенному уменьшению трещиностойкости, среднее значение K_{1c} при индентировании в воде на 35% ниже, чем на воздухе [124] (впрочем, в работе [89] не обнаружено заметного влияния влажности на K_{1c}). Изучение взаимодействия ВТСП материалов с окружающей средой имеет важное практическое значение, когда необходимо обеспечивать стабильность свойств соответствующих элементов приборов. Данная проблема должна рассматриваться отдельно в каждом конкретном случае.

Таким образом, кристаллографические и структурные факторы, а также окружающая среда существенно влияют на механические свойства кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и, в частности, могут быть причиной разброса результатов измерений разных исследователей в отсутствие контроля за этими факторами.

5. Влияние структурных дефектов на механические свойства металлоксидов

Дефекты кристаллического строения металлоксидов оказывают значительное влияние на физико-механические свойства. Особенно ощутимо отрицательное влияние на пластичность ВТСП структурных дефектов, которые увеличивают их изначальную склонность к хрупкости. Основные аспекты влияния дефектов на динамические и стати-

ческие упругие свойства ВТСП были описаны в обзоре [29]. Ниже изложены сведения о влиянии легирования, границ зерен, пористости и гетерофазности на пластичность и прочность поликристаллов и монокристаллов некоторых ВТСП.

5.1. Примесное упрочнение

Известно, что добавление примесей увеличивает механическую прочность кристаллических материалов в силу нескольких причин. Движению дислокаций при дислокационном механизме пластической деформации препятствуют отдельные примесные атомы. Если концентрация примесей превышает предел растворимости, то могут образовываться преципитаты, которые также эффективно препятствуют движению дислокаций. Таким образом, примеси приводят к твердорастворному и преципитатному упрочнению. Кроме того, примеси или их комплексы могут заполнять межзеренное пространство, изменяя тем самым связи между гранулами. Исходя из вышесказанного были предприняты многочисленные попытки улучшения механических характеристик ВТСП керамик с помощью допирования различными примесями путем использования различных механизмов упрочнения. Рассмотрим некоторые результаты в этом направлении.

Авторы [127] выявили значительное упрочнение поликристаллов YBCO при легировании примесями замещения Zn и Li: они наблюдали линейное увеличение H_V с ростом концентрации примесей. Поскольку оптическая микроскопия и дифракция рентгеновских лучей не выявили появления посторонних фаз при легировании, то этот эффект интерпретирован как следствие твердорастворного упрочнения зерен, которое в первом приближении пропорционально относительной разнице ионных радиусов меди и легирующих элементов и их концентрации. Влияние этих примесей на прочностные свойства межзеренных границ не обнаружено. Не проявилось также различие зарядов ионов Cu и Li в упрочнении керамики.

Поликристаллы на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с добавками оксидов редкоземельных металлов Re_y ($y \leq 0,02$) были изучены в [128]. Легирующая добавка входила в структуру ромбической 123 фазы, частично замещая ионы Ba^{2+} и образуя соединения вида $YBa_{2-y}Re_yCu_3O_{7-\delta}$; легирование укрупняло зерна, увеличивало плотность и микротвердость, сохраняло T_c .

Механические и сверхпроводящие свойства были улучшены [129] путем спекания 0,2 вес.% платинового порошка с YBCO. Дальнейшее повышение концентрации Pt улучшало свойства (H_V увеличивалась примерно в 2 раза при изменении вес.% Pt от

нуля до 0,5), но более высокая плотность керамики понижала ее проницаемость для кислорода и уменьшала долю сверхпроводящей фазы и плотность критического тока.

В случае La_2CuO_4 замещение части атомов La атомами Sr привело к заметному увеличению H_V : например, в кристаллах $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ при комнатной температуре эффект составлял ~ 20% [18]. Этот результат не вполне согласуется с данными работы [130]: хотя авторы [130] и говорят об упрочняющем влиянии легирования, но их измерения зарегистрировали понижение H_V при переходе от LCO ($H_V = 9,24$ ГПа) к LSCO ($H_V = 8,94$ ГПа). При этом отмечено увеличение размера зерен керамики, что может быть причиной ее размягчения.

Для поликристаллов $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ [131] наблюдался близкий к линейному рост H_V при увеличении концентрации свинца в интервале $x = 0,2-0,5$, что считается результатом твердорастворного упрочнения. При $x = 0,6$ отмечалось отклонение от линейной зависимости в сторону увеличения H_V , которое может быть связано с преципитатным упрочнением выделениями новой фазы Ca_2PbO_4 (см. разд. 5.4).

5.2. Разупрочняющая роль границ зерен в поликристаллах

Межзеренные границы в поликристаллических образцах являются местами сегрегации примесей и примесных фаз, локализации пор и микротрещин, поэтому они должны играть важную роль в механическом поведении этих материалов. Например, наблюдалось [132] значительное увеличение скорости звука в образцах YBCO, полученных методом гидростатического прессования порошка, после термохимической обработки (отжиг в кислороде при 873 К), сохраняющей их плотность.

Для изучения влияния межзеренных границ на пластичность и прочность YBCO керамик был использован метод микроиндентирования, позволяющий измерять локальную пластическую податливость: были определены и сопоставлены значения микротвердости монокристаллов, центральных областей зерен и окрестностей межзеренных границ в поликристаллах [133]. Гистограммы значений H_V для 50–500 отпечатков, полученных на монокристаллах и поликристаллах при комнатной температуре, показаны на рис. 10. Разброс H_V для монокристаллов (рис. 10,а) находится в пределах погрешности оптических измерений. Гистограмма на рис. 10,б построена по результатам индентирования поверхности крупнозернистого поликристалла (средний размер δ зерна $d \simeq 40$ мкм) через равные промежутки 50 мкм (сплошное индентирование).

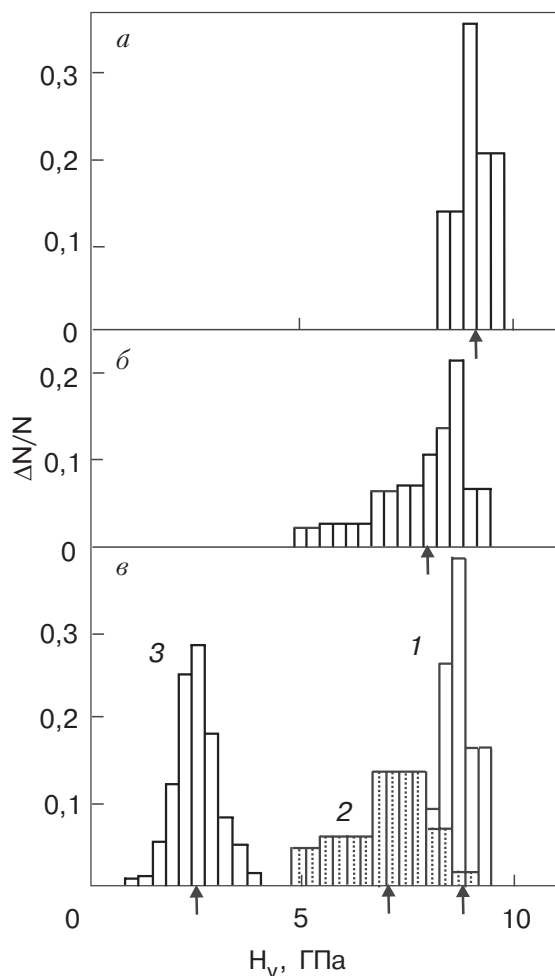


Рис. 10. Гистограммы микротвердости YBCO: монокристаллы, $P = 0,15$ Н (а); крупнозернистый поликристалл, $P = 0,15$ Н, сплошное индентирование (б); гистограмма (б) с разделением данных для кристаллитов (1) и межзеренных границ (2), гистограмма для мелкозернистого поликристалла (3), $P = 2$ Н (в); стрелками отмечены средние значения микротвердости [133].

Обращает на себя внимание асимметрия последней гистограммы (уширение в сторону низких значений H_V), которая может быть связана с вкладом межзеренных границ. Разбиение всего массива данных на две группы, в одну из которых отнесены отпечатки внутри зерна, а в другую — отпечатки в окрестности границ зерен, приводит к разделению гистограммы на две колоколообразные части (рис. 10, в, гистограммы 1 и 2): первая из них близка к гистограмме для монокристаллов (рис. 10, а), а вторая свидетельствует о более низких значениях и заметной дисперсии микротвердости в области границ между кристаллитами. Следовательно, дефекты, ответственные за снижение H_V , сосредоточены в основном на границах зерен.

Разупрочняющая роль межзеренных границ особенно проявляется при измерениях с большой нагрузкой на индентор на мелкозернистом образце [126,133], о чем свидетельствует гистограмма 3 на рис. 10, в. Сопоставление гистограмм 1 и 3 указывает на почти трехкратное различие между средними значениями H_V поликристалла и монокристалла. По-видимому, в случае поликристалла уменьшение H_V с ростом нагрузки на индентор связано с увеличением количества дефектных областей на площади отпечатка индентора и усилением межзеренного растрескивания. В работе [134] наблюдалось увеличение H_V поликристаллических образцов с ростом числа циклов «размол–прессование» при практически неизменной их плотности, что, как считают авторы, свидетельствует о росте прочности связей между кристаллитами за счет активации контактных поверхностей частиц.

Полученные результаты показывают, что неоднородность механических характеристик поликристаллических ВТСП и их низкая, по сравнению с монокристаллами, прочность связаны, главным образом, с межзеренными границами. Структура границ зерен является одним из решающих факторов, определяющих физико-механические и функциональные свойства большинства изделий из металлоксидных ВТСП.

5.3. Влияние пористости образцов на пластичность и прочность

Исследование микротвердости поликристаллов YBCO [14] было проведено на образцах различной плотности при ее изменении от $\rho/\rho_R = 0,33$ до $\rho/\rho_R = 0,92$, где $\rho_R = 6,38$ г/см³ — рентгеновская плотность. Зависимость механических свойств керамики от относительной плотности ρ/ρ_R при комнатной температуре показана на рис. 2 в обзоре [29], где приведены данные по влиянию пористости керамики YBCO на микротвердость [14,135,136], предел прочности и статический модуль Юнга [137]. Результаты измерений удовлетворительно описываются эмпирической формулой [138]

$$M = M_0 \exp[-np], \quad p = 1 - \rho/\rho_R, \quad (4)$$

где M — микротвердость H_V , предел прочности σ_f или модуль Юнга E , p — пористость. Параметр n имеет значения, характерные для традиционных керамик [138]: $n \approx 4,6$ [14,135,136] для зависимости $H_V(p)$; $n = 5,7$ [137] и $n \approx 11$ [139] для зависимости $\sigma_f(p)$; $n \approx 7,8$ для зависимости $E(p)$ [137].

Величина предэкспоненциального множителя $H_{V0} \approx 4,5$ ГПа находится на уровне средних значений микротвердости монокристаллов семейства ReBaCuO, но оказалась в два раза ниже микротвер-

дости лучших образцов иттриевых монокристаллов. Это указывает на то, что в поликристаллах ВТСП локальная деформация под индентором определяется не только микропорами на границах, но и другими дефектами (границами зерен и микротрещинами).

Отметим, что плотность керамики влияет также на вязкость разрушения. Сильное увеличение K_{Ic} с ростом плотности авторы [140] связывают со значительным увеличением размеров зерен при уплотнении материала, которое делает более извилистым путь распространения межзеренной трещины.

Изложенные результаты показывают, что с ростом плотности металлоксидных керамик наблюдается улучшение их механических характеристик. Однако при $\rho \rightarrow \rho_R$ может наблюдаться обратный эффект: усиление растрескивания при охлаждении керамик, обусловленное анизотропией коэффициента линейного расширения. Растрескивание можно подавить путем уменьшения размера зерна, а также оптимизацией условий охлаждения в процессе насыщения кислородом [141].

5.4. Особенности механических свойств гетерофазных *Vi*-содержащих ВТСП

Этот класс ВТСП материалов заслуживает отдельного обсуждения в связи с их высокой технологичностью и обоснованной надеждой получить сверхпроводники с улучшенными критическими параметрами. Как свидетельствует рентгеноструктурный анализ, важной особенностью *Vi*-содержащих ВТСП [142,143] является их склонность к многофазности. Сверхпроводящие фазы в этой системе 2201, 2212 и 2223 обычно описываются общей формулой $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$, где n представляет собой число плоскостей CuO_2 [144].

Различие физических свойств фаз проявляется в механических экспериментах. При изучении микротвердости монокристаллов $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ с $T_c = 82$ К авторы работы [145] обнаружили сильную неоднородность микромеханических свойств (значительный разброс величины H_V) даже в пределах одного оптически однородного образца, но еще больший разброс H_V наблюдался при изучении разных образцов. Измерения, выполненные на серии монокристаллов, показали, что H_V группируются вблизи трех характерных значений 0,5, 1,1 и 3,1 ГПа, которые существенно ниже значений, полученных на монокристаллах $Re-Ba-Cu-O$ ($H_V \simeq 5-10$ ГПа).

Неоднородность механических свойств проявилась также при измерении микротвердости поликристаллических образцов $Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O$ [145]. Наблюдение полированной поверхности образцов в

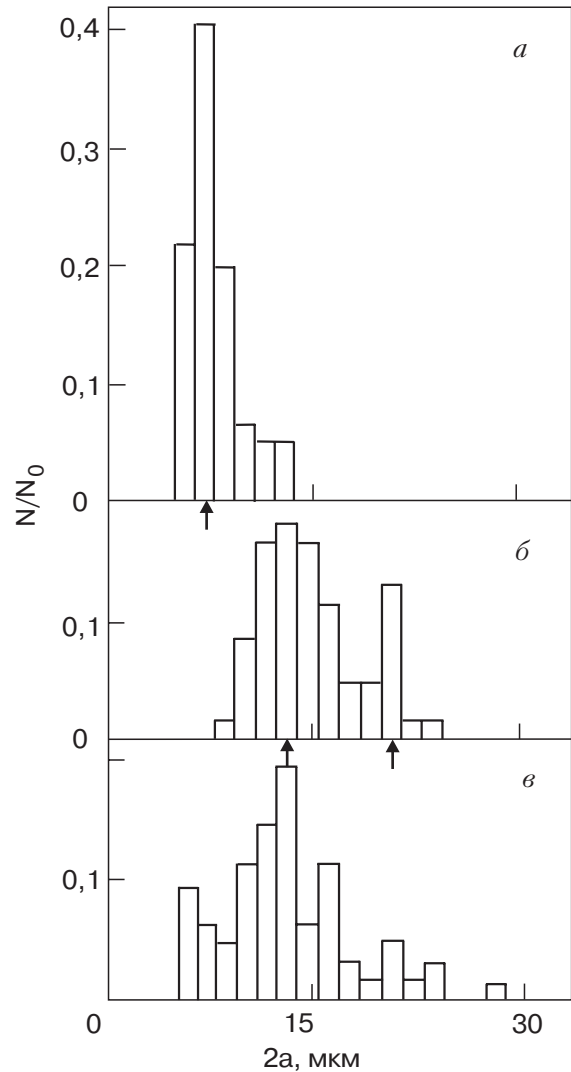


Рис. 11. Гистограммы распределения по размерам отпечатков индентора на поверхности поликристаллического образца $Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O$ при нагрузке на индентор $P = 0,1$ Н: светлые области (а); темные области (б); случайные места (в). Стрелками отмечены диагонали отпечатков, отвечающие максимумам на гистограммах [145].

оптическом микроскопе позволило различить по крайней мере два типа кристаллитов с разной отражающей способностью — светлых и темных, которые имели разную твердость. На рис. 11 показаны гистограммы распределения отпечатков по размерам, полученные при выборочном индентировании поверхности образца в светлых (рис. 11,а) и темных (рис. 11,б) кристаллитах и в случайных местах (рис. 11,в). Максимумы на рис. 11,в хорошо проявляются также на рис. 11,а и 11,б. Значения микротвердости в максимумах ($H_V = 3,8$ ГПа (рис. 11,а) и $H_{V1} = 1,08$ ГПа, $H_{V2} = 0,43$ ГПа (рис. 11,б)) довольно близки к значениям, полученным на монокристаллах. В качестве усредненной характери-

ки поликристаллической керамики, по-видимому, следует рассматривать среднюю величину $H_V = 1,1$ ГПа, вычисленную на основании гистограммы на рис. 11, в.

К сожалению, авторам не удалось связать полученные величины микротвердости с конкретными фазами. Некоторые предположительные суждения, однако, можно сделать, используя следующие данные. В [121] было получено значение $H_V = 0,69$ ГПа, а в [146] $H_V = 0,63$ ГПа для монокристаллов фазы 2212 при комнатной температуре (нагрузка на индентор $P \gtrsim 0,5$ Н). Критическая температура этой фазы $T_c = 85$ К, что близко к значению $T_c = 82$ К образцов, изученных в [145]. Можно думать, что значение твердости $H_V = 1,1$ ГПа (1,08 ГПа для поликристалла) в работе [145] отвечает областям фазы 2212, которая в среднем определяет свойства как монокристалла, так и поликристалла. Измерения микротвердости H_K по Кнупу показали, что для монокристалла фазы 2223 ($T_c = 100$ – 110 К) [122] максимальное значение H_K почти в 2 раза меньше, чем для фазы 2212 [120] (базисная плоскость индентирования): 1,3 ГПа против 2,5 ГПа. Отмечается корреляция между значениями $\max H_K$ и T_c : чем ниже T_c , тем больше $\max H_K$. Аналогичная корреляция наблюдалась на других ВТСП [147]; это согласуется с представлением о повышении T_c с увеличением рыхлости кристаллических структур. Приведенные выше результаты позволяют предположить, что изученные в [145] образцы содержали три фазы с характерными значениями твердости: $H_V = 0,43$ – $0,5$ ГПа (2223); $H_V = 1,1$ – $1,08$ ГПа (2212); $H_V = 3,1$ – $3,8$ ГПа (2201) (эта фаза имеет критическую температуру $T_c = 10$ К [148]).

Большое число исследований посвящено разработке методов получения качественных однофазных образцов системы Bi–Sr–Ca–Cu–O. В работе [149] однофазный материал 2212 был получен методом твердофазного синтеза при строгом контроле над параметрами процесса: давлением кислорода, максимальной температурой спекания, временем отжига, стехиометрией по катионам.

Еще в начале исследований висмутовых ВТСП [150] было обнаружено, что высокотемпературная фаза 2223 стабилизируется при частичной замене атомов Bi атомами Pb, если вводить в исходные компоненты наряду с Bi_2O_3 определенное количество окиси свинца PbO . В работах [151–155] изучены фазовый состав, плотность, пористость, критическая температура и твердость H_V поликристаллических образцов системы $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при вариациях условий твердофазного синтеза и параметра состава в пределах $0 \leq x \leq 0,5$. Оптимальны-

ми оказались образцы с $x = 0,3$: они отличались наиболее высокой объемной долей фазы 2223, высоким значением $T_c = 113$ К, минимальной пористостью $p = 0,23$ и максимальной средней твердостью $H_V = 0,325$ ГПа [155], которая близка к твердости моно- и поликристаллов этой системы [137]. Отклонение от $x = 0,3$ в обе стороны приводило к ухудшению качества керамики по всем параметрам. Ясно, что роль атомов свинца в формировании свойств Bi-ВТСП далеко не сводится только к изменению ее прочностных характеристик. Частичное замещение Bi на Pb приводит к появлению новых фаз, благоприятно влияет на их стабильность, а в поликристаллической керамике способствует улучшению межгранульных сопряжений.

Особенностью кристаллов Bi-ВТСП является значительная склонность к хрупкому разрушению: они имеют низкое значение критического коэффициента интенсивности напряжений $K_{Ic} = 0,11$ МПа·м^{1/2} [145] (для кристаллов фазы 2212 $K_{Ic} = 0,22$ МПа·м^{1/2} [121]) и склонны к образованию под индентором вторичных трещин по базисным плоскостям (001). На рис. 12 показан результат такого растрескивания — поднятие материала в форме «крыши», простирающееся на значительное расстояние от центра отпечатка индентора. Остаточная деформация этого откола порядка 1%, что много для хрупкого металлоксида.

Неоднородность механических свойств, обусловленная гетерофазностью, наблюдалась также в слу-

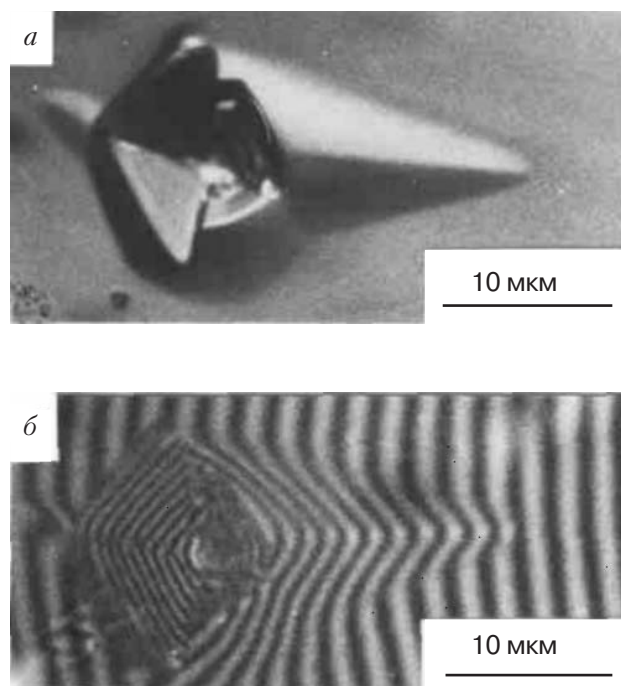


Рис. 12. Поднятие поверхности кристалла Bi–Sr–Ca–Cu–O в форме «крыши»: косое освещение (а), интерференционная картина [145] (б).

чае Тl-содержащих ВТСП [156]. При изучении монокристаллов с основной фазой $TlBa_2CaCu_2O_y$ ($T_c = 110$ К) были зафиксированы два значения микротвердости: $H_V = 0,2$ ГПа и $H_V = (7,6 \pm 0,8)$ ГПа. Как показали исследования других фаз в Тl-ВТСП, первое значение H_V , вероятно, соответствует фазе 2201.

6. Температурная зависимость пластичности и прочности металлоксидов

Одной из важных составляющих проблемы получения и практического использования ВТСП является детальное изучение их механических свойств в широком интервале температур. Деформация и термомеханическая обработка относятся к важнейшим технологическим приемам при изготовлении металлоксидных ВТСП и изделий из них (таблеток, лент, проволоки, катушек), обладающих высокими силами пиннинга и хорошими межзеренными связями, необходимыми для достижения высокой плотности транспортных токов. В процессе эксплуатации элементы изделий могут испытывать значительные механические нагрузки (например, витки магнитов при пропускании больших токов), а внутренние напряжения, возникающие при охлаждении до рабочих температур и последующем отогреве, могут достигать критических величин, что крайне опасно для хрупких по своей природе перовскитоподобных металлоксидов. Данные о температурных зависимостях механических характеристик необходимы также для развития фундаментальных представлений о физической природе процессов, определяющих упругость, пластическую деформацию и разрушение этих материалов в области низких (эксплуатационных) и высоких (технологических) температур.

6.1. Влияние температуры на микротвердость и вязкость разрушения монокристаллов

Микротвердость и вязкость разрушения монокристаллов YBCO при комнатной температуре зависят от многих факторов (условий получения, наличия примесей и добавок других фаз, кислородного индекса) и изменяются в довольно широких пределах $H_V = 5-10$ ГПа и $K_{Ic} = 0,4-1,2$ МПа·м^{1/2} [12-15,157].

На рис. 13 [131,158] обобщены данные по зависимости микротвердости от температуры в интервале от 77 до 1172 К, полученные на кристаллах YBCO орто- и тетрамоификаций. Твердость орторомбической фазы при охлаждении от $T = 300$ К линейно увеличивается без каких-либо аномалий вблизи $T_c \approx 93$ К [133] (кривая 1); аналогичная зависимость имеет место и для более мягких кристал-

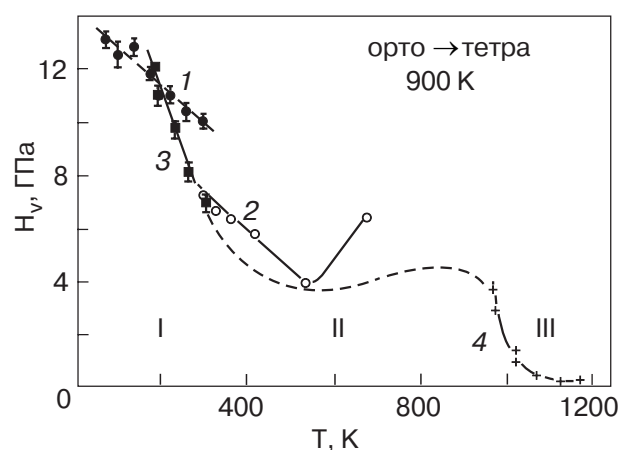


Рис. 13. Температурная зависимость микротвердости монокристаллов YBCO: орторомбическая фаза — $\delta = 0,1$ [133] (1) и кристалл после выращивания [15] (2); тетрагональная фаза — $\delta = 0,9$ [133] (3) и $\delta = 1$ [159] (4). I, II, III — температурные области, в которых контролирующими механизмами пластической деформации предположительно являются дислокационный (I), дислокационно-диффузионный (II) и диффузионный (III).

лов [15] (кривая 2). Увеличение твердости при $T > 550$ К (кривая 2), по-видимому, связано с изменением стехиометрии по кислороду в поверхностных слоях образца при нагревании в атмосфере воздуха. Образцы с тетрагональной структурой имеют меньшую твердость при комнатной температуре, однако она быстро увеличивается с понижением температуры (кривая 3), а в окрестности температуры 200 К наблюдается резкий переход от пластической деформации к хрупкому разрушению под индентором [133]. В области высоких температур 973–1173 К (кривая 4) [159] твердость тетрагональной фазы быстро падает с повышением температуры, уменьшаясь от 3,5 ГПа до 0,05 ГПа. Эта зависимость была получена с помощью индентирования трехгранной пирамидой, изготовленной из окиси циркония с примесью Y_2O_3 ; при самой высокой температуре наблюдалась реакция материала пирамиды с кристаллом, поэтому значение при $T = 1173$ К вызывает сомнение.

На рис. 14 [157] показана зависимость $H_V(T)$ в интервале температур 40–293 К для образца, вырезанного из массивного псевдокристалла (ориентированной текстуры) состава $Y_{123} + 40$ мол.% $Y_{211} + 0,5$ вес.% Pt, который выращен из расплава по специальной технологии (плоскость индентирования (001)). При значительном разбросе точек можно отметить почти линейный характер зависимости $H_V(T)$, отсутствие особенностей и значительное увеличение твердости при понижении температуры: $H_V(40 \text{ К})/H_V(293 \text{ К}) \approx 3,5$ (эта зависимость ана-

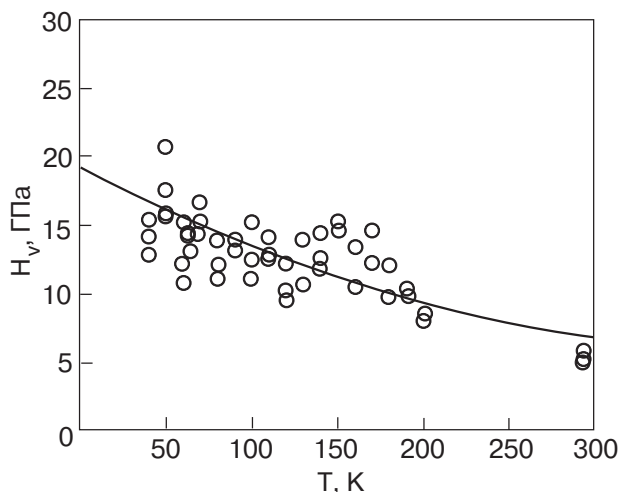


Рис. 14. Температурная зависимость микротвердости псевдомонокристалла YBCO [157].

логична показанной на рис. 13). Наблюдается хрупкий характер разрушения этих образцов, о чем свидетельствует поведение вязкости разрушения: K_{1c} не зависит от температуры или увеличивается от 0,4 до 1,3 МПа·м^{1/2} с ростом температуры. Отметим, что численные значения и поведение с температурой K_{1c} зависят от принятой для расчетов модели трещины под индентором.

Зарегистрированное в [157] более высокое, чем для других систем (см. табл. 1), значение K_{1c} свидетельствует об упрочняющей роли частиц второй фазы Y211, которая заметно тверже матрицы. В измерениях при комнатной температуре методом наноиндентирования [160] получены следующие характеристики: фаза Y211 — $E = (213 \pm 5)$ ГПа, $H_V = (14,4 \pm 2)$ ГПа; матрица Y123 — $E = (143 \pm 4)$ ГПа, $H_V = (10,0 \pm 1,9)$ ГПа для плоскости (001) и $E = (182 \pm 4)$ ГПа, $H_V = (10,8 \pm 1,7)$ ГПа для плоскостей (100)/(010). Существенное упрочнение и улучшение токонесущих свойств фазы Y123 при введении частиц Y211 получено также в работах [161–163]. Увеличение K_{1c} матрицы обусловлено рассеянием энергии трещин на границах раздела и притуплением носика трещины. Таким способом удастся частично преодолеть повышенную склонность соединений YBCO к хрупкому разрушению и повысить прочность и вязкость разрушения.

Величина и характер температурной зависимости механических характеристик монокристаллов YBCO чрезвычайно чувствительны не только к наличию в них частиц второй фазы или к концентрации кислорода δ , но и к незначительным, часто неконтролируемым, примесям, поступающим при выращивании из материала тигля. В [119] изучены температурные зависимости $H_V(T)$ и $K_{1c}(T)$ кристаллов YBCO двух серий, выращенных в алундо-

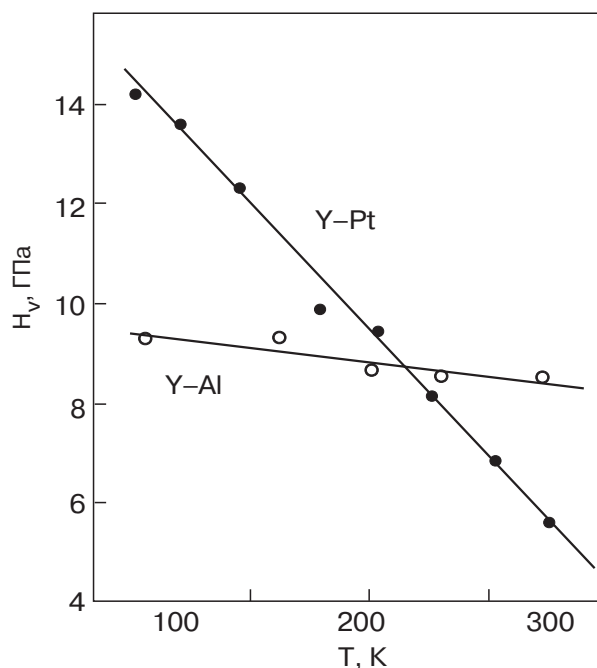


Рис. 15. Температурная зависимость микротвердости монокристаллов YBCO серий Y-Pt и Y-Al [119].

вом Y-Al и платиновом Y-Pt тиглях. Кристаллы имели близкие значения кислородного индекса $\delta = 0,3-0,4$ и критической температуры $T_c \approx 60$ К, но сильно отличались по величинам H_V и K_{1c} и характеру температурных зависимостей K_{1c} (рис. 15 и рис. 16). Для кристаллов серии Y-Al твердость и вязкость разрушения слабо зависят от температуры, в то время как для кристаллов серии Y-Pt твердость и вязкость разрушения существенно увеличи-

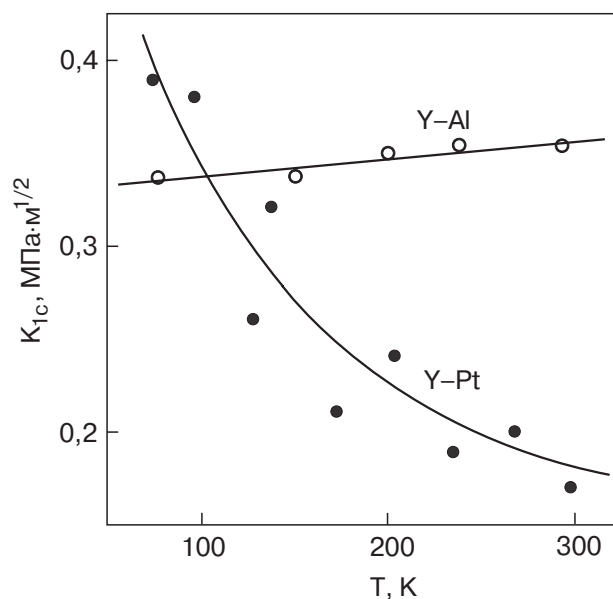


Рис. 16. Температурная зависимость вязкости разрушения монокристаллов YBCO серий Y-Pt и Y-Al [119].

ваются при понижении температуры от 300 до 77 К. Отметим, что по твердости псевдомонокристаллы, упрочненные частицами Y211 [157], близки к кристаллам серии Y–Pt, однако они характеризуются зависимостью $K_{1c}(T)$, которая скорее всего подобна таковой для кристаллов серии Y–Al.

Известно, что температурные зависимости K_{1c} различных материалов имеют вид немонотонных кривых с максимумом при температуре хрупко-пластического перехода T_x [164,165] (рис. 17). Этот параметр при низких температурах определяется межатомными силами (модель идеальной трещины) и поэтому слабо зависит от температуры (область I на рис. 17) [164,165], а его рост в окрестности T_x (область II) объясняется началом пластической деформации [164–168]. Область III соответствует формированию в вершине трещины хорошо развитой пластической зоны, когда рост трещины имеет вязкий характер. Использование формул линейной механики разрушения для вычисления K_{1c} в этих условиях некорректно, и необходим учет термически активированных процессов пластической деформации, приводящих к сильной температурной зависимости K_{1c} .

Рост K_{1c} при понижении температуры для кристаллов серии Y–Pt (рис. 16) указывает на то, что измерения относятся к области III и для них температура $T_x < 77$ К. По-видимому, образование и развитие трещин в этих кристаллах связано не только с действием нормальных напряжений под индентором, существенную роль играют также процессы развития дефектной структуры в области отпечатка, в частности — скольжение дислокаций. Следова-

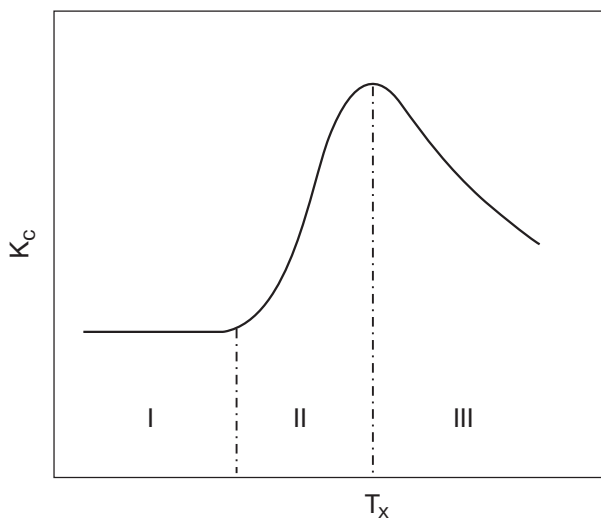


Рис. 17. Схема температурной зависимости вязкости разрушения K_{1c} для хрупких материалов вблизи температуры хрупко-пластического перехода T_x [119].

тельно, приведенные на рис. 16 значения K_{1c} для кристаллов серии Y–Pt лишь приблизительно характеризуют их склонность к хрупкому разрушению.

Слабая зависимость $K_{1c}(T)$ для кристаллов серии Y–Al (рис. 15) дает основание считать, что для них измерения относятся к области I на рис. 17, в которой величина K_{1c} является базовой характеристикой хрупкости и определяется только фундаментальными константами кристалла. Для идеально хрупкого разрушения кристаллов справедливо соотношение Гриффитса–Орована [165]

$$K_c^2 = 2\gamma E / (1 - \nu^2), \quad (5)$$

где E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона, γ — поверхностная энергия для плоскостей раскрытия трещины. Формула (5) позволяет оценить поверхностную энергию γ , если известны значения модулей упругости. Примем $\nu = 0,3$; $E_{11} = E_{22} = 157$ ГПа вдоль осей [100] и [010] и $E_{33} = 89$ ГПа вдоль [001] [29,89]. Тогда при индентировании плоскости (001) имеем $\gamma_{100/010} \approx 360$ эрг/см² ($K_{1c} \approx 0,35$ МПа·м^{1/2}), а при индентировании боковой поверхности получаем $\gamma_{100/010} \approx 1400$ эрг/см² ($K_{1c} \approx 0,7$ эрг/см²) и $\gamma_{001} \approx 160$ эрг/см² ($K_{1c} \approx 0,2$ МПа·м^{1/2}). Как и следовало ожидать, плоскость спайности (001) обладает заметно меньшей энергией по сравнению с другими поверхностями, и по ней легче всего идет разрушение сколом. Отметим, что полученные таким способом значения γ сопоставимы со значениями, вычисленными теоретически для ряда ионных, металлических и ковалентных кристаллов [169] или измеренными экспериментально [170].

Приведенное выше обсуждение показывает, что микромеханические характеристики ВТСП чувствительны к дефектному и примесному состояниям материала, т.е. технологическим факторам, которые не всегда достаточно хорошо известны.

Образование отпечатка при вдавливании индентора в твердое тело под определенной нагрузкой происходит в две стадии [107,111,112]. На первой стадии индентор быстро погружается в материал, пока локальные напряжения не понизятся до критической величины, ниже которой высокоскоростная почти атермическая деформация прекращается; на этой стадии образуется начальный (нуль-временной) отпечаток. На второй стадии отпечаток увеличивается в результате сравнительно медленного термически активированного пластического течения. Если на первой стадии высокие локальные напряжения способны активизировать динамические процессы зарождения и размножения дислокаций, то на второй стадии основным является термоактивированное движение дислокаций. В области высоких

температур $T \sim 0,5T_m$ (T_m — температура плавления) установлена прямая связь между кинетикой микропластичности под индентором и кинетикой макроскопической ползучести для таких разных кристаллических материалов как In, Pb, Sn, Al, MgO, карбид кремния [111]; для германия микропластичность связана с подвижностью индивидуальных дислокаций [113].

В случае кристаллов ВТСП закономерности развития пластической деформации под индентором неизвестны, и данные индентирования могут служить только косвенными свидетельствами о механизмах макропластичности. В низкотемпературной области (I на рис. 13) зависимость $H_V(T)$ существенно сильнее, чем зависимость модуля Юнга от температуры: при понижении температуры от 300 до 77 К твердость увеличивается на 25–35% или даже в 3 раза [119,158], а увеличение упругих констант не превышает 8% [29]. Это свидетельствует о термоактивированном характере формирования пластической зоны под индентором.

Для оценки активационных параметров процесса микропластической деформации воспользуемся приближенным соотношением между микротвердостью и температурой [171], которое является следствием уравнения Аррениуса для термически активированной деформации:

$$H_V = \frac{\beta \ln m}{\gamma} (U_0 - kT). \quad (6)$$

Здесь U_0 — характерная энергия активации процесса (высота потенциального барьера); γ — активационный объем; $\beta \simeq 6$ — множитель, включающий в себя фактор Шмида и коэффициент пропорциональности между величинами микротвердости и предела текучести; m — отношение предэкспоненты в уравнении Аррениуса к характерному значению скорости пластической деформации под индентором, $\ln m \simeq 20$ [133]. Результаты оценки приведены в табл. 2. Видно, что по абсолютной величине и характеру зависимости $H_V(T)$ монокристаллы YBCO, LCO и LSCO наиболее близки к элементарным полупроводникам Si и Ge [171]. Можно предположить, что механизмы пластической деформации этих кристаллов имеют общую природу: наиболее вероятным является движение дислокаций в рельефе Пайерлса. В случае металлоксидов параметры рельефа определяются сильными ионно-ковалентными связями между компонентами кристаллической решетки. Есть также основание считать, что определенный вклад в формирование отпечатка может вносить краудионный механизм массопереноса [15,172].

Высокотемпературная деформация кристаллов тетрагональной фазы (область III на рис. 13, кривая 4) [159], скорее всего, связана с диффузионными процессами, тогда промежуточная область II должна контролироваться смешанными диффузионно-дислокационными механизмами пластического течения (см. разд. 6.4).

Таблица 2

Величины микротвердости, ее температурной чувствительности и эмпирические значения параметров уравнения Аррениуса (6) для кристаллов La_2CuO_4 [18], $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [18], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [119,173] и Ge [171].

Кристалл	Концентрация кислорода δ или стронция x	Параметры зависимости $H_V(T)$			Термоактивационные параметры	
		$H_V(T)$, ГПа		$\delta H_V / \delta T$, 10^{-2} ГПа/К	U_0 , эВ	$\gamma \cdot 10^{30}$, м ³
		292 К	0 К			
La_2CuO_4	—	6,9	11,8	1,6	1,27	103,5
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	0,15	9,0	12,2	1,1	1,9	150,5
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-Pt)	0,1–0,3	9,9	14,65	1,6	1,57	103,5
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-Al)		9,8	14,6	1,6	1,6	103,5
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-Pt)	0,4	5,3	17,1	4	0,73	41,4
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-Al)		9,1	14,8	1,95	1,3	84,9
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-Pt)	0,9	4	16,45	4,25	0,66	39,0
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-Al)		6,75	20,4	4,6	0,8	36
Ge	—	7,5	19	4	1,5	80

Примечание: значения $H_V(T = 0)$ получены путем экстраполяции экспериментальных зависимостей; в случае Ge линейность зависимости $H_V(T)$ нарушается при $T < 550$ К.

6.2. Температурная зависимость микротвердости и предела прочности поликристаллов различной плотности

Как отмечалось ранее, метод индентирования весьма эффективен при оценке структурной неоднородности материалов благодаря возможности точной локализации отпечатка индентора на поверхности образца и чувствительности микротвердости к наличию дефектов. В частности, при достаточно больших значениях нагрузки на индентор P значения H_V могут в определенной мере давать информацию о макроскопической плотности керамики. На рис. 18 показаны температурные зависимости в интервале 77–300 К микротвердости поликристаллических образцов YBCO с примерно одинаковым средним размером зерна ($d \approx 5$ мкм), но с различными плотностями ($\rho/\rho_R = 0,73; 0,91$ и $0,98$), при двух нагрузках на индентор [131]: при $P_2 = 2$ Н площадь отпечатка в несколько раз превосходила площадь отдельного зерна, а при $P_1 = 0,15$ Н размеры зерен и отпечатков были соизмеримы. Значения H_V , полученные при малой нагрузке P_1 , близки к твердости зерен, а измерения при большой нагрузке P_2 дают среднюю твердость образца

Существенное снижение H_V при увеличении нагрузки на индентор связано с вкладом слабых межзеренных границ и процессом трещинообразования по границам зерен. В работе [133] отмечается близкий к линейному рост H_V и отсутствие заметных аномалий при понижении температуры, а также сильная зависимость микротвердости от плотности, которая при всех температурах была описана экспоненциальным законом (4). При этом величина H_{V0} зависит от температуры и нагрузки на индентор: этот параметр возрастает с понижением температуры при $P_2 = 2$ Н от 4,5 до 7,5 ГПа, а при $P_1 = 0,15$ Н – от 6,5 до 11 ГПа.

Коэффициент в показателе экспоненты в формуле (4) $n \approx 4,6$ при нагрузке $P_2 = 2$ Н оставался неизменным во всем исследованном интервале температур (это видно из параллельности прямых на вставке на рис. 18,б), а при нагрузке $P_1 = 0,15$ Н он возрастал от 2,6 (300 К) до 3,6 (77 К) (см. вставку на рис. 18,а). Причиной увеличения n с понижением температуры и увеличением нагрузки на индентор является, вероятно, образование микротрещин на границах зерен, которые усиливают зависимость твердости от плотности (пористости) керамики.

Основными причинами малых значений H_V для поликристаллических образцов YBCO при температурах 77–300 К следует считать пористость и ослабленные границы зерен. Роль границ наглядно демонстрируют зависимости $H_V(T)$ для кристаллитов и областей межзеренных границ, усредненные по

нескольким сериям измерений на одном образце крупнозернистой керамики (рис. 19 [133]). На этом рисунке приведены также усредненные данные

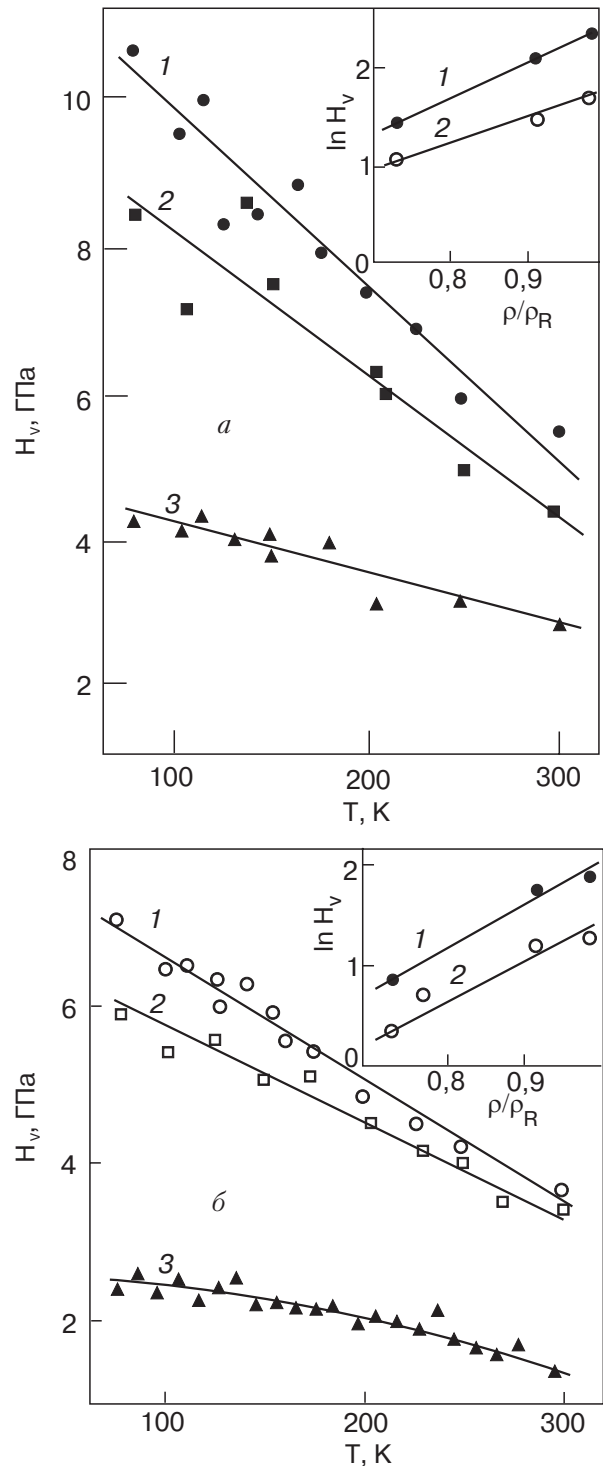


Рис. 18. Температурные зависимости микротвердости керамик YBCO при нагрузках на индентор $P_1 = 0,15$ Н (а) и $P_2 = 2$ Н (б) [131]. Относительные плотности $\rho/\rho_R = 0,98$ (1), $0,91$ (2) и $0,73$ (3). На вставках показаны зависимости $\ln H_V$ от ρ/ρ_R при двух температурах T , К: 77 (1) и 293 (2).

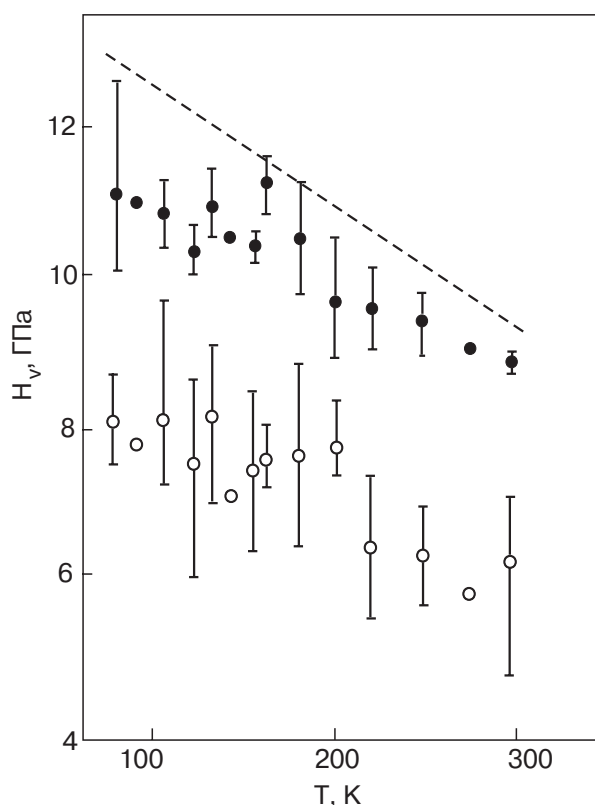


Рис. 19. Усредненные по нескольким циклам измерений на одном образце зависимости $H_V(T)$ для кристаллитов (●) и для областей межзеренных границ (○) крупнозернистого поликристалла YBCO. Штриховая линия — усредненные данные для нескольких монокристаллов, нагрузка на индентор $P = 0,15$ Н [133].

(штриховая линия) для нескольких монокристаллов YBCO. При всех температурах максимальные значения H_V для кристаллитов близки к микротвердости монокристаллов, а значения H_V для межзеренных областей заметно ниже. Относительно большой разброс данных и меньшие средние значения H_V для кристаллитов по сравнению с монокристаллами могут быть связаны с отклонением плоскости индентирования кристаллитов керамики от базисных плоскостей, а также с дефектной структурой границ зерен, которые являются самым слабым и сильно неоднородным структурным элементом керамики. Как было отмечено выше, улучшить механические свойства поликристаллов удается, вводя в систему YBCO серебро, окислы ZrO_2 или HfO_2 , которые улучшают связь между зернами и не нарушают при этом сверхпроводящие свойства материала.

Подробное исследование влияния вариаций плотности в интервале $3,6\text{--}5,5$ г/см³ на температурное поведение макроскопического предела прочности поликристаллов YBCO было проведено в работе [137]. Температурные зависимости предела прочности на сжатие σ_f показаны на рис. 20. Влияние тем-

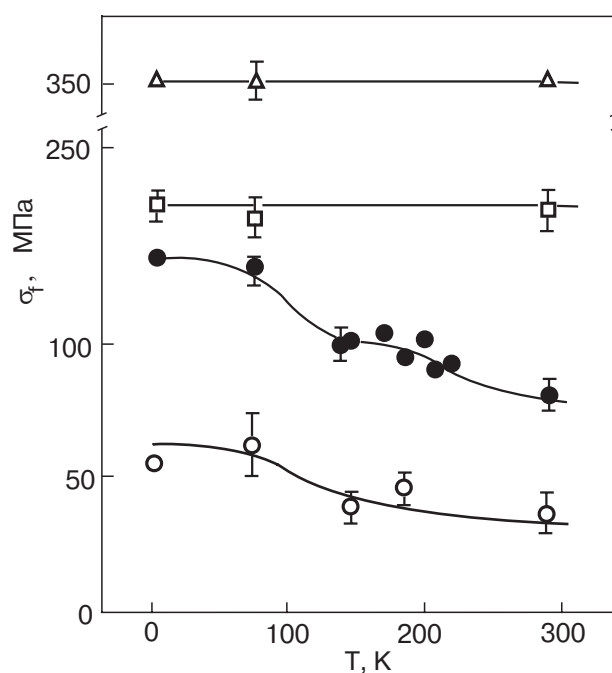


Рис. 20. Температурные зависимости предела прочности σ_f образцов YBCO различной плотности ρ , г/см³: 3,6 (○), 4,6 (●), 5,2 (□), 5,9 (△) [137].

пературы на σ_f отсутствовало для образцов с $\rho \geq 5,2$ г/см³, но для менее плотных керамик σ_f увеличивалось на 50% при понижении температуры от 300 до 77 К. Зависимости статического модуля Юнга E и предела прочности σ_f от плотности хорошо описываются соотношением (4) с эмпирическими значениями параметров соответственно $E_0 = 130$ ГПа, $n = 7,8$ и $\sigma_{f0} \geq 4 \cdot 10^3$ ГПа, $n = 11$. Обращает на себя внимание anomalно высокое значение σ_{f0} . Фрактографическими исследованиями установлено, что по мере повышения плотности образцов межгранульный характер разрушения сменяется на транскристаллитный, то же происходит при понижении температуры. Для образцов с низкой плотностью отмечено также наличие на температурных зависимостях σ_f слабо выраженных особенностей в области 60–200 К, коррелирующих с аномалиями акустических характеристик [137]. Незначительное влияние температуры на величину σ_f для пористой и плотной керамики при $T < 300$ К, по-видимому, обусловлено чисто хрупким характером разрушения в этих условиях.

Низкотемпературные механические свойства поликристаллической керамики Bi-ВТСП изучены менее подробно. На рис. 21 показаны температурные зависимости микротвердости $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (2223) (рис. 21,а [131]) и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ (2212) (рис. 21,б [146]). В обоих случаях H_V линейно увеличивается с понижением температуры, при этом

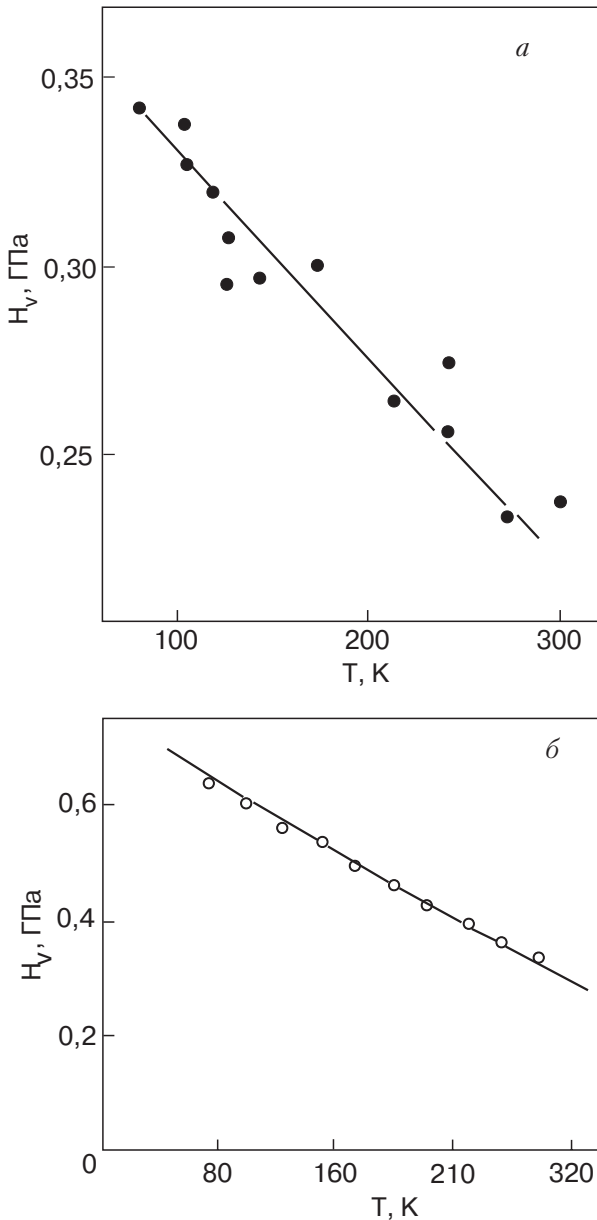


Рис. 21. Температурная зависимость микротвердости поликристаллов Bi-2223 (а) [131] и Bi-2212 (б) [146].

величина твердости фазы 2212 выше и зависимость твердости от температуры значительно сильнее по сравнению с фазой 2223. Аномалии вблизи T_c не обнаружены.

6.3. Сравнение микро- и макромеханических характеристик

Теоретический анализ процесса микроиндентирования был выполнен [107] для модели идеального упругопластического твердого тела и привел к соотношению $H_V \simeq 3\sigma_y$ между микротвердостью H_V и пределом текучести при простом сжатии/растяжении σ_y . Данное соотношение описывает свойства реальных материалов с высокими значениями σ_y , но с

небольшим резервом пластичности. Это так называемые «жесткопластичные» материалы, для которых разрушение наступает после небольшой пластической деформации и предел прочности $\sigma_f \simeq \sigma_y$; к ним относятся, например, сильно наклепанные металлы. Аналогичными свойствами обладают некоторые плотные металлооксидные керамики YBCO и BSCCO, если макроскопические механические испытания проводятся в условиях высокого всестороннего давления, затрудняющего развитие трещин. Например, для керамики YBCO с $\rho \simeq 0,92\rho_R$ при комнатной температуре $H_V = 4,3$ ГПа [14], а при испытаниях в условиях гидростатического давления получено значение $\sigma_y = 1,25$ ГПа [22]; следовательно, $H_V/\sigma_y \simeq 3,2$.

Следующий класс материалов можно условно назвать «пластичным». Материалы этого класса обладают низким пределом текучести σ_y и продолжительной стадией пластического течения с большим коэффициентом деформационного упрочнения, в результате чего разрушение наступает при напряжениях $\sigma_f > \sigma_y$. Для этих материалов величина отношения H_V/σ_y зависит от многих факторов и обычно оказывается во много раз больше трех [108]. Аналогов таким материалам среди металлооксидных систем не обнаружено.

Можно также выделить специальный класс «хрупкопластичных» материалов, которые обнаруживают заметную локальную пластичность под индентором, но в макроиспытаниях разрушаются хрупко. Для этих материалов легко измерить предел прочности σ_f , а «потенциальный» макроскопический предел текучести $\sigma_y > \sigma_f$ остается неизвестным. При изучении таких материалов целесообразно определять и анализировать отношение H_V/σ_f , для которого будет выполняться неравенство $H_V/\sigma_f \gtrsim 3$. По-видимому, достаточно плотные керамики YBCO в условиях нормальных давлений относятся к этому классу материалов. В работе [137] керамика YBCO с плотностью $\rho \simeq 0,92\rho_R$ при сжатии в обычных условиях разрушалась хрупко при напряжении $\sigma_f = 0,35$ ГПа и для нее $H_V/\sigma_f \simeq 12$.

И, наконец, некоторые материалы могут быть классифицированы как «хрупкие»: для них и отпечаток индентора формируется преимущественно путем образования микротрещин, и в макроиспытаниях разрушение имеет чисто хрупкий характер. Чаще всего эти материалы разрушаются при очень высоких напряжениях порядка теоретической прочности ($\sigma_f \simeq \sigma_T \sim (10^{-2}-10^{-1})E$) и для них экспериментальные данные удовлетворяют неравенствам $1 \lesssim H_V/\sigma_f < 3$. Ряд монокристаллов металлооксидных соединений обладает характерными признаками материалов этого класса. Например, измерение при

комнатной температуре твердости кристаллов системы BSCCO 2212, а также предела прочности и модуля Юнга усов этой системы, состоящих из нескольких монокристалльных пластинок, привело к значениям $H_V = 0,6-1,1$ ГПа [121,145,146], $\sigma_f = 0,94$ ГПа и $E = 92$ ГПа [174]. В этом случае выполняются соотношения $\sigma_f/E \simeq 10^{-2}$, $H_V/\sigma_f \simeq 1$, и авторы специально отмечают, что при измерениях твердости наблюдалось разрушение материала под индентором, а разрушение усов при растяжении происходило без заметных проявлений пластической деформации.

Для монокристалла $YBa_2Cu_3O_7$ при $T = 77$ К твердость $H_V = 13,2$ ГПа [133], а предел прочности, измеренный при той же температуре в ионно-полево микроскопе, $\sigma_f = 3,1-5,4$ ГПа [175-177]; следовательно, $H_V/\sigma_f \simeq 4,3-2,6$ и $\sigma_f/E_{33} = 1/16-1/30$, где E_{33} — модуль Юнга в направлении [001]. Столь же высокое значение $\sigma_f \simeq (4,3 \pm 0,7)$ ГПа при 77 К было получено для монокристалльных усов $LuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в работе [174]. В [159] были получены температурные зависимости микротвердости (см. рис. 12) и напряжения разрушения σ_f на изгиб для монокристаллов YBCO в условиях высоких температур 1023-1173 К: при температурах 1073, 1123 и 1173 К отношение этих величин $H_V/\sigma_f \simeq 1$ и при $T = 1023$ К — $H_V/\sigma_f \simeq 2,4$, а предел прочности изменялся от ~ 300 МПа при 1023 К до ~ 30 МПа при 1173 К.

Таким образом, монокристаллы и поликристаллы металлоксидных ВТСП в большинстве случаев проявляют характерные признаки хрупкопластических и хрупких материалов и только некоторые из них в специальных условиях (высокие давления или высокие температуры (см. следующий раздел)) могут быть отнесены к классу жесткопластичных материалов.

6.4. Особенности высокотемпературной пластической деформации

Термическая обработка металлоксидных керамик в условиях высоких температур является важнейшей составляющей технологии получения ВТСП с оптимальным сочетанием механических и сверхпроводящих свойств, поэтому экспериментальному изучению высокотемпературной пластичности этих материалов посвящено большое количество работ. Результаты этих исследований весьма разнообразны и противоречивы, что создает значительные трудности при их систематизации и физической интерпретации в терминах элементарных механизмов неупругой деформации: атомной диффузии отдельных химических составляющих, скольжения и переползания дислокаций, развития микротрещин и т.п.

Причины появления таких трудностей понятны: разнообразие методов механических испытаний и условий эксперимента; сложность химического состава и разнообразие кристаллических и дефектных структур изучаемых материалов; совместное и сопоставимое по эффективности действие нескольких элементарных механизмов пластической деформации при высоких температурах, что затрудняет их разделение. Учитывая практическую важность обсуждаемой в данном разделе проблемы, мы приведем ниже ряд экспериментальных результатов, полученных при ее изучении, не претендуя при этом, в силу указанных выше причин, на глубину и строгость физической интерпретации эмпирического материала.

Обычно хрупкие металлоксидные системы могут деформироваться пластически благодаря действию термоактивированных механизмов, таких как скольжение и переползание дислокаций, проскальзывание по границам зерен, внутризеренная и зернограничная диффузия, рекристаллизация. Данное утверждение сначала будет подкреплено результатами изучения системы YBCO, а другие соединения будут рассмотрены в конце раздела.

Уже первые исследования механических свойств керамики YBCO показали, что при нагревании орто- и тетрафаз можно наблюдать переход от хрупкого разрушения к пластической деформации в области температур 800-900 К [159,178,179]. Однако возможность реализации такого перехода, по-видимому, зависит от условий и режима нагревания. В работе [180] появление некоторой остаточной деформации было связано не с пластическим течением, а с замедленным растрескиванием образца по границам кристаллитов. С другой стороны, керамика YBCO пластифицируется при нагревании в условиях гидростатического давления: в работе [181] в экспериментах на сжатие орторомбической фазы Y123 при наложенном гидростатическом давлении 1 ГПа в области температур 750-950 °С наблюдали деформацию до 70%. Значительные пластические деформации образцов керамики YBCO достигаются в условиях высокотемпературной ползучести [25, 182]. Если скорость установившейся ползучести не превышает $\dot{\epsilon} \simeq 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, то величина деформации без разрушения может превышать 30%, при этом важно то, что критические параметры сверхпроводимости материала практически не изменяются [182].

Нагревание керамики приводит к весьма значительному понижению ее предела текучести. Так, в [181] при скорости деформации $\dot{\epsilon} \simeq 2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ изменение температуры от 1023 до 1223 К привело к понижению предела текучести от 450 МПа до 90 МПа, а в [25] при $\dot{\epsilon} \simeq 4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ величина предела текуче-

сти снизилась от 160 МПа при $T = 1248$ К до 0,6 МПа при $T = 1098$ К. Кроме того, наблюдается существенная зависимость пластической податливости от скорости деформирования: в работе [181] зарегистрировано изменение предела текучести в пределах 150–1000 МПа при увеличении $\dot{\epsilon}$ от $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ до $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (температура деформации 1023 К).

В большинстве случаев наблюдаемая в экспериментах зависимость пластической податливости поликристаллических ВТСП материалов от переменных «деформирующее напряжение σ – скорость деформации $\dot{\epsilon}$ – температура T » описывается кинетическим уравнением активационного типа (уравнением Аррениуса):

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-U/kT). \quad (7)$$

Численные значения параметров этого уравнения (энергии активации U , показателя степени n и предэкспоненциального множителя A) зависят от типа ВТСП соединения, условий эксперимента и множества структурных факторов. В ряде случаев широкий интервал температур от комнатной до предплавильных разделяется на несколько интервалов с постоянными значениями этих параметров в пределах отдельного интервала. Эмпирические оценки численных значений параметров U , n и A позволили исследователям с определенной долей достоверности высказывать предположения о физической природе механизмов, контролирующих пластичность изучаемых материалов в условиях конкретного эксперимента. В некоторых случаях такие заключения подкрепляются данными структурных исследований деформированных материалов методами металлографии и электронной микроскопии.

Изучение температурной зависимости предела текучести поликристаллов Y123 [25] показало, что имеется три температурных интервала, различающихся величиной показателя степени n и значением энергии активации U : при 825–875 °С – $n = 2,5$, $U = (5 \pm 1)$ эВ; 925–975 °С – $n = 1,5$, $U = (10,4 \pm 1,5)$ эВ; 875–925 °С – n и U имеют промежуточные значения. По мнению авторов, столь высокие значения U и степенная зависимость скорости деформации от σ с $n \sim 1-3$ характерны для чисто диффузионных или дислокационно-диффузионных процессов в объеме или на границах зерен, которые контролируются диффузией наименее подвижных тяжелых катионов, образующих каркас кристаллической решетки металлоксидов: Y, Ba, Sr, Ca. Вместе с тем изучение микроструктуры деформированных образцов свидетельствует об определенном участии в этих процессах внутризеренного дислока-

ционного скольжения и зернограничного проскальзывания.

Керамика Y123 с субмикронным размером зерна обладает свойствами, характерными для сверхпластичных материалов [183]: при температурах выше 775 °С образцы деформировались пластически до 25–110%. При $T = 850$ °С и $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ микротрещины наблюдались только после деформации 50%, а в некоторых образцах микротрещины отсутствовали даже при 70%. В процессе деформации размер зерен не изменялся, образцы оставались однофазными и $T_c \simeq 88$ К после 50% деформации. Параметры уравнения (7) ($n = 2$ при 800 °С и $n = 1,8$ при 850 °С, $U = 7,5$ эВ) свидетельствуют о том, что сверхпластичность в данном случае контролируется межзеренным проскальзыванием, которое обеспечивается диффузией по границам зерен тяжелых катионов. Эти представления согласуются с результатами изучения ползучести мелкозернистой керамики при температурах 800 и 850 °С в [182]. В связи с этим авторы работы [184] предложили описывать сверхпластичность ВТСП керамик уравнением типа (7), в котором $A \propto d^{-3}$ (d – размер зерна), $n = 2$ и $U = U^{gb}$ – энергия активации диффузии тяжелых катионов по границам зерен.

Как показано в небольшом числе экспериментов, при высоких значениях деформирующих напряжений показатель степени $n > 2$. По мнению авторов [176] это не согласуется с представлениями о диффузии по границам зерен и при описании деформации здесь необходимо учитывать механизмы генерации и движения базисных дислокаций и микрорастрескивание, появление которого связано с отсутствием в перовскитоподобной структуре пяти независимых систем скольжения, необходимых для обеспечения пластичности поликристаллического образца. Кинетику пластической деформации при высоких напряжениях предлагается описывать стандартным законом дислокационно-диффузионной ползучести, который имеет вид уравнения (7) с параметрами $n = 3$ и $U = U^l$ – энергия активации решеточной диффузии тяжелых катионов.

Особый интерес вызывает высокотемпературная деформация металлоксидных материалов, занимающих промежуточное место между поликристаллами и монокристаллами. В [185] изучена пластичность ориентированной текстуры (псевдомонокристалла) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при температурах 875 и 925 К. Установлена сильная температурная зависимость критического напряжения сдвига в системах скольжения $[100/010](001)$: нагревание на 50 °С привело к его уменьшению от 83 до 23 МПа. Предельная величина пластической деформации составляла около 8% и не зависела от температуры, после этой деформации

образцы хрупко разрушались. Исследование скоростной зависимости напряжения течения привело авторов к выводу, что деформация описывается уравнением (7) при $n = 4,7$, а основным механизмом, определяющим процесс деформации, является переползание дислокаций (это согласуется с анализом такого механизма в [186]). Микроструктурные исследования указали на пренебрежимо малую роль зернограничного проскальзывания, возможно, вследствие закрепления границ частицами фазы Y211, которая, как правило, образуется в процессе выращивания ориентированных текстур из расплава.

Детальное исследование пластической деформации керамик Y123 с размером зерна ≥ 5 мкм при температурах $T \geq 0,85 T_m$ ($T_m = 1275$ К — температура плавления на воздухе) с тщательным анализом результатов и учетом всего массива ранее накопленных своих и литературных данных было выполнено в работе [187]. Установлено, что при $T \geq 800$ °С и низких напряжениях деформация происходит путем межзеренного проскальзывания. Скорость деформации описывается уравнением (7) с показателем степени $n = 1$ и $U = U^{gb} = 6,8$ эВ — энергия активации диффузии по границам зерен. При более высоких температурах скорость деформации контролируется объемной диффузией и энергия активации возрастает до $U^l = 11$ эВ (обычно $U^{gb} \simeq (0,6-0,8) U^l$). Коэффициент объемной диффузии и величина U^l согласуются с измерениями объемной диффузии Y методом меченых атомов. В конечном итоге авторы [187] приходят к заключению, что межзеренное проскальзывание определяется решеточной диффузией в случае больших зерен и/или высоких температур и диффузией по границам зерен для мелкозернистых керамик и/или низких температур, а кинетика пластической деформации может быть описана уравнением

$$\dot{\epsilon} = 98 \Omega_{\text{mol}} \frac{\sigma}{kTd^2} \left(D^l + \frac{\pi \delta}{d} D^{gb} \right), \quad (8)$$

где $\Omega_{\text{mol}} = 2 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$ — молекулярный объем, d — размер зерна, D^l и D^{gb} — коэффициенты диффузии решеточной и по границам зерен, соответственно, $\delta = 10^{-9}$ м — ширина границы зерна.

Многочисленные экспериментальные данные, полученные при изучении высокотемпературной пластичности керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, в работе [188] обобщены в виде деформационных карт $d-\sigma$, $d-T_m/T$, $\sigma-T/T_m$ (рис. 22). Эти карты отражают основные из наблюдаемых мод деформации: сверхпластическое течение, обусловленное межзеренным проскальзыванием, в котором важную роль играют как диффузия по границам зерен, так и решеточная диффузия; ползучесть при высоких значениях де-

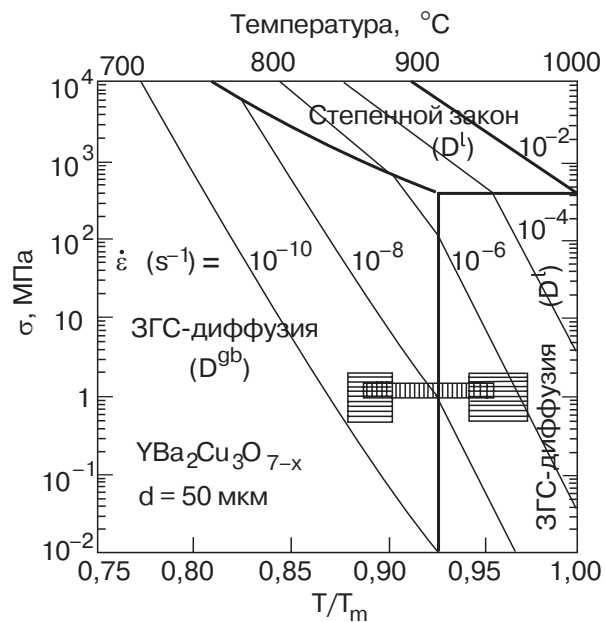


Рис. 22. Деформационная карта напряжение–гомологическая температура (T_m — температура плавления) для поликристаллов YBCO с размером зерна 50 мкм на воздухе [188]. Заштрихованы экспериментально изученные области.

формирующего напряжения с преобладающей ролью внутризеренной диффузии. Карта механизмов деформации при ползучести керамики Y123 разработана в [184]: показано, что крип Набарро–Херринга с $n \simeq 1$ должен доминировать при высоких температурах для практически разумных значений напряжений и размеров зерна, а степенной закон ползучести с $n > 2$ — при больших напряжениях (больше 1 ГПа) и в крупнозернистых керамиках.

В работе [189] изучена высокотемпературная пластичность еще одного представителя из семейства иттриевых ВТСП — соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$ (124) с $T_c = 80$ К. Эти кристаллы имеют орторомбическую структуру, подобную структуре Y123, но содержащую два слоя цепочек Cu–O в противоположность одному слою в 123 [190]. Эксперименты проводились на сжатие при скоростях деформации $2 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ на воздухе и в кислороде при температурах 824–932 °С, в области устойчивости фазы Y124. Образцы представляли собой поликристаллы плотностью $0,965 \rho_R$ с удлиненными зернами размером 10–20 мкм. При $T \geq 870$ °С кинетика деформации описывалась уравнением (7) с $n = (1,54 \pm 0,25)$ независимо от окружающей атмосферы. При фиксированной скорости деформации деформирующие напряжения в кислороде были примерно на 69% выше, чем на воздухе. Влияние кислорода описывалось соотношением (7) с $A \propto (P_{\text{O}_2})^{1/m}$, где P_{O_2} — давление кислорода, а $m \simeq -(4 \pm 1)$. В области независимости n от температуры энергия активации $U =$

$= (4 \pm 0,6)$ эВ, что, по мнению авторов, соответствует диффузии катионов Y или Ba по границам зерен. При понижении температуры $T < 870$ °С величина n заметно увеличивалась, что свидетельствовало об изменении механизма деформации и накоплении межзеренных нарушений.

Керамика Bi-ВТСП при высоких температурах более пластична, чем YBCO. Изучение образцов BPSCCO [159] показало, что при температурах выше 800 °С и скорости деформации $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ предел текучести $\sigma_y \simeq 10\text{--}30$ МПа, а деформация образцов достигала 90% без разрушения. Чрезвычайно высокая пластичность керамики была связана авторами с образованием *c*-ориентированной текстуры, что представляет несомненный технологический интерес в плане изготовления изделий из порошков ВТСП.

Исследование температурной зависимости механических свойств плавленной керамики BSCCO 2212 в интервале температур 20–800 °С в опытах на сжатие [191] выявило три области, в которых механические свойства ведут себя разным образом: 1) от 20 до 350–400 °С предел текучести линейно уменьшается с ростом температуры, а разрушение носит полностью хрупкий характер (на кривой деформации признаки макроскопической деформации отсутствуют); 2) от 400 до 750 °С на кривой деформации появляются характерные срывы нагрузки, связанные с распространением полос Людерса; 3) выше 700 °С кривые деформации приобретают вид, характерный для пластичных материалов, однако пластическое течение сопровождается частичным микроразрушением. Возможно, что при $T > 700$ °С деформация контролируется диффузионными механизмами.

Высокотемпературная ползучесть керамики $\text{Bi}_{1,65}\text{Pb}_{0,35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ в условиях сжатия при температурах 550–840 °С изучалась в работе [192]. При 750 °С керамика деформировалась пластически до 25% без видимых следов разрушения, а до 55% — с образованием приповерхностных трещин на глубину не более 2 мм. Скорость ползучести хорошо описывается (7): n изменялось от 2,3 до 3,5 в зависимости от температуры; энергия активации при напряжении 5 МПа $U = (6,94 \pm 0,16)$ эВ, а при напряжении 30 МПа $U = (5,2 \pm 0,07)$ эВ. Деформация, по мнению авторов, контролируется преимущественно скольжением и переползанием дислокаций. При малых напряжениях и начальных стадиях деформирования основной вклад в формоизменение образцов вносило уплотнение вследствие уменьшения пористости, роль которого снижалась с ростом напряжения. Деформация при 750 °С понижала T_c и увеличивала ширину сверхпроводящего перехода.

Важным является вывод о том, что в деформированном состоянии критические параметры сверхпроводимости лучше в образцах, подвергнутых большому времени действия напряжения и имеющих большее уплотнение.

В [193] изучена пластичность поликристаллических образцов соединения BSCCO 2212 высокой плотности $6,6 \text{ г/см}^3$, полученных методом горячего изостатического прессования. Испытания на сжатие с постоянной скоростью и в режиме ползучести проводились в атмосфере кислорода при давлении $(1\text{--}2,1) \cdot 10^4$ Па и температурах 780–835 °С. Интервалы температуры, напряжения и давления кислорода были довольно ограниченными: при $T \leq 785$ °С скорости деформации были неизмеримо малы, при $T \simeq 800$ °С и давлении кислорода 10^3 Па происходило локальное плавление, а при слишком высоких напряжениях $\sigma > 4,8$ МПа происходило разрушение образцов. При низких напряжениях $\sigma \leq 3$ МПа пластическое течение керамики имело вязкий характер и описывалось уравнением (7) с $n = 1$ и энергией активации $U = (9,9 \pm 1,9)$ эВ, в благоприятно ориентированных зернах наблюдалась некоторая дислокационная активность. При более высоких напряжениях величина $n \simeq 5\text{--}6$ при том же значении энергии активации, а дислокационная активность дополнялась микрорастрескиванием, главным образом по плоскостям спайности (001). Измеренная энергия активации может характеризовать диффузию Ca в решетке 2212.

Высокотемпературная деформация и разрушение сверхпроводящих фаз BSCCO 2201, 2212 и 2223 была изучена в экспериментах на сжатие в атмосфере воздуха при температурах 730–835 °С [194]. Кинетика установившейся ползучести описывалась (7) с $n \simeq 3,1\text{--}3,8$ и энергиями активации $U = (5,2 \pm 0,5)$ эВ (2201), $(6,3 \pm 2,1)$ эВ (2212) и $(9,6 \pm 2,1)$ эВ (2223). Величина n типична для дислокационно-диффузионного механизма ползучести. Трансмиссионная электронная микроскопия показала, что деформация образцов протекала в результате одновременного действия дислокационного скольжения и микрорастрескивания. Кинетика разрушения, очевидно, определялась изгибом зерен, вызванным движением базисных дислокаций. Энергия активации процесса деформации увеличивается с увеличением сложности кристаллической структуры и по величине является типичной для ВТСП.

Образцы керамики $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (1223) плотностью $(0,73\text{--}0,86)\rho_R$ были испытаны на сжатие с постоянной скоростью в интервале $2 \cdot 10^{-6}\text{--}4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при температурах 750–850 °С [195]. Деформирующее напряжение менялось в пределах 1–300 МПа. Как и в случае других ВТСП, деформация при са-

мых высоких температурах, вероятно, контролируется диффузионным вязким течением, а при более низких температурах доминирует дислокационный механизм, о чем свидетельствует трансмиссионная микроскопия деформированных образцов.

В заключение данного раздела отметим еще один важный для технологии ВТСП вопрос. Высокотемпературная термомеханическая обработка металлоксидов на микроскопическом уровне сопровождается не только протеканием внутризеренных и зернограничных дислокационных и диффузионных процессов, но параллельно с ними происходят также спекание и рост зерен, рекристаллизация материалов и т.п. Все эти процессы контролируются диффузией наименее подвижных структурных составляющих, которыми в соединениях YBCO и BSCCO являются тяжелые катионы Y, Ba, Sr, Ca. Оптимизация химического состава и технологии приготовления ВТСП требует получения информации о диффузионных параметрах этих частиц [193]. Изучение высокотемпературной деформации ВТСП, которая, как правило, контролируется процессами диффузии, дает ценную информацию о кинетике катионов.

7. Влияние фазовых превращений на микромеханические свойства ВТСП

7.1. Влияние стехиометрии по кислороду и кислородного упорядочения на пластичность и разрушение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Кристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ имеют перовскитоподобную кислороддефицитную структуру и их физико-механические свойства в значительной мере определяются поведением кислородной подрешетки. В частности, симметрия кристаллической решетки [196,197], упругие [29], тепловые [198] и электромагнитные [199,200] свойства, очень чувствительны к стехиометрии по кислороду. Содержание кислорода и распределение кислородных вакансий в цепочках Cu–O влияет как на величину ионного заряда узлов решетки, так и на плотность носителей тока и приводит к переходам металл–полупроводник, а также целому ряду превращений в структуре решетки, электронной и магнитной подсистемах. Соответственно изменяется температура сверхпроводящего перехода T_c вплоть до полного исчезновения сверхпроводимости. Механические характеристики YBCO (предел прочности, предел текучести, микротвердость) также чувствительны к содержанию кислорода, это зарегистрировано в многочисленных экспериментах на поликристаллах и монокристаллах [15,22,131,179,200]. Сопротивление пластической деформации кристаллического твердого тела при

низких и средних температурах зависит от плотности подвижных дислокаций и их скорости. Плотность подвижных дислокаций контролируется процессами зарождения и размножения, а скорость — взаимодействием дислокаций с кристаллическим рельефом, дефектами решетки и элементарными возбуждениями кристалла. Поскольку свойства дислокаций определяются типом кристаллической решетки и величиной сил межатомного взаимодействия, обобщенной характеристикой которых служат упругие модули, то целесообразно прежде всего обсудить зависимость структуры и упругих модулей кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от концентрации кислорода.

В системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при изменении дефицита кислорода δ в интервале $1 \geq \delta \geq 0$ реализуется несверхпроводящая тетрагональная фаза, а также несколько сверхпроводящих фаз с орторомбической решеткой [44,201–203], среди которых наиболее устойчивыми являются фаза орто I ($\delta = 0$) с упорядочением по кислороду в виде цепочек Cu–O и фаза орто II ($\delta = 0,5$) с чередующимися вдоль оси a цепочками Cu–O и Cu–Cu.

Тетрагональная несверхпроводящая модификация существует при $1 \geq \delta > (0,75-0,6)$: параметры решетки $a = b < c/3$, кислород в базисной плоскости либо полностью отсутствует ($\delta = 1$), либо равномерно заполняет позиции $(1/2,0,0)$ и $(0,1/2,0)$. Фаза орто I с $T_c \sim 90$ К может содержать некоторое количество вакантных кислородных узлов в цепочках Cu–O, она реализуется при $0,15 > \delta > 0$, параметры решетки $a < b \simeq c/3$. При $0,35 \geq \delta \geq 0,15$ превалирует фаза орто I, но с включениями фазы орто II. Фаза орто II возникает при $0,6 > \delta > 0,35$ и может содержать включения фазы орто I или быть разбавленной вакансиями; между параметрами решетки в этом случае выполняется неравенство $a < b < c/3$, а $40 \text{ К} < T_c < 60 \text{ К}$.

В области температур ниже температуры хрупкопластического перехода ($T \leq 960$ К) уменьшение концентрации кислорода приводило к пластификации керамики и снижению предела прочности [179]. Согласно данным [22], предел текучести образцов тетрагональной фазы на 16% ниже, чем предел текучести образцов орторомбической фазы; испытания проводились сжатием с постоянной скоростью $2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре в условиях гидростатического давления 0,4 ГПа, препятствовавшего развитию трещин.

Авторы [15] наблюдали понижение микротвердости монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ после нагрева до 500 К и объяснили это выходом кислорода из образца. Изучение концентрационной зависимости микротвердости $H_V(\delta)$ [133], проведенное при комнатной температуре на поликристаллических образцах,

показало, что возрастание δ сопровождается снижением величины H_V : наиболее резкое изменение H_V имеет место в интервале $0,3 \leq \delta \leq 0,4$. Данные, полученные на монокристаллах тетрафазы ($\delta \approx 0,9$) и ортофазы ($\delta \approx 0,1$), свидетельствуют, что концентрация кислорода определяет не только величину твердости, но и характер ее температурной зависимости, которая в тетрафазе более резкая [133].

Наиболее подробно зависимость микротвердости соединения YBCO от концентрации кислорода (в интервале $0,1 < \delta < 0,9$) и от температуры (в интервале 77–300 К) была изучена в работе [173] на монокристаллах двух серий: Y–Pt и Y–Al (примеси Al и Pt входили из материала тигля в расплав, а затем в решетку). К сожалению, эти примеси заметно влияли на микромеханические характеристики кристаллов (рис. 15 и рис. 23), что приводило к некоторым искажениям обсуждаемых здесь эффектов. На рис. 23 приведены зависимости $H_V(\delta)$ для кристаллов серии Y–Pt при трех температурах 293, 200 и 77 К; на рисунке видно, что удаление кислорода сопровождалось понижением H_V . Наиболее сильная зависимость $H_V(\delta)$ при комнатной температуре хорошо согласуется с данными работы [133], полученными при индентировании кристаллитов керамики: резкое разупрочнение кристаллов при увеличении дефицита кислорода в обоих случаях происходило в интервале $0,3 < \delta < 0,4$. В кристаллах серии Y–Al эффект разупрочнения тоже наблюдается, но он заметно слабее и спад на зависимости $H_V(\delta)$ смещен в сторону больших δ . Из-за ограниченного набора концентраций кислорода пороговое значение δ , при котором начинается спад, не установлено.

Скачок микротвердости при концентрации кислорода $\delta = 0,3–0,4$ (рис. 23) далеко отстоит от границы тетрафазы и скорее соответствует области перехода орто I \rightarrow орто II. Поляризационно-оптические наблюдения структуры исследованных образцов подтверждают этот вывод: «мягкие» кристаллы могут содержать двойники, что несвойственно тетрагональной решетке. Таким образом, резкое изменение H_V следует, по-видимому, связывать с изменением свойств решетки в пределах орторомбической симметрии в результате одномерного упорядочения кислородных вакансий.

Ультразвуковые измерения на образцах YBCO показали [29], что упругие модули сдвига монотонно увеличиваются в среднем на 11% при увеличении концентрации кислорода, т.е. при изменении $1 > \delta > 0$. Модули сжатия увеличиваются при $1 > \delta > 0,3$, а затем уменьшаются. Упругие константы монокристаллов $YBa_2Cu_3O_6$ в среднем на 15% ниже по сравнению с $YBa_2Cu_3O_7$ [29], данные для промежуточных концентраций кислорода пока от-

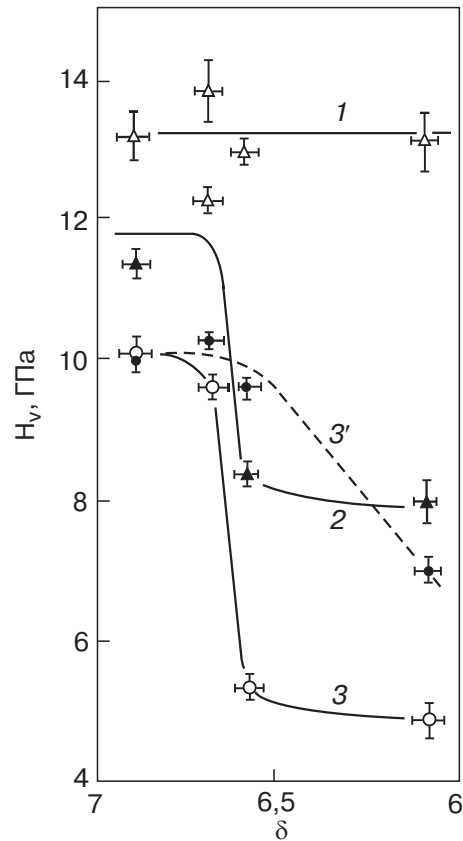


Рис. 23. Концентрационная зависимость микротвердости монокристаллов YBCO при различных температурах, К: 77 (1), 200 (2) и 292 (3); 1, 2, 3 – кристаллы серии Y–Pt; 3' – кристаллы серии Y–Al [173].

сутствуют. Эти результаты позволяют заключить, что незначительное и линейное по δ изменение упругих модулей не может быть ответственным за выявленную зависимость твердости от концентрации кислорода [133,173], эффект имеет, очевидно, дислокационную природу.

В таблице 2 приведены термоактивационные параметры процесса пластической деформации вблизи отпечатка индентора в кристаллах YBCO с разной концентрацией кислорода. Видно, что увеличение δ в интервале $0,1 < \delta < 0,9$ приводит к уменьшению высоты барьера и активационного объема примерно в 2,5 раза. Примесь алюминия в кристаллах Y–Al несколько изменяет численные значения этих параметров, практически не влияя на характер их зависимости от концентрации кислорода.

Не вызывает сомнений, что степень заполнения кислородных позиций в цепочках Cu–O в бесприемных кристаллах существенно влияет на свойства дислокаций, в том числе и на параметры рельефа Пайерлса, тормозящего их движение. Можно предполагать, что значительное влияние на подвижность дислокаций в пайерлсовском рельефе оказывают

примеси типа алюминия, поскольку в малых концентрациях подобные ионы существенно изменяют кислородное окружение занятых ими узлов (0,0,0), а также степень заполнения позиций Cu1 и апексных позиций O4 [1204].

Отметим, что различие величин барьеров U_0 для кристаллов с $\delta = 0,4$ и $\delta = 0,1$ (табл. 2) находится в качественном согласии с зависимостью энергии активации процесса раздвоения от дефицита кислорода [16,17]. В последнем случае это обусловлено тем, что движение двойниующих дислокаций в решетке YBCO сопряжено с диффузионным перемещением цепочечного кислорода в плоскости двойниования (110) в направлении, противоположном направлению двойникового сдвига; следовательно, энергия активации движения двойниковых границ должна соответствовать энергии активации диффузии кислорода и изменяться в соответствии с изменением концентрации кислородных вакансий (или кислородного индекса) [16,17]. Взаимосвязь двойниования и скольжения может рассматриваться только при анализе результатов измерений на кристаллах ортофазы.

7.2. Влияние тетра-орто перехода на микротвердость кристаллов $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$

Для соединения La_2CuO_4 известны две полиморфные модификации: высокотемпературная — тетрагональная $I4/mmm$ и низкотемпературная — ромбическая $Srca$; температура перехода между ними $T_{TO} \approx 533$ К [35]. Замещение ионов La и Cu некоторыми другими катионами приводит к понижению температуры перехода и к изменению других физических свойств этого соединения: например, частичное замещение лантана стронцием ($\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{O}_4$) приводит к значениям $T_{TO} \approx 180$ К и $T_c = 39,5$ К. Представляют интерес физико-механические свойства тетра- и ортофаз этого сверхпроводника в окрестности фазового перехода. Модули упругости соединения LSCO вблизи температуры T_{TO} детально изучались в ряде теоретических [205, 206] и экспериментальных [83,207] работ. Анализ перехода $I4/mmm \rightarrow Srca$ в работе [205] позволил рассчитать относительные скачки модулей упругости, исходя из значений параметров кристаллической решетки. Абсолютные значения модулей и их изменение при фазовом переходе были экспериментально измерены для $x = 0,13$ [83] и $x = 0,14$ [207] на монокристаллах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Один из важных выводов состоит в том, что при мягкомодовом тетра-орто переходе модуль C_{44} практически не изменяется, в то время как некоторые другие модули уменьшаются довольно сильно, в частности, модуль C_{66} уменьшается более чем на 50% [83].

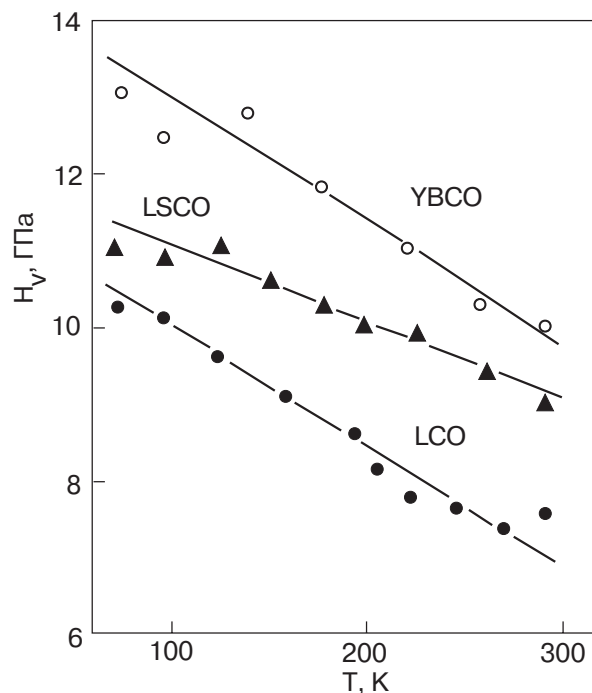


Рис. 24. Температурная зависимость микротвердости монокристаллов YBCO ($\delta \approx 0,1$), La_2CuO_4 и $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ [18].

Как видно на рис. 24, на температурной зависимости микротвердости кристаллов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,15$) отсутствуют какие-либо особенности в области структурного фазового перехода [18]. Можно привести некоторые соображения о причинах такого поведения микротвердости, приняв во внимание, что при фазовом переходе изменения пластичности и упругих свойств должны быть согласованы. Для кристаллов семейства LSCO, также как и для семейства YBCO, характерными являются две моды деформации: двойниование и скольжение. В литературе отсутствуют сведения о двойниовании тетрагональной модификации LSCO, однако оно чрезвычайно легко протекает в ортофазе по двум системам: $(110)[\bar{1}\bar{1}0]$ и $(\bar{1}\bar{1}0)[110]$. Ввиду малой величины двойникового сдвига обусловленная им деформация не превышает 1,7% при полном передвойниовании образца, следовательно, значительные деформации вблизи отпечатка индентора $\sim 7\%$ обусловлены главным образом скольжением. До настоящего времени системы скольжения, типы и структура дислокаций в LSCO не изучены, лишь в [208] отмечено, что в кристаллах La_2CuO_4 наблюдалась незначительная плотность ростовых дислокаций. По аналогии с YBCO можно предположить, что в кристаллах LSCO плоскостью скольжения является базисная плоскость (001), а вектор Бюргерса имеет направление $\langle 100 \rangle$. Это означает, что упругие свойства дислокаций и их подвижность корре-

лируют с модулем C_{44} , который, как упоминалось выше, практически не изменяется при структурном тетра→орто переходе.

7.3. Влияние сверхпроводящего перехода на кинетику микроползучести ВТСП

Один из наиболее ярких эффектов в низкотемпературной физике пластичности — эффект пластификации (разупрочнения) металла при переходе его в сверхпроводящее состояние [209,210]. Эффект зарегистрирован при изучении целого ряда традиционных низкотемпературных сверхпроводников. Он проявляется на стадии хорошо развитой пластической деформации как при испытаниях методом активной деформации, так и в условиях ползучести. Изменение состояния сверхпроводника может также привести к изменению кинетики пластического течения — переходу от скачкообразной деформации к плавной [211]. Было установлено, что максимально ярко этот эффект проявляется на пластичных ГЦК металлах (свинец, индий), для которых скачок деформирующего напряжения $\Delta\sigma_{NS}$ при переходе из нормального (N) в сверхпроводящее (S) состояние достигает относительной величины $\sim 10\%$; в случае менее пластичных ОЦК металлов (ниобий) $\Delta\sigma_{NS}$ имеет величину $\sim 1\%$. Перевод металла из N в S состояние в процессе ползучести может приводить к весьма значительному увеличению скорости ползучести: $\dot{\epsilon}_S/\dot{\epsilon}_N \sim 10-10^2$. При наблюдениях данного эффекта сверхпроводящий переход обычно осуществлялся путем охлаждения до температур $T < T_c$ или при постоянной температуре $T < T_c$ — выключением и включением магнитного поля $H > H_c$ (в отдельных случаях — тока $j > j_c$).

В настоящее время считается, что основной причиной повышения пластичности при переходе металла из нормального в сверхпроводящее состояние является уменьшение силы электронного трения дислокаций вследствие куперовской конденсации электронов проводимости [209,210].

Сразу же после открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости были предприняты попытки обнаружения эффекта разупрочнения при $N-S$ переходе на новом классе сверхпроводников [20,126,131,212–214]. При этом были использованы разные методы механических испытаний: в работах [126,131,212] изучали влияние температуры на микротвердость ВТСП моно- и поликристаллов и пытались выявить особенности на температурных зависимостях микротвердости $H_V(T)$ вблизи T_c ; в работах [20,21,213] $N-S$ переход осуществлялся включением и выключением закритического тока в процессе микроползучести керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, а для регистрации деформации использовали лазер-

ный интерферометр; в работе [214] $N-S$ переход также производился током при испытаниях методом ползучести, но с использованием стандартных методов регистрации деформации. Основные результаты перечисленных выше экспериментов были подытожены в [126,214].

Попытки зарегистрировать эффект предпринимались при изучении температурной зависимости микротвердости ВТСП вблизи T_c на монокристаллах, ориентированной текстуре и поликристаллах разной плотности [131,157,212], однако ни на одном из Y -ВТСП (см., например, рис. 14, 15, 18, 19) и Bi -ВТСП (см. рис. 21) не удалось обнаружить аномалий, подобных тем, которые наблюдали ранее при изучении обычных сверхпроводников, а именно, увеличение пластической податливости при переходе в область $T < T_c$ [209,210]. Авторы связывают это как с недостаточной точностью использованного метода (большим разбросом значений микротвердости), так и с малой относительной величиной эффекта в случае мало пластичных и хрупких металлоксидных ВТСП.

В работах [19–21,213] неупругая деформация ВТСП керамик, находящихся в нормальном и сверхпроводящем состояниях, была изучена методом микроползучести. Сверхпроводимость разрушали пропусканием тока $j > j_c$ (при 77 К критическая плотность тока $j_c \approx 15-25$ А/см²), а для записи деформации применяли методику на основе лазерного интерферометра, что позволяло проводить прецизионное измерение скорости деформации. При пропускании тока $j > j_c$ интерферограмма всегда показывала замедление или прекращение деформации (рис. 25). Изменение скорости микропластической деформации в 2–8 раз при смене состояния сверхпроводящей керамики $YBaCu_3O_{7-\delta}$ наблюдали также в работе [214]. Эти наблюдения можно считать слабым проявлением эффекта пластификации при $N-S$ переходе, и авторы [19] считают их следствием облегчения движения двойниковых границ в условиях уменьшенного электронного торможения.

На рис. 26 показаны типичные спектры скоростей неупругой деформации иттриевых керамик $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [20]: один для мелкозернистой керамики с размером зерна 1–3 мкм (кривая 1); другой для многофазной крупнозернистой керамики с размером зерна 10–30 мкм (кривая 4); два спектра (кривые 2 и 3) соответствуют однофазным крупнозернистым образцам из разных партий. Кривые 2 и 3 свидетельствуют о том, что для образцов, с одинаковой величиной T_c и несколько отличающихся по плотности (5,5 г/см³ для образца 2 и 5,8 г/см³ для образца 3), имеют место большие различия между

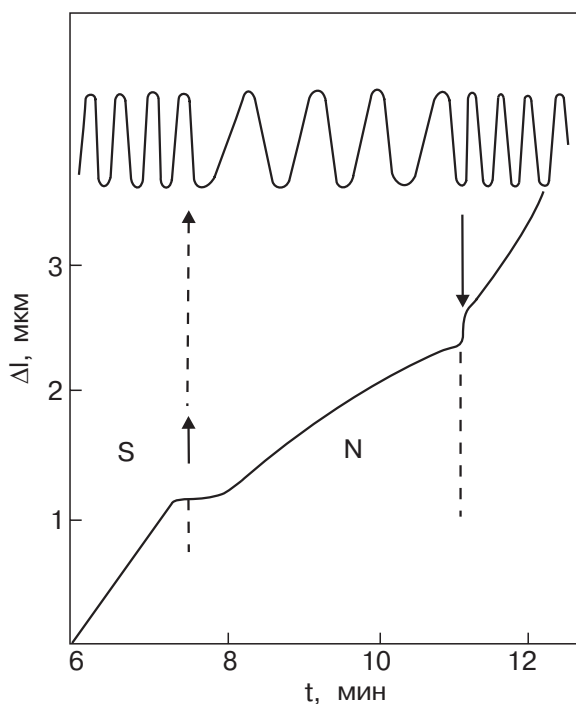


Рис. 25. Интерферограмма (вверху) и рассчитанная по ней часть кривой ползучести поликристалла YBCO при 77 К и $\sigma = 12$ МПа. Каждое колебание на интерферограмме соответствует изменению длины образца на 0,3 мкм. Стрелками показаны моменты включения и выключения тока $j = 25$ А/см² [19].

величинами скоростей деформации в максимумах, в то время как температуры максимумов практически одинаковые. На рис. 26 видно, что из трех пиков, присутствующих во всех спектрах, наибольшей температурной стабильностью обладает пик $T_{\max1} \approx 90$ К, расположенный близко к T_c . Этот пик авторы [20] объясняют повышением подвижности дислокаций при переходе в сверхпроводящее состояние по аналогии с представлениями, развитыми для низкотемпературных сверхпроводников [209,210].

К настоящему времени известно, что температурные зависимости различных характеристик высокотемпературных сверхпроводников имеют аномалии вблизи T_c (модуль Юнга, декремент затухания, коэффициент линейного расширения). Авторы [20] считают, что эти эффекты имеют ту же самую природу, что и наблюдаемые в их работе, а именно, аномалии вызваны микропластической деформацией, проходящей в местах, где действуют высокие локальные сдвиговые напряжения.

Несмотря на обнадеживающие результаты исследований [19–21,213,214], однозначный ответ на вопросы о природе микропластической деформации керамик и о влиянии сверхпроводящего перехода на пластичность ВТСП не получен. Основные сложности, с которыми столкнулись исследователи, связа-

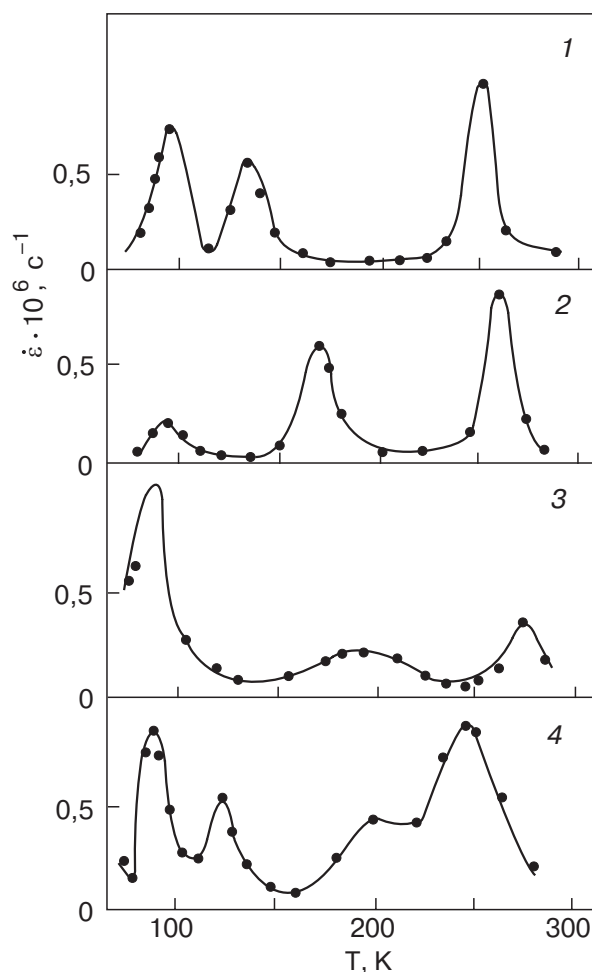


Рис. 26. Спектры скоростей неупругой деформации при сжатии поликристалла YBCO. Приложенное напряжение $\sigma = 10$ МПа. Мелкозернистый образец с размером зерна $d = 1-3$ мкм (1); однофазные крупнозернистые образцы с плотностью $\rho = 5,5$ г/см³ (2) и $\rho = 5,8$ г/см³ (3); многофазный крупнозернистый образец с размером зерна $d = 10-30$ мкм (4) [20].

ны, прежде всего, со значительным отличием как электронных, так и механических свойств ВТСП от свойств обычных низкотемпературных сверхпроводников. В работах [19–21,213,214] сверхпроводимость ВТСП керамики разрушали пропусканием через образец тока критической величины. Однако, как отмечено в [214,215], возникающее при этом состояние сверхпроводника не является, строго говоря, нормальным, и точнее было бы говорить о сложном резистивном состоянии: при использованных величинах тока сверхпроводимость разрушалась только на системе межзеренных джозефсоновских контактах [215,216], сами же зерна оставались сверхпроводящими. Пластичность металлоксидных ВТСП и наблюдаемая величина эффекта их пластификации при $N-S$ переходе оказались во много раз

меньше, чем для обычных металлических сверхпроводников. Для окончательного решения этого вопроса нужны дальнейшие исследования, желательно, на монокристаллах. Поскольку эффект пластификации при $N-S$ переходе увеличивается с ростом плотности подвижных дислокаций, более перспективными в этом отношении могут оказаться более пластичные Bi -содержащие ВТСП.

8. Механические свойства ВТСП композитов и смесей

В связи с необходимостью получить ВТСП материалы с достаточно хорошими электрофизическими, сверхпроводящими и механическими характеристиками основное внимание привлекают металлокерамические композиты. Различным вопросам проблемы ВТСП композитов посвящено огромное количество публикаций. Следует отметить, что современные технологии позволяют получать массивные сверхпроводники $YBCO$ и $Bi-2223$ с высокой критической плотностью тока до 10^5 А/см² при 77 К в магнитном поле до 1 Тл, создавать длинные многоволоконные кабели с критическим током более 2 кА [217–222]. В этом разделе мы остановимся на обсуждении механических свойств ВТСП композитов, которые оказываются определяющим фактором в их применении, особенно в производстве гибких кабелей и лент.

Основные успехи в улучшении механических свойств ВТСП материалов (прочности, пластичности и вязкости разрушения) были достигнуты путем использования гетерофазных структур и введения в сверхпроводник частиц других соединений, которые не приводили к деградации электрических свойств: например, частиц Ag , ZrO_2 или HfO_2 . В случае $Y123$ показано, что существенное увеличение прочности и вязкости разрушения керамики обеспечивает совместное использование Ag и ZrO_2 .

Частицы окисла ZrO_2 вводятся в $Y123$, будучи предварительно защищенными тонким слоем фазы $Y211$, которая имеет более высокую температуру плавления и препятствует нежелательным реакциям частиц ZrO_2 со сверхпроводящей фазой $Y123$ в процессе спекания керамики [223]. Введение 20 мол.% ZrO_2 позволило получить композит с вязкостью разрушения $K_{1c} = 4,5$ МПа·м^{1/2}, что почти в 4 раза больше, чем K_{1c} чистой керамики $Y123$. При этом прочность осталась на прежнем уровне 60 МПа, хотя плотность композита стала меньше на 9%. Повышение механических характеристик системы $YBCO+xZrO_2$ авторы [223,226] связали с наличием фазы, обогащенной Zr и расположенной на поверхности гранул $YBCO$ и в межгранульном пространстве.

Улучшение упругих и прочностных свойств керамики $YBCO$ было достигнуто также путем добавления в систему окисла HfO_2 [224,225]. Зарегистрированное [225] трехкратное повышение микротвердости системы $YBCO+xHfO_2$ было объяснено присутствием фазы $HfBaCuO_4$.

Механические свойства композитов ВТСП/ Ag по состоянию на 1993 г. частично были освещены в обзоре [227]. Некоторые из этих сведений, а также более поздние результаты мы обсудим в настоящем обзоре.

Серебро в композите присутствует как в виде частиц металла, так и в виде примесей решетки $Y123$, которые замещают небольшую часть ионов меди [228–230]. Положительное влияние частиц серебра обусловлено его высокой пластичностью и благоприятным распределением внутренних напряжений в композите, при котором фаза $Y123$ находится под действием сжимающих напряжений, а пластичное серебро — в состоянии растяжения [231]. Добавка серебра уменьшает плотность пор, увеличивает сопротивление распространению трещин, притупляет вершины трещин и подавляет их развитие. Серебро повышает устойчивость композита в окружающей среде. Отметим, что серебро в композитах занимает преимущественно пространство между зернами и заметно улучшает межзеренные контакты, что приводит к резкому падению удельного сопротивления образцов уже при весьма малых концентрациях Ag . Эти композиты остаются высокотемпературными сверхпроводниками даже при больших долях серебра порядка 50–60%.

Детальное исследование механических свойств композита $YBa_2Cu_3Ag_xO_{7-y}$ при вариациях добавок серебра в пределах $x = 0-1,5$ показало [232], что оптимальным является значение $x = 0,3$, при котором достигается повышение прочности почти в два раза (до 230 МПа), а также микротвердости и вязкости разрушения — почти на 40%. Немонотонная зависимость механических характеристик от содержания серебра связывается авторами [232,233] с заметным влиянием Ag на спекаемость керамики: при увеличении x до 0,3 уменьшается пористость, и серебро однородно распределяется вдоль границ зерен, заполняя поры, что сопровождается улучшением прочностных характеристик керамики; при дальнейшем увеличении x ($x = 0,6$ и $x = 1,5$) серебряные шарики встречаются чаще и становятся больше. Добавление серебра очищало границы зерен, повышало структурную и химическую стабильности композита. Вместе с тем различие коэффициентов термического расширения Ag и $YBCO$ может приводить к образованию пор вокруг серебряных шариков.

ков и уменьшать прочность, твердость и вязкость разрушения [232].

Значительное увеличение вязкости разрушения композита Y_{123}/Ag с долей серебра 30 вес.% зарегистрировано в работе [234] (до $2,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ при комнатной температуре на образцах с надрезом). В работе [235] лучшие прочностные характеристики имели композиты с содержанием серебра 20–25 вес.%.

В работе [236] механические свойства композита $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} - 40 \text{ вес.\% Ag}$ изучены в очень широком температурном интервале 77–900 К. Зарегистрировано повышение до 50% прочности на сжатие по сравнению с чистой керамикой $YBCO$. Но основное отличие этого композита состояло в более высоких характеристиках пластичности: деформация до разрушения составляла 4–5% при температурах в интервале 300–900 К, тогда как обычная керамика $YBCO$ в этих условиях разрушалась хрупко.

В ориентированной текстуре $YBCO/Ag$ частицы серебра расположены как между зёрнами, так и внутри зёрен, что обеспечивает высокие механические свойства композита по сравнению со стехиометрическими образцами Y_{123} [228]. В частности, наличие серебра в микроструктуре сильно уменьшало макроскопическое растрескивание, такие образцы трудно расколоть по плоскости спайности (001).

В работе [237] проведены специальные исследования микроструктуры, прочности и деформируемости на сжатие керамики, приготовленной из смеси порошков $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и Ag_2O по технологии порошковой металлургии, включая экструзию. Показано, что высокая прочность (200 МПа) и пластичность (деформация до разрушения больше 5%) образцов, содержащих 60 об.% окисла серебра, обусловлена металлизацией частиц Ag_2O в результате частичного распада окисла, что обеспечивало образование хорошо развитого металлического слоя на межфазных границах $YBCO - Ag_2O$. В процессе экструзии пластическая деформация происходит не только на металлизированных границах зёрен, но и в зёрнах керамики. Заметная доля образованных при этом в зёрнах $YBCO$ дислокаций оставалась после последующего отжига композита в кислороде, что обеспечивало эффективные центры пиннинга в объеме сверхпроводящих зёрен. Экструдированная и отожженная в кислороде проволока показала резкий сверхпроводящий переход с началом при 91 К и нулевым сопротивлением при 82 К.

Добавление серебра в керамику $YBCO$ в малых количествах (меньше 5 об.%) отрицательно влияло на ее механические свойства [238], что, по мнению авторов, связано с образованием больших пор и плотных доменов при спекании керамики в резуль-

тате локализации жидкой фазы вокруг включений серебра. С увеличением объемной доли серебра наблюдался рост вязкости разрушения [239]: в композите с 18 об.% Ag коэффициент K_{1c} , измеренный по длине трещины около отпечатка индентора, был в 2,5 раза выше, чем в чистом $YBCO$. Микроструктурные исследования показали, что основным механизмом увеличения вязкости разрушения является шунтирование микротрещин пластичными частицами серебра. Как в чистом $YBCO$, так и в композите $YBCO/Ag$ зависимость H_V от пористости описывалась соотношением (4). Но микротвердость композита значительно меньше и менее чувствительна к внутренним дефектам.

В работах [240,241] изучены структура, акустические, резистивные и магнитные свойства композита Y_{123}/Ag в широком интервале изменения концентрации серебра (0–100 об.%). Анализ рентгеноструктурных данных и поведения структурно-чувствительного пика поглощения ультразвука показал, что в технологически важной области концентраций меньше 20 об.% Ag ВТСП фаза Y_{123} существенных изменений не претерпевает. Установлено, что образование межзеренных прослоек серебра различной толщины в значительной мере определяет изменение критических параметров, упругих и релаксационных свойств гранулированных композитов.

Композитные керамики Y_{123}/Ag и Sm_{123}/Ag с улучшенными механическими свойствами были получены в [242]. Ориентированные текстуры Sm_{123}/Ag с добавкой Ag_2O до 20 вес.% обладали высокой механической прочностью, необходимой при использовании их в качестве постоянных магнитов [243]. В результате захваченное поле при 77 К достигало 2,1 Тл, а при 25 К – 9 Тл; максимальная величина захваченного поля была ограничена разрушением композита.

С целью улучшения свойств ВТСП керамик используется также метод армирования их волокнами (нитьями) другого материала, который разработан для обычных конструкционных керамик. В качестве металла для армирующих волокон выбрано серебро, что обусловлено следующими причинами [244]: 1) резерв пластичности серебра не меньше 50%; 2) серебро имеет более высокий коэффициент теплового расширения порядка $2 \cdot 10^{-5} \text{ град.}^{-1}$ в интервале температур 0–500° С, что важно для предотвращения растрескивания при высокотемпературной обработке композита; 3) высокие значения тепло- и электропроводности серебра; 4) серебро – парамагнетик.

В работе [244] композит Y_{123}/Ag приготовлен с использованием порошка и нитей серебра диамет-

ром 0,5 мм и длиной 35–55 мм, равномерно распределенных по сечению образца и ориентированных вдоль его оси. Образцы композита имели высокие прочностные характеристики при температуре 77 К при испытаниях методом трехопорного изгиба.

В [245] проведено сравнительное изучение физико-механических свойств образцов Y123, армированных волокнами серебра (диаметр волокон 50 мкм, длина 10 мм, объемная доля серебра 0, 5, 8, 12 и 15%) и приготовленных по обычной технологии спекания (первая серия образцов) и методом горячего изостатического прессования — ГИП (вторая серия образцов). Второй способ дал существенно лучшие результаты без деградации сверхпроводящих свойств: пористость образцов первой серии линейно увеличивалась от 17% до 27% с увеличением объемной доли серебра, тогда как все образцы второй серии имели плотность 92–96% от рентгеновской. Прочность и вязкость разрушения этих композитов определяли при деформации трехопорным изгибом образцов прямоугольного сечения. Прочность линейно уменьшалась с увеличением объемной доли серебра: от $(34,3 \pm 6)$ МПа до $(21,7 \pm 6,2)$ МПа для первой серии и от $(56,2 \pm 7,3)$ МПа до $(50,4 \pm 4,2)$ МПа для второй серии. Но образцы после ГИП показали увеличение K_{1c} почти в четыре раза, от $(1,2 \pm 0,3)$ МПа·м^{1/2} до $(4,5 \pm 0,3)$ МПа·м^{1/2}, тогда как образцы первой серии всего в 1,5 раза, от $(0,8 \pm 0,3)$ МПа·м^{1/2} до $(1,23 \pm 0,3)$ МПа·м^{1/2}. Более сложная методика ГИП в сочетании с лазерным обжигом обеспечила высокие механические свойства композита Y123, армированного волокнами серебра, но мелкое зерно и большое число межзеренных границ ограничивают возможности увеличения критического тока.

Существенное улучшение физико-механических свойств ВТСП на основе BSCCO было достигнуто в композитах BSCCO/Ag. Синтез композитов Bi_{1,5}Pb_{0,5}Sr₂Ca₂Cu₃O_x/Ag с добавлением Ag в виде частиц, усов и проволок показал [246], что добавка серебра улучшает рост зерен Bi-2223 и уменьшает пористость образцов, композиты обладают более высокой прочностью и податливостью в испытаниях методом трехопорного изгиба. Разрушение композитов имело хрупкий характер. Зависимость прочности σ_f от пористости p композита с содержанием 30 об.% Ag (частицы) описывалась соотношением $(4) \sigma_f = 130 \exp(-3,5p)$, изменяясь от 55 МПа ($p = 0,25$) до 10 МПа ($p = 0,65$). Микротвердость этого композита была меньше, чем микротвердость монолитного BSCCO 2223: (460 ± 60) МПа против (600 ± 70) МПа. Композиты с усами более прочные и пластичные, чем с частицами, но наиболее эффективными оказались композиты с протяженными

проводами серебра благодаря высокому относительному удлинению проволок.

Композиты BSCCO 2223/Ag подвергались различным механическим испытаниям: на изгиб, сжатие, растяжение, усталость [247,248]. Циклическая деформация при 77 К в пределах от –0,18% до 0,25% не приводила к заметной деградации токонесущих свойств ленты, что свидетельствует о возможности ее практического применения [248]. Простым и надежным методом контроля качества лент и проволок BSCCO/Ag и определения оптимальных технологических параметров их изготовления оказалось также измерение микротвердости [249] по причине чувствительности этой величины к плотности матрицы, которая сильно влияет на критическую плотность тока.

Армирование керамической матрицы BPSCCO 2223 волокнами Al₂O₃, обладающими высокой прочностью, позволило создать композит, который характеризуется высокой жесткостью, прочностью и вязкостью разрушения как при комнатной, так и при азотной температуре [250]. В испытаниях образцов с надрезом по схеме трехопорного изгиба получены значения: $K_{1c} \approx 6$ МПа·м^{1/2} при 77 К и $K_{1c} \approx 3,5$ МПа·м^{1/2} при 293 К, а для монолитной керамики 2223 величина $K_{1c} < 1$ МПа·м^{1/2}.

Изготовление композитов BSCCO/Ag в виде лент и проволок включает различные виды термомеханической обработки, которой подвергаются трубки Ag, заполненные ВТСП порошком. Благодаря этому достигается высокая степень текстуры, высокая плотность, хорошие межзеренные связи и определенное соотношение фаз 2223/2212, что в конечном итоге обеспечивает высокую плотность критического тока [219,251].

Таким образом, удачное сочетание коэффициентов теплового расширения структурных элементов, структуры и свойств границ раздела между гранулами и зернами, морфологии и количества наполнителя приводит к более прочному и более вязкому композитному ВТСП материалу, необходимому для создания изделий и элементов приборов сверхпроводниковой техники.

Заключение

За пятнадцать лет интенсивного изучения физико-механических свойств металлоксидных ВТСП в этом научном направлении накоплена весьма обширная и разнообразная информация, которая способствовала разработке новых и все более эффективных технологических методов синтеза материалов этого типа с оптимальным сочетанием электрофизических, сверхпроводящих и механических характеристик, необходимых для их практического

применения. В настоящем обзоре предложена систематизация и изложение с единой точки зрения результатов исследования пластичности и прочности металлоксидных кристаллов и керамик, полученных различными методами механических испытаний в условиях низких, комнатных и высоких температур.

Принятый в настоящем обзоре и в обзоре [29] подход к обсуждению механических свойств металлоксидов — это взгляд на проблему глазами специалистов в области физики пластичности и прочности, попытка обсудить основные аспекты данной проблемы в рамках современных представлений о структуре, динамике и кинетике различных дефектов кристаллического строения как элементарных «носителей» неупругой деформации и разрушения. Поэтому наши обзоры ориентированы, в первую очередь, на исследователей, научные интересы которых связаны с физикой пластичности и прочности твердых тел. Вместе с тем мы рассчитываем, что эти обзоры окажутся полезными также специалистам в области физического материаловедения и технологии получения новых материалов, чьи интересы расположены на стыке фундаментальной науки о материалах и инженерно-технических разработок, направленных на их практическое использование. И, наконец, специалистам в области физики сверхпроводимости и электрофизических процессов обзоры помогут, при необходимости, получить хотя бы приблизительное представление о кристаллофизической, материаловедческой и технологической сторонах проблемы ВТСП.

Обзор направлен в журнал накануне значимой для нас даты: 27.11.2003 г. исполняется 90 лет со дня рождения профессора Валериана Ивановича Старцева, заслуженного деятеля науки и техники Украины, одного из тех исследователей второй половины прошлого века, трудами которых был заложен фундамент и обеспечено развитие современной физики пластичности и прочности твердых тел при низких температурах. Он оставил после себя крупную и эффективно работающую научную школу, к которой принадлежат и авторы обзора. Отдавая дань уважения замечательному ученому и человеку, мы посвящаем этот обзор светлой памяти профессора В.И. Старцева.

1. J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
2. R.J. Cava, R.B. van Dover, B. Batlogg, and E.A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 408 (1987).
3. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).

4. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, pt. 2, L209 (1988).
5. S.S. Parkin, V.Y. Lee, E.M. Engler, A.I. Nazzal, T.C. Huang, G. Gorman, R. Savoy, and R. Beyers, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2539 (1988).
6. A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, and H.R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993); L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, R.L. Meng, D. Ramirez, and C.W. Chu, *Phys. Rev.* **B50**, 4260 (1994).
7. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
8. A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T. M. Palstra, A.P. Ramirez, and A.R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).
9. J.H. Schon, Ch. Kloc, and B. Batlogg, *Nature* **408**, 549 (2000).
10. J.H. Schon, Ch. Kloc, and B. Batlogg, *Science* **293**, 2432 (2001).
11. Z.K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, G.D. Li, J.N. Wang, C.T. Chan, and P. Sheng, *Science* **292**, 2462 (2001).
12. R.F. Cook, T.R. Dinger, and D.R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 454 (1987).
13. В.В. Демирский, Х.-Й. Кауфманн, С.В. Лубенец, В.Д. Нацки, Л.С. Фоменко, *ФТТ* **31**, 263 (1989).
14. В.В. Демирский, С.В. Лубенец, В.Д. Нацки, М.Н. Сорин, Л.С. Фоменко, Н.М. Чайковская, *СФХТ* **3**, № 1, 84 (1990).
15. В.С. Бобров, В.К. Власко-Власов, Г.А. Емельченко, М.В. Инденбом, М.А. Лебедкин, Ю.А. Осипьян, В.А. Татарченко, Б.Я. Фарбер, *ФТТ* **31**, 93 (1989).
16. Л.А. Доросинский, М.В. Инденбом, В.И. Никитенко, Б.Я. Фарбер, *Письма в ЖЭТФ* **49**, 155 (1989).
17. V.I. Nikitenko, L.A. Dorosinskii, A.A. Polyanskii, and V.K. Vlasko-Vlasov, in: *Solid State Phenomena 35–36, Dislocations 93, Microstructures and Physical Properties*, J. Rabier, A. George, Y. Brechet, and L. Kubin (eds.), Scitec Publications (1994), p. 587.
18. Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.С. Бобров, А.Н. Изотов, *ФТТ* **40**, 493 (1998).
19. Н.Н. Песчанская, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, П.Н. Якушев, *ФТТ* **30**, 3503 (1988).
20. Н.Н. Песчанская, Б.И. Смирнов, Ю.П. Степанов, В.В. Шпейзман, П.Н. Якушев, *ФТТ* **31**, 271 (1989).
21. В.П. Солдатов, Н.М. Чайковская, *ФНТ* **19**, 1260 (1993).
22. J. Rabier and M.F. Denanot, *Less Common Metals* **164–165**, 223 (1990).
23. О.А. Кайбышев, Р.М. Имаев, М.Ф. Имаев, Ф.Ф. Мусин, в сб.: *Труды I Всесоюзного совещания «Физикохимия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов»*, Наука, Москва (1989), с. 248.
24. О.А. Кайбышев, Р.М. Имаев, М.Ф. Имаев, *ДАН СССР* **305**, 1120 (1992).
25. М.Ф. Имаев, Ф.Ф. Мусин, Р.О. Кайбышев, М.Р. Шагиев, *Доклады РАН* **338**, 184 (1994).

26. В.Н. Кузнецов, В.И. Шалаев, В.В. Сагарадзе, Е.В. Дусье, В.Л. Арбузов, А.Е. Давлетшин, В.Р. Поскребышева, С.М. Чешницкий, *СФХТ* **5**, 1939 (1992).
27. К.С. Goretta, E.J. Zamirowski, J.M. Calderon-Moreno, D.J. Miller, Nan Chen, T.G. Holesinger, and J.L. Routbort, *J. Mater. Res.* **9**, 541 (1994).
28. J.L. Routbort, D.J. Miller, E.J. Zamirowski, and K.C. Goretta, *Supercond. Sci. Technol.* **6**, 337 (1993).
29. С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, *ФНТ* **21**, 475 (1995).
30. И.Н. Хлюстикова, А.И. Буздин, *УФН* **155**, 47 (1988).
31. В.Л. Инденбом, *Письма в ЖЭТФ* **46**, Приложение, 144 (1987).
32. Ю.А. Осипьян, Н.С. Афонникова, Д.Е. Батова, В.А. Гончаров, Г.А. Емельченко, М.В. Инденбом, Э.В. Суворов, В.Ш. Шехтман, И.М. Шмытько, *ФТТ* **31**, № 3, 131 (1989).
33. K. Yvon and M. Francois, *Z. Phys.* **B76**, 413 (1989).
34. О.В. Франк-Каменецкая, Т.Н. Каминская, А.В. Нардов, Т.И. Иванова, в кн.: *Высокотемпературная сверхпроводимость: Фундаментальные и прикладные исследования*, А.А. Киселев (ред.), Машиностроение, Ленинград (1990), вып. 1, с. 190.
35. Г.П. Швейкин, В.А. Губанов, А.А. Фотиев, Г.В. Базуев, А.А. Евдокимов, *Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, Наука, Москва (1990).
36. Ю.Э. Китаев, М.Ф. Лимонов, А.П. Миргородский, А.Г. Панфилов, Р.А. Эварестов, *ФТТ* **36**, 865 (1994).
37. Г.Ю. Бочкова, В.А. Волошин, *Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости*, вып. 3, 36 (1990).
38. В.А. Финкель, *Высокотемпературные сверхпроводники: Материаловедение, технология, применение*, ИСДО, Киев (1993).
39. J.P. Zhou, C.C. Sorrell, S.X. Dou, and A.J. Bourdillon, *Aust. J. Phys.* **42**, 419 (1989).
40. J. Rabier and M.F. Denanot, *Philos. Mag.* **A65**, 427 (1992).
41. J. Rabier and M.F. Denanot, *Rev. Phys. Appl.* **25**, 55 (1990).
42. M.J. Kramer, L.S. Chumbley, R.W. McCallum, W.J. Nellis, S. Weir, and E.P. Kvam, *Physica* **C166**, 115 (1990).
43. F. Sandiumenge, V. Vilalta, J. Rabier, and X. Obradors, *Physica* **C372-376**, 1204 (2002).
44. T. Joshida, K. Kuroda, and H. Saka, *Philos. Mag.* **A62**, 573 (1990).
45. M. Verwerft, D.H. Dijken, Th.M. De Hosson, and A.C. Van Dersteen, *Phys. Rev.* **B50**, 3271 (1994); *Ultramicroscopy* **56**, 135 (1994).
46. I.S. Smirnova, *Phys. Status Solidi* **A116**, 237 (1989).
47. Z.-Q. Li, H. Shen, Y. Qin, J. -Y. Jiang, and J.-J. Du, *Philos. Mag. Lett.* **60**, 123 (1989).
48. Ю.А. Осипьян, Н.С. Афонникова, Г.А. Емельченко, Т.К. Парсамьян, И.М. Шмытько, В.Ш. Шехтман, *Письма в ЖЭТФ* **46**, 189 (1987).
49. H.W. Zandbergen, G. van Tendeloo, T. Okabe, and S. Amelinckx, *Phys. Status Solidi* **A103**, 45 (1987).
50. M. Hervieu, B. Domenges, C. Michel, G. Heger, J. Provost, and B. Raveau, *Phys. Rev.* **B36**, 3920 (1987).
51. В.С. Бойко, А.М. Косевич, Ю.А. Косевич, *ФНТ* **17**, 3 (1991).
52. В.С. Бойко, Р.И. Гарбер, А.М. Косевич, *Обратимая пластичность кристаллов*, Наука, Москва (1991).
53. H.M. Zandbergen, R. Gronsky, M.Y. Chu, L.C. DeJonghe, G.F. Holland, and A. Stacy, *Physica* **C166**, 255 (1990).
54. C. Boulesteix and M. Ben Salem, *J. Less-Common Metals* **156**, 29 (1989).
55. E.D. Specht, C.J. Sparks, A.G. Bhere, J. Brynestd, O.V. Cavin, and D.M. Kroeger, *Phys. Rev.* **B37**, 7426 (1988).
56. В.И. Симонов, В.Н. Молчанов, Б.К. Вайнштейн, *Письма в ЖЭТФ* **46**, 199 (1987).
57. D. Shi, *Physica* **C156**, 359 (1988).
58. В.Г. Пушин, В.В. Сагарадзе, Э.Н. Фризен, *СФХТ* **3**, 1 (1990).
59. V.K. Vlasko-Vlasov, M.V. Indenbom, and Yu.A. Osipyan, *Physica* **C153-155**, 1677 (1988).
60. Y. Zhu, M. Suenaga, and J. Tafto, *Philos. Mag.* **A67**, 1057 (1993).
61. Y. Zhu, M. Suenaga, J. Tafto, and D.O. Welch, *Phys. Rev.* **B44**, 2871 (1991).
62. Y. Zhu and M. Suenaga, *Philos. Mag.* **A66**, 457 (1992).
63. Sh. Horinchi and A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L304 (1994).
64. C.S. Pande, A.K. Singh, L. Toth, D.H. Gubser, and S. Wolf, *Phys. Rev.* **B36**, 5669 (1987).
65. P. Diko, K. Csach, J. Miskuf, and V. Kavcansky, *J. Mater. Sci.* **24**, 1995 (1989).
66. V.S. Teodorescu, Leona C. Nistor, and S.V. Nistor, *J. Appl. Phys.* **67**, 2520 (1990).
67. M. Rand, J.I. Lengford, A. Drake, and J.S. Abell, *Cryogenics* **33**, 291 (1993).
68. Y. Zhu, M. Suenaga, Y. Xu, B.L. Sabatini, and A.R. Moodenbangh, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 374 (1989).
69. G. van Tendeloo and S. Amelinckx, *J. Less-Common Metals* **164-165**, 92 (1990).
70. Н.С. Афонникова, И.К. Бдикин, Ю.А. Осипьян, В.Ш. Шехтман, И.М. Шмытько, *ФТТ* **33**, 358 (1991).
71. S. Ikeda, T. Hatano, T. Matsumoto, A. Matsumoto, and K. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L729 (1987).
72. L.S. Chumbley, M.J. Kramer, M.R. Kim, and F.C. Laab, *Mater. Sci. Eng.* **A124**, L19 (1990).
73. Y. Boiko, H. Jaeger, M. Aslan, K. Schulze, and G. Petzow, *Mater. Lett.* **11**, 207 (1991).
74. T. Roy and T.E. Mitchell, *Philos. Mag.* **A63**, 225 (1991).
75. Y. Zhu, J. Tafto, and M. Suenaga, *MRS Bull.* **16**, 54 (1991).
76. J.R. LaGraff and D.A. Payne, *Ferroelectrics* **130**, 87 (1992).

77. D. Müller and H.C. Freyhardt, *Philos. Mag. Lett.* **73**, 63 (1996).
78. V.S. Boyko, Siu-Wai Chan, and M. Chopra, *Phys. Rev.* **B63**, 224521 (2001).
79. А.М. Косевич, В.С. Бойко, *УФН* **104**, 201 (1971).
80. М.В. Классен-Неклюдова, *Механическое двойникование кристаллов*, Изд-во АН СССР, Москва (1960) (M.V. Klassen-Neklyudova, *Mechanical Twinning of Crystals*, Consultants Bureau, N.Y. (1964)).
81. E.H. Hewat, M. Dupuy, A. Bourret, J.J. Capponi, and M. Marezio, *Solid State Commun* **64**, 517 (1987).
82. O. Eibl, *Solid State Commun.* **67**, 1049 (1988).
83. Е.В. Безуглый, Н.Г. Бурма, И.Г. Колобов, В.Д. Филь, И.М. Витебский, А.Н. Книгавко, Н.М. Лавриненко, С.Н. Барило, Д.И. Жигунов, Л.Е. Сошников, *ФНТ* **21**, 86 (1995).
84. D.L. Keiser, F.W. Gayle, R.S. Roth, and L.J. Swartzendruber, *J. Mater. Res.* **4**, 745 (1989).
85. H. Schmid, E. Burkhardt, B.N. Sun, and J. -P. Rivera, *Physica* **C157**, 555 (1989).
86. T. Hatanaka and A. Sawada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L794 (1989).
87. J. Giapintzakis, D.M. Grinzberg, and P.-D. Han, *J. Low Temp. Phys.* **77**, 155 (1989).
88. L. Dorosinskii, V. Farber, M. Indenbom, V. Nikitenko, A. Polyanskii, and V. Vlasko-Vlasov, *Ferroelectrics* **111**, 321 (1990).
89. A.S. Raynes, S.W. Freiman, F.W. Gayle, and D.L. Keiser, *J. Appl. Phys.* **70**, 5254 (1991).
90. А.В. Бондаренко, Дисс.... д-ра. физ.-мат. наук, Харьков (2003).
91. S.J. Rothman, J.L. Routbort, V. Welp, and J.E. Baker, *Phys. Rev.* **B44**, 2326 (1991).
92. J.R. Cost and J.T. Stanley, *Scripta Metall. Mater.* **28**, 773 (1993).
93. A. Sawada, Y. Nishihata, K. Oka, and H. Unoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1787 (1989).
94. В.А. Гончаров, Ю.А. Осипьян, Э.В. Суворов, А.А. Сергеев, *Изв. РАН, сер. физ.* **59**, 133 (1995).
95. В.В. Зоникашвили, В.И. Сердобинцев, И.А. Наскидашвили, Л.М. Колесникова, Н.М. Ястребова, *ФТТ* **33**, 2806 (1991).
96. Л.А. Шувалов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **43**, 1554 (1979).
97. K. Aizu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **27**, 387 (1969).
98. K. Aizu, *Phys. Rev.* **B2**, 754 (1970).
99. А.Л. Ройтбурд, *УФН* **113**, 69 (1974).
100. J. Sargiel, *Phys. Rev.* **B12**, 5128 (1975).
101. Л.Н. Демьянец, *УФН* **161**, 71 (1991).
102. А.С. Поваренных, *Твердость минералов*, Изд-во АН УССР, Киев (1963).
103. В.К. Григорович, *Твердость и микротвердость металлов*, Наука, Москва (1976).
104. A.G. Evans and T.B. Wilshaw, *Acta Metall.* **24**, 939 (1976).
105. A.G. Evans and E.A. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 371 (1976).
106. G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, and D.B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 533 (1981).
107. D. Tabor, *The Hardness of Metals*, Clarendon Press, Oxford (1951).
108. Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац, *Физика процессов микровдавливания*, Штиинца, Кишинев (1986).
109. B.R. Lawn, A.G. Evans, and D.B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.* **63**, 574 (1980).
110. J. Dusza, *Scripta Met. Mater.* **26**, 337 (1992).
111. A.G. Atkins, A. Silverio, and D. Tabor, *J. Inst. Solids* **94**, 369 (1966).
112. D. Tabor, *Rev. Phys. Tech.* **1**, 195 (1970).
113. А.Р. Герк, *Philos. Mag.* **32**, 355 (1975).
114. В.М. Глазов, В.Н. Вигдорович, *Микротвердость металлов и полупроводников*, Металлургия, Москва (1969).
115. М.Х. Шоршоров, В.П. Алехин, С.Н. Булычев, *ФММ* **43**, 374 (1977).
116. C. Hays and E.G. Kendall, *Metallography* **6**, 275 (1973).
117. J. Kumar, M. Thirumavalavan, F.D. Gnanam, and P. Ramasvamy, *Phys. Status Solidi* **A103**, 431 (1987).
118. G. Berg and P. Grau, *Cryst. Res. Technol.* **28**, 647 (1993).
119. С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, М.Н. Сорин, Н.М. Чайковская, В.С. Бобров, А.И. Изотов, Л.А. Жохов, *СФХТ* **6**, 1406 (1993).
120. Tong B. Tang and S.C. Fung, *Solid State Commun.* **87**, 325 (1993).
121. J.H. Jia and Q.P. Kong, *Phys. Status Solidi* **145**, K51 (1994).
122. V.N. Osipov, L.I. Derkachenko, Yu.G. Nosov, V.N. Gurin, W. Jung, and R. Muller, *Solid State Commun.* **57**, 377 (1996).
123. E. Crucenau, J. Deutz, H. Klein, W. Schmitz, and H. Ullmaier, *Mater. Sci. Eng.* **A160**, L9 (1993).
124. A. Goyal, P.O. Funkenbush, D.M. Kroeger, and S.J. Burns, *J. Appl. Phys.* **71**, 2363 (1992).
125. L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, V.D. Natsik, and H.-J. Kaufmann, in: *High-Temperature Superconductors*, V. 2, Proc. ICMC'90, H.C. Freyhardt, R. Flukiger, and M. Peuckert (eds.), Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel, FRG (1991), p. 841.
126. L.S. Fomenko, H.-J. Kaufmann, S.V. Lubenets, V.D. Natsik, T.S. Orlova, N.N. Peschanskaya, V.V. Shpeizmann, and B.I. Smirnov, *Acta Univ. Carolinae- Math. et Phys.* **32**, 131 (1991).
127. H.C. Ling, M.F. Yan, *J. Appl. Phys.* **64**, 1307 (1988).
128. Л.П. Ляшенко, И.Н. Ивлева, А.П. Пивоваров, А.С. Рогачев, В.И. Рубцов, Г.А. Казарян, *СФХТ* **4**, 2184 (1991).
129. S.X. Don, J.P. Zhou, N. Savvides, A.J. Bonrdillon, C.C. Sorrell, N.X. Tan, and K.E. Easterling, *Philos. Mag. Lett.* **57**, 149 (1988).
130. M. Stubicar, M. Tuda, V. Zerjav, N. Stubicar, M. Prester, and N. Brnicevic, *J. Cryst. Growth* **91**, 423 (1988).

131. S.V. Lubenets, V.D. Natsik, L.S. Fomenko, H.-J. Kaufmann, V.S. Bobrov, and A.N. Izotov, *ФНТ* **23**, 902 (1997).
132. Н.П. Кобелев, С.Ф. Кондаков, Я.М. Соيفер, *ФТТ* **31**, 57 (1989).
133. Б.Я. Фарбер, Н.С. Сидоров, В.И. Кулаков, Ю.А. Иунин, А.Н. Изотов, Г.А. Емельченко, В.С. Бобров, Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, *СФХТ* **4**, 2394 (1991).
134. А.В. Степаненко, В.А. Варавин, В.И. Любимов, А.С. Масаковская, Н.В. Беляева, Е.М. Гололобов, Н.М. Шиманская, *СФХТ* **3**, 1536 (1990).
135. L.V. Harris and F.K. Nyang, *J. Mater. Sci. Lett.* **7**, 801 (1988).
136. П.С. Кислый, Т.А. Прихна, В.Е. Моциль, П.А. Нагорный, М.Г. Василенко-Шереметьев, В.С. Мельников, Н.П. Пшеницова, в кн.: *I Всесоюз. совещ. по ВТСИ, тез. докл.*, т. 2, Харьков (1988), с. 124.
137. В.Н. Ковалева, В.А. Москаленко, В.Д. Нацик, С.Н. Смирнов, В.Т. Загоскин, Ю.Г. Литвиненко, *ФНТ* **17**, 46 (1991).
138. У.Д. Кингери, *Введение в керамику*, Стройиздат, Москва (1967).
139. В.И. Доценко, И.Ф. Кисляк, В.Д. Нацик, *ФНТ* **15**, 83 (1989).
140. K.C. Goretta, M.L. Kullberg, D. Bar, G.A. Risch, and J.L. Routbort, *Supercond. Sci. Technol.* **4**, 544 (1991).
141. P. Diko, M. Ye, M. Mehbod, and R. Deltour, *Mater. Sci. Eng.* **B17**, 152 (1993).
142. D.S. Ginley, B. Morozin, R.J. Vaughan, E.I. Venturini, J.E. Schirber, and J.F. Kwak, *J. Cryst. Growth* **91**, 456 (1988).
143. И.Ф. Кононюк, В.В. Вашук, Л.В. Махнач, Ю.Г. Зонов, *СФХТ* **2**, № 7, 77 (1989).
144. T.G. Holesinger, D.J. Miller, L.S. Chumbley, M.J. Kramer, and K.W. Dennis, *Physica* **C202**, 109 (1992).
145. С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, М.Н. Сорин, Л.С. Фоменко, Н.М. Чайковская, Х.-Й. Кауфманн, К. Фишер, *СФХТ* **3**, 1857 (1990).
146. M. Muralidar, K. Narasimha Reddy, and V. Hari Babu, *Phys. Status Solidi* **A126**, 115 (1991).
147. Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, *ФТТ* **32**, 3163 (1990).
148. C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau, *Z. Phys.* **B68**, 421 (1987).
149. B. Hebb, L.J. Gauckler, H. Heinrich, and G. Koztorz, *J. Electronic Mater.* **22**, 1279 (1993).
150. S.X. Dou, H.K. Liu, A.J. Bourdillon, M. Kviz, N.X. Tan, and C.C. Sorrel, *Phys. Rev.* **B40**, 5266 (1989).
151. C. Veerender, V.R. Dumke, and M. Nagabhooshanam, *Phys. Status Solidi* **A144**, 299 (1994).
152. S.M. Khalil, *Phys. Status Solidi* **A178**, 731 (2000).
153. M.M. Ibrahim, S.M. Khalil, and A.M. Ahmed, *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 1553 (2000).
154. S.M. Khalil, *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 457 (2001).
155. M.M. Ibrahim and S.M. Khalil, *Eur. Phys. J. AP* **14**, 79 (2001).
156. А.И. Изотов, Дисс... канд. физ.-мат. наук, Черноголовка (1992).
157. Y. Yoshino, A. Iwabuchi, K. Noto, N. Sakai, and M. Murakami, *Physica* **C357-360**, 796 (2001).
158. L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, and V.D. Natsik, in: *Solid State Phenomena*, J. Rabier, A. George, Y. Brechet, and L. Kubin (eds.), Scitec Publications (1994), V. 35-36, p. 513.
159. H. Saka, J. Inagaki, T. Yoshida, T. Murase, and K. Kuroda, *Jpn. J. Appl. Phys., Ser. 2, Lattice Defects in Ceram.*, 143 (1989).
160. A. Goyal, W.C. Oliver, P.D. Funkenbusch, D.M. Kroeger, and S.J. Burns, *Physica* **C183**, 221 (1991).
161. H. Fujimoto, M. Murakami, and N. Koshizuka, *Physica* **C203**, 103 (1992).
162. A. Leenders, M. Ullrich, and H.C. Freyhardt, *Physica* **C279**, 173 (1997).
163. N. Sakai, S.J. Seo, K. Inone, T. Mijamoto, and M. Murakami, *Physica* **C335**, 107 (2000).
164. А.Я. Красовский, *Хрупкость металлов при низких температурах*, Наукова думка, Киев (1980).
165. Р.М. Томсон, в кн.: *Физическое металловедение*, Р.У. Кан, П. Хаазен (ред.), Металлургия, Москва (1987), т. 3, с. 324.
166. P.V. Hirsch, S.G. Roberts, and J. Samuels, *Scripta Met.* **21**, 1523 (1987).
167. R. Behrensmeier, M. Brede, and P. Haasen, *Scripta Met.* **21**, 1581 (1987).
168. A. George, *J. Phys. III* **1**, 909 (1991).
169. Дж.Дж. Гилман, в кн.: *Атомный механизм разрушения, материалы междунар. конф. по вопросам разрушения, апрель, 1959 г., США*, перев. с англ., М.А. Штремель (ред.), Металлургия, Москва (1963), с. 220.
170. В.Д. Кузнецов, *Поверхностная энергия твердых тел*, ГИИТЛ, Москва (1954), с. 220.
171. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов, *Физические основы прочности тугоплавких металлов*, Наукова Думка, Киев (1975).
172. М.Ш. Акчурин, Е.Н. Васев, Е.Ю. Михина, В.Р. Регель, *ФТТ* **30**, 760 (1988).
173. С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, В.С. Бобров, А.Н. Изотов, *ФНТ* **21**, 324 (1995).
174. I. Matsubara, J. Hashimoto, K. Atago, H. Yamashita, M. Kinoshita, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, Part 2, no 1 A/B, L14 (1992).
175. Е.Ф. Таланцев, В.А. Ивченко, Н.Н. Сюткин, *СФХТ* **3**, 2017 (1990).
176. И.М. Михайловский, Е.В. Саданов, В.А. Ксенофонов, О.В. Великодная, *СФХТ* **5**, 1453 (1992).
177. E.F. Talantsev, *Supercond. Sci. Technol.* **7**, 491 (1994).
178. M.O. Eatough, D.S. Ginley, B. Morosin, and E.L. Venturini, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 367 (1987).
179. В.С. Бобров, И.И. Зверькова, А.П. Иванов, А.Н. Изотов, Л.А. Новомлинский, Р.К. Николаев, Ю.А. Осипьян, Н.С. Сидоров, В.Ш. Шехтман, *ФТТ* **32**, 826 (1990).

180. В.В. Сагарадзе, В.И. Зельдович, В.Г. Пушин, С.В. Рушиц, Ф.И. Филиппов, Д.А. Мурзаев, О.С. Ринкевич, Л.И. Юрченко, В.А. Завалишин, Т.С. Бояршинова, Н.В. Николаева, В.П. Кетова, *СФХТ* **3**, №6, ч. 2, 1309 (1990).
181. G. Bussod, A. Pechenik, C.-T. Chu, and V. Dunn, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 137 (1989).
182. В.Н. Кузнецов, В.И. Шалаев, В.В. Сагарадзе, В.Л. Арбузов, А.Э. Давлетшин, В.Р. Поскребышева, Е.В. Дусье, *СФХТ* **5**, 2041 (1992).
183. J. Yun, M.P. Harmer, and Y.T. Chou, *Scripta Metall. Mater.* **29**, 267 (1993).
184. J. Yun, M.P. Harmer, and Y.T. Chou, *J. Mater. Sci.* **30**, 4906 (1995).
185. D. Rodgers, K. White, V. Selvamanickam, A. McGuire, and K. Salama, *Supercon. Sci. Technol.* **5**, 640 (1992).
186. Й. Чадек, *Ползучесть металлических материалов*, Мир, Москва (1987).
187. M. Jimenez-Melando, A.R. De Arellando-Lopez, A. Dominguez-Rodriguez, K.C. Goretta, and J.L. Routbort, *Acta Metall. Mater.* **43**, 2429 (1995).
188. M. Jimenez-Melando, A. Dominguez-Rodriguez, and J.L. Routbort, *Scripta Metall. Mater.* **32**, 621 (1995).
189. J.L. Routbort, D.J. Miller, M.A. Boling-Risser, J.A. Dunlap, and K.C. Goretta, *Scripta Metall. Mater.* **30**, 1241 (1994).
190. P. Marsh, R.M. Fleming, M.L. Mandich, A.M. De-gantolo, J. Kwo, M. Hong, and L.J. Martinez-Marin-da, *Nature* **334**, 141 (1988).
191. И.И. Папиоров, А.И. Пикалов, М.А. Тихоновский, А.М. Бовда, в сб.: *Высокотемпературная сверхпроводимость*, № 3-4, 1991, с. 3.
192. В.Н. Кузнецов, В.И. Шалаев, В.В. Сагарадзе, Е.В. Дусье, В.Л. Арбузов, А.Э. Давлетшин, В.Р. Поскребышева, С.М. Чешницкий, *СФХТ* **5**, 1939 (1992).
193. J.L. Routbort, K.C. Goretta, D.J. Miller, D.B. Kazelas, C. Clauss, and A. Dominguez-Rodriguez, *J. Mater. Sci.* **7**, 2360 (1992).
194. K.C. Goretta, E.J. Zamirowski, J.M. Calderon-Moreno, D.J. Miller, Nan Chen, T.G. Holesinger, and J.L. Routbort, *J. Mater. Res.* **9**, 541 (1994).
195. L.R. Routbort, D.J. Miller, E.J. Zamirowski, and K.C. Goretta, *Supercond. Sci. Technol.* **6**, 337 (1993).
196. J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Grabtree, H. Claus, and W.K. Kwok, *Phys. Rev.* **B41**, 1863 (1990).
197. S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, and J. Van Landuyt, *Solid State Ionics* **39**, 37 (1990).
198. Ю.А. Кириченко, К.В. Русанов, Е.Г. Тюрина, *СФХТ* **3**, 1385 (1990).
199. J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S.M. Zahurak, and D. Werder, *Phys. Rev.* **B36**, 5719 (1987).
200. T. Graf, G. Triscone, and J. Muller, *J. Less-Common Met.* **159**, 349 (1990).
201. М.А. Аларио-Франко, *СФХТ* **3**, 163 (1990).
202. А.В. Вишняков, в кн.: *Высокотемпературная сверхпроводимость: Фундаментальные и прикладные исследования*, А.А. Киселев (ред.), Машиностроение, Ленинград (1990), в. 1, с. 377.
203. H.F. Poulsen, N.H. Andersen, J.V. Andersen, H. Bohr, and O.G. Mouristen, *Nature* **349**, 594 (1991).
204. В.Ф. Шамрай, С.А. Сибирцев, Г.М. Лейтгус, В.И. Нижанковский, С.Ф. Ким, *СФХТ* **6**, 1702 (1993).
205. Н.М. Плакида, В.С. Шахматов, *СФХТ* **6**, 669 (1993).
206. Wu Ting and K. Fossheim, *Phys. Rev.* **B48**, 16751 (1993).
207. A. Migliori, J.L. Sarrao, W.M. Visscher, T. Bell, M. Lei, S. Fisk, and R.G. Leisure, *Physica* **B183**, 1 (1993).
208. В.А. Гончаров, Ю.А. Осипьян, Э.В. Суворов, А.А. Сергеев, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **59**, 133 (1995).
209. В.И. Старцев, В.Я. Ильичев, В.В. Пустовалов, *Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах*, Металлургия, Москва (1975).
210. М.И. Каганов, В.Я. Кравченко, В.Д. Нацик, *УФН* **111**, 655 (1973).
211. Н.И. Кузьменко, В.В. Пустовалов, *ФНТ* **5**, 1433 (1979).
212. Д.З. Грабко, Ю.С. Боярская, Р.П. Житару, М.С. Кац, В.В. Цуркан, *СФХТ* **2**, 67 (1989).
213. Н.Н. Песчанская, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, *ФТТ* **31**, 292 (1989).
214. В.П. Солдатов, В.Д. Нацик, Н.М. Чайковская, *ФТТ* **33**, 1777 (1991).
215. А.М. Долгин, В.Д. Нацик, С.Н. Смирнов, *ФНТ* **16**, 1326 (1990).
216. Е.Е. Мелихов, *СФХТ* **2**, 5 (1989).
217. Q. Li, H.A. Hjuler, and T. Freltoft, *Physica* **C 217**, 360 (1993).
218. G.N. Riley, Jr., J.J. Gannon, Jr., P.K. Milles, and D.R. Parker, *Appl. Supercon.* **2**, 155 (1994).
219. P. Kovac, I. Husek, W. Pachla, T. Melisek, and V. Kliment, *Supercon. Sci. Technol.* **8**, 341 (1995).
220. T. Masuda, T. Kato, H. Yumura, M. Hirose, Sh. Isojima, Sh. Honjo, K. Matsuo, T. Miura, and Y. Takahashi, *Physica* **C372-376**, Part III, 1555 (2002).
221. K. Ueda, Y. Ozawa, Y. Wachi, A. Kikuchi, T. Nakatsuka, and K. Iwadata, *Physica* **C378-381**, 1158 (2002).
222. P. Corsaro, M. Bechis, P. Caracino, W. Castiglioni, G. Cavalleri, G. Coletta, G. Colombo, P. Ladie, A. Mansoldo, R. Mele, S. Montagner, C. Moro, M. Nassi, S. Spreafico, and N. Kelley, Ch. Wakefield, *Physica* **C378-381**, 1168 (2002).
223. K.C. Goretta, M.L. Kullberg, D. Bär, V.A. Risch, and J.L. Routbort, *Supercond. Sci. Technol.* **4**, 544 (1991).
224. R. Regnier, R.P. Gupta, and P. Truchot, *J. Phys.* **C21**, L463 (1988).
225. В.Н. Варюхин, А.Т. Козаков, С.Н. Лобода, Б.А. Панасюк, *Письма в ЖЭТФ* **16**, 75 (1990).
226. В.Н. Варюхин, А.Т. Козаков, В.А. Демьянченко, С.И. Шевцова, *СФХТ* **2**, 26 (1989).
227. K.V. Rusanov and Ye.G. Tyurina, *Funct. Mater.* **1**, 3 (1994).

228. A. Goyal, P.D. Funkenbush, D.M. Kroeger, and S.J. Burns, *Physica* **C182**, 203 (1991).
229. G.P. Meisner and C.A. Taylor, *J. Appl. Phys.* **69**, 5370 (1991).
230. С.Ю. Сумароков, Н.И. Шевцов, В.Ф. Ткаченко, Р.Ф. Рамакаева, Л.А. Коток, К.Н. Беликов, А.Б. Бланк, *СФХТ* **6**, 216 (1993).
231. D.S. Kupperman, J.P. Singh, J. Faber, Jr., and R.L. Hitterman, *J. Appl. Phys.* **66**, 3396 (1989).
232. A.P. Li, Q.H. Ni, and Q.P. Kong, *Phys. Status Solidi A* **127**, 187 (1991).
233. А.Б. Мосолов, *Письма в ЖТФ* **16**, № 6, 56 (1990).
234. E. Yeh and K.W. White, *J. Appl. Phys.* **70**, 4989 (1991).
235. Р.В. Гольдштейн, М.В. Елашкин, Д.М. Климов, А.В. Лужков, Л.И. Миркин, А.Б. Мосолов, Ю.Д. Третьяков, В.П. Шабатин, С.А. Шестериков, *ДАН СССР* **313**, 1121 (1990).
236. В.В. Сагарадзе, Ю.А. Котов, В.Л. Арбузов, В.Е. Архипов, В.М. Алябьев, О.В. Антонова, А.Э. Давлетшин, В.А. Завалишин, Ю.В. Мезенцев, В.Г. Пушкин, Ю.И. Филиппов, В.И. Шалаев, Л.Н. Юрченко, *СФТХ* **4**, 1962 (1991).
237. S. Samajdar and S.K. Samanto, *J. Mater. Sci.* **27**, 4709 (1992).
238. W.H. Tuan and T.C. Tien, *Mater. Chem. Phys.* **39**, 72 (1994).
239. W.H. Tuan and J.M. Wu, *Mater. Sci.* **28**, 1415 (1993).
240. П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь, И.С. Брауде, В.Г. Хоменко, И.Ф. Кисляк, В.И. Доценко, В.Д. Нацик, *ФНТ* **19**, 56 (1993).
241. В.И. Доценко, И.Ф. Кисляк, П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь, В.Д. Нацик, *ФНТ* **19**, 49 (1993).
242. N. Sakai, S.J. Seo, K. Inine, T. Miyamoto, and M. Murakami, *Physica* **C335**, 107 (2000).
243. U. Mizutani, A. Mase, K. Tazoe, H. Ikuta, T. Oka, Y. Itoh, Y. Yanagi, and M. Yoshikawa, *Physica* **C335**, 92 (2000).
244. C. Vipulanandan and S. Salib, *J. Mater. Sci.* **30**, 763 (1995).
245. G.E. Jang and K. Mukherjee, *Supercond. Sci. Technol.* **7**, 344 (1994).
246. E. Brunnel, J. Degrieck, I. Van Driessche, and S. Hoste, *Physica* **C372-376**, 1063 (2002).
247. J.K.F. Yau, N. Savvides, and C.C. Sorrell, *Physica* **C266**, 223 (1996).
248. H. Kitaguchi, K. Itoh, H. Kumakura, T. Takeuchi, K. Togano, and H. Wada, *Physica* **C357-360**, 1193 (2001).
249. I. Hušek, P. Kováč, and W. Pachla, *Supercond. Sci. Technol.* **8**, 617 (1995).
250. A. Miyase, Y.S. Yuan, M.S. Wong, J. Schön, and S.S. Wang, *Supercon. Sci. Technol.* **8**, 626 (1995).
251. Y. Hashinuma, R. Yamamoto, S. Hirano, S. Yoshizawa, K. Matsunaga, A. Nishimura, A. Matsumoto, and H. Kumakura, *Physica* **C357-360**, 824 (2001).

Plasticity and strength of metaloxide
high-temperature superconductors
(Review)

S.V. Lubenets, V.D. Natsik, and L.S. Fomenko

The results on plasticity and strength of a wide class of metaloxide perovskitelike compounds which are of high-temperature superconductivity (HTSC) or used as basic compounds to fabricate HTSCs are systematized and discussed from the unified viewpoint. The mechanical properties of materials of different morphology — single crystals, polycrystals, composites studied by various methods of mechanical testing in low, room and high temperature regions are treated. The defects typical of these compounds are considered, and the crystallography of two deformation modes — slip and twinning — are discussed. Rearrangement under mechanical stresses of the twin structure formed in high temperature phase transformation are considered too. The peculiarities of the plastic deformation and fracture of metaloxide materials caused by structural microdefects (dislocations, impurities, twin and grain boundaries) and macrodefects (pores, cracks, heterophase inclusions) are observed. The role of heavy cations in the high temperature deformation kinetics is discussed. The influence of the structural phase transformations and superconducting transition on the mechanical properties of the metaloxides is viewed. This review is a continuation of the previous review on elastic and acoustic properties of HTSCs published by the authors: (*Low Temp. Phys.* **21**, 367 (1995)).