

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 548.736.442.6:539.89

**МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$
ПОСЛЕ ГИДРИРОВАНИЯ**

© 2019 г. Е. И. Кузнецова^а, *, И. Б. Бобылев^а, С. В. Наумов^а,
Н. А. Зюзева^а, Н. В. Николаева^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, 620108 Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

*e-mail: monocris@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 22.03.2018 г.

После доработки 06.09.2018 г.

Методами поляризационной оптической микроскопии и растровой электронной микроскопии с использованием текстурно-ориентационного EBSD-анализа исследовано влияние гидрирования при $t = 150^\circ\text{C}$ на структуру монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с различным содержанием кислорода. Обнаружено, что в процессе гидрирования происходит частичное восстановление меди с образованием на поверхности монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ наноразмерных кристаллов металлической меди, покрытых слоем Cu_2O .

Ключевые слова: ВТСП, структура, монокристаллы

DOI: 10.1134/S0015323019020128

ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений экспериментальных исследований высокотемпературных сверхпроводящих соединений является изучение возможности изменения свойств этих материалов путем водородного допирования. Водород растворяется во многих твердых веществах, что влияет на их физические свойства. Понимание того, каким образом, водород воздействует на структуру материала, приводя к возникновению микроскопических неоднородностей и дефектов, представляет несомненный интерес.

Ранее было показано, что водород способен входить в структуру соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (123) [1–3]. Процесс интеркаляции водорода в 123 изучается преимущественно методами нейтронного рассеяния, ядерного магнитного резонанса, рамановской спектроскопии и другими методами [1–7], которые не дают представлений о том, например, как диффузия водорода влияет на границы зерен или на эффекты, связанные с двойникованием и структурными модификациями. Кроме того, исследования, проведенные на поликристаллах, не предполагают детального описания структуры, относительно ориентированных поверхностей монокристалла. Поэтому в настоящей работе экспериментальные исследования эффектов воздействия водорода на структуру проведены именно на монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с различным содержанием кислорода.

В работе [8] было показано, что гидрирование $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ приводит к заметному улучшению токонесущей способности в магнитных полях до 15 Тл, приложенных в различных направлениях: до 25% в магнитном поле, приложенном параллельно оси c , и до 45% в магнитном поле, приложенном перпендикулярно оси c . Авторы предположили, что центрами пиннинга могут быть выделения посторонних фаз, образовавшихся вследствие восстановления меди.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы создать в монокристалле 123 микроструктурные дефекты; определить морфологию, размер и состав выделяющихся частиц, а также влияние исходного содержания кислорода в 123 на результаты гидрирования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были выращены монокристаллы соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ методом раствора в расплаве [9]. Для достижения индекса кислорода 6.96 монокристаллы подвергали окислительному отжигу в атмосфере кислорода при 400°C в течение 24 ч. Образцы с кислородным индексом 6.3 получали с помощью отжига при 910°C в течение 24 ч на воздухе.

Низкотемпературную обработку проводили при $t = 150^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода в течение 5 ч. Водород получали с помощью генератора водорода “Спектр-6”, снабженного трехступенчатым

фильтром. Содержание воды в водороде не превышало 0.001 мас. %.

Монокристаллы изучали методом оптической микроскопии в поляризованном свете (ПОМ). Электронно-микроскопическое исследование проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta-200 с приставкой для текстурно-ориентационного EBSD-анализа. Плоскости монокристаллов, параллельные оси c , получали сколом, непосредственно перед помещением в камеру микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ряде опубликованных работ было показано, что водород в разной степени может входить в решетку как орторомбической, так и тетрагональной фазы [7, 10–12]. Как показали наши исследования, поверхностные явления, сопровождающие процесс, намного активнее происходят в случае соединений 123, имеющих структуру тетра-фазы. Поэтому сначала рассмотрим влияние термоводородной обработки на монокристаллы состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$. На рис. 1а показано изображение приповерхностного слоя гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ в плоскости (001), наблюдаемое в ПОМ. В результате термоводородной обработки при 150°C в течение 5 ч, вся поверхность покрывается продуктами гидрирования. На рис. 1б представлено РЭМ-изображение поверхности монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ в базисной плоскости, перпендикулярной оси c .

Термоводородное воздействие привело к созданию на поверхности монокристалла слоя, состоящего из частиц правильной формы со средним размером ~500 нм. В зависимости от формы можно выделить два типа частиц – тетраэдры, случайным образом распределенные на поверхности монокристалла, и стержни, расположенные параллельно и/или ортогонально друг другу.

На рис. 2а показано поперечное сечение свежего скола монокристалла $\text{YBaCuO}_{6.3}$. Частицы, видимые на базисной поверхности монокристалла, не наблюдаются в глубине образца. Было определено локальное содержание элементов в частицах и снято распределение элементов вдоль линии, пересекающей частицу (рис. 2б, табл. 1). Результаты показали, что частицы содержат медь и кислород, тогда как количество Y и Ba в них резко снижается. Таким образом, в ходе гидрирования происходит частичное восстановление меди, приводящее к образованию микрокристаллов, обогащенных металлической медью, которые, вероятно, вследствие окисления кислородом, покрыты слоем оксида Cu_2O , и (или) являются микрокристаллами Cu_2O . Учитывая то, что благоприятный рост частиц будет происходить на плоскости, которая характеризуется минимальным несоот-

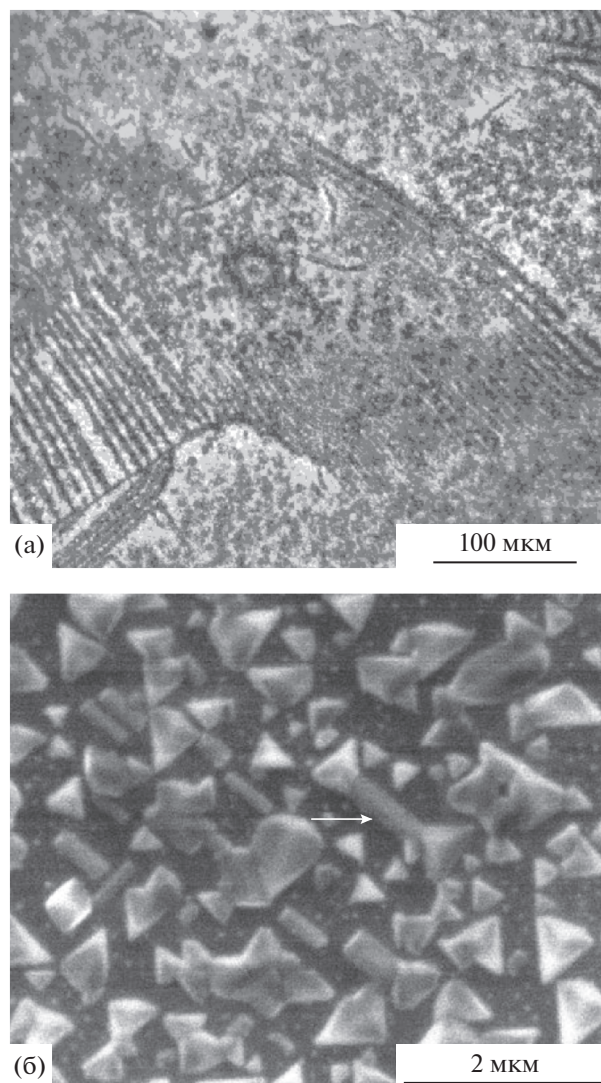


Рис. 1. ПОМ (а) и РЭМ-изображения (б) поверхности гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ в плоскости (001). Стрелкой отмечено мостиковое соединение двух тетраэдров.

ветствием между параметрами кристаллической решетки частицы и монокристалла, вероятнее всего, тетраэдры и стержни являются частицами разной природы. Но возможно, что на начальной стадии роста напряжения несоответствия, возникающие вокруг включений, приведут к образова-

Таблица 1. Содержание элементов в гидрированном монокристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ в плоскости, параллельной оси c . Области выделены на рис. 2а

Область	Y ат. %	Ba ат. %	Cu ат. %	O ат. %
Область 1	11.0 ± 0.1	26 ± 1	45 ± 2	18 ± 1
Область 2	12.0 ± 0.1	26 ± 1	38 ± 2	24 ± 2
Частицы	1.8 ± 0.1	3.6 ± 0.1	63 ± 2	30 ± 2

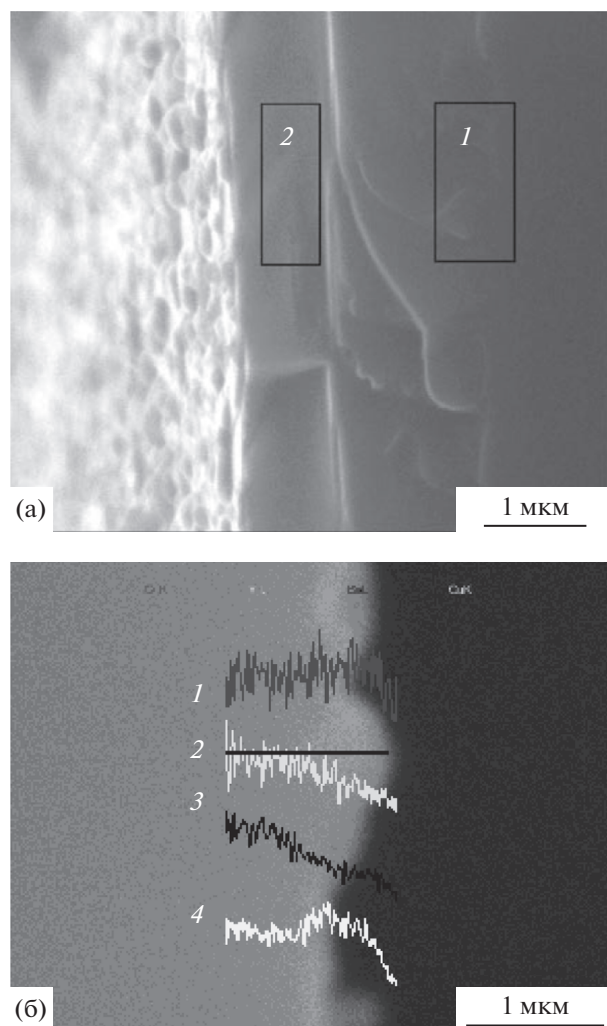


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ в плоскости, параллельной оси c (а) и распределение элементов вдоль линии сканирования, пересекающей частицу: кривая 1 – O; 2 – Y; 3 – Ba; 4 – Cu (б). Рамками 1 и 2 отмечены области элементного микроанализа.

нию частиц, имеющих форму с более низкой симметрией (тетраэдры). А так как включения с низкой симметрией неустойчивы по отношению к росту, то на следующей стадии некоторые тетраэдры могут трансформироваться в удлиненную частицу в форме стержня (см. рис. 1). В любом случае, форма и распределение этих частиц говорят о благоприятном структурном сопряжении с матрицей.

По данным микроанализа (см. табл. 1), в центральной области (область 1, рис. 2а) поперечного сечения монокристалла, соотношение Y : Ba : Cu близко к стехиометрическому. На расстоянии ~ 1 мкм от поверхности (область 2) концентрация меди уменьшается, а в частицах, наоборот, возрастает. При этом в частицах резко падает содер-

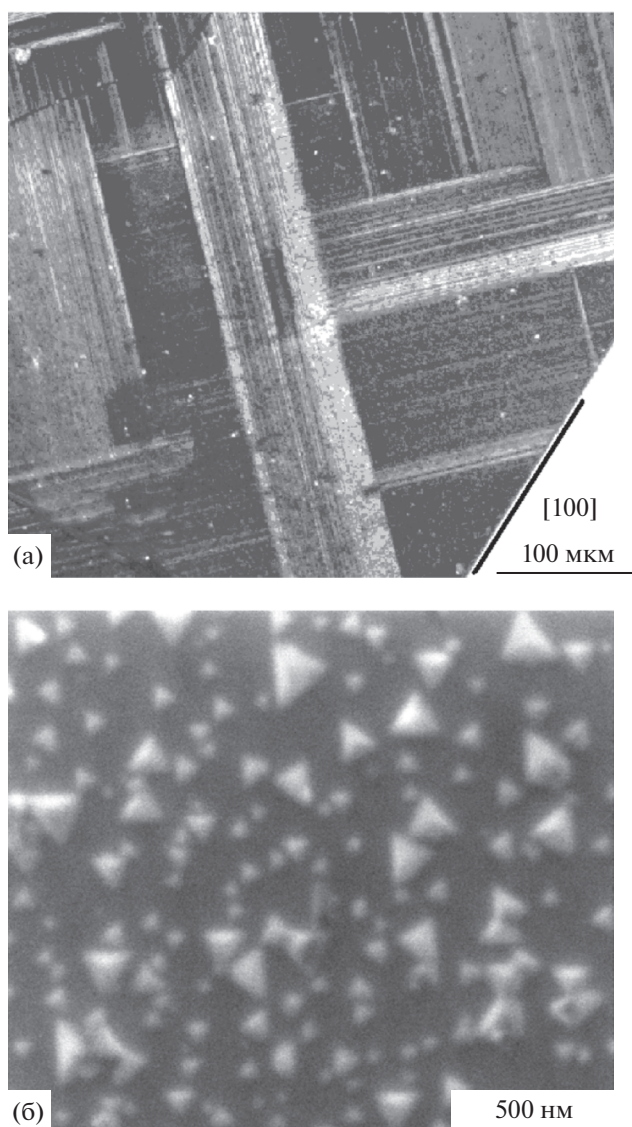


Рис. 3. ПОМ (а) и РЭМ (б) — изображения поверхности гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ в плоскости (001) .

жание иттрия и бария. Таким образом, монокристалл трансформируется в систему, состоящую из матрицы и слоя обогащенных медью частиц с размерами ~ 500 нм на поверхности. При этом между матрицей и частицами возникает тонкий слой ~ 1 мкм с дефицитом меди относительно ее содержания в объеме монокристалла.

Монокристаллы состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ после взаимодействия с водородом при 150°C были аттестованы ПОМ-методом. Монокристаллы имеют двойниковую структуру (рис. 3а), характерную для орторомбической фазы соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и обладающую оптической анизотропией. В базисной плоскости (001) эта структура представляет собой систему двойников по плос-

костям (110) и (1 $\bar{1}$ 0). Контрастируют между собой области с взаимно перпендикулярным направлением двойниковых доменов, а край монокристалла указывает на направление [100] или [010].

После гидрирования на поверхности монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ в базисной плоскости (рис. 3б), наблюдаются отдельные нанокристаллы второй фазы в форме тетраэдров с размером 50–125 нм. Эти кристаллики являются результатом восстановления меди и формируют тонкий поверхностный слой. В этом случае размеры выделений более благоприятны для эффективного пиннинга, чем в случае обработки соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$. Количество и размер выделений может свидетельствовать о том, что процесс деградации кристалла под воздействием водорода развивается слабее в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ по сравнению с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, так как в первом случае параллельно протекает восстановление Cu^{3+} без образования новых фаз [8].

На грани монокристалла, параллельной оси c и полученной сколом непосредственно перед помещением в камеру микроскопа (рис. 4а), выделений второй фазы не обнаружено. В отличие от поперечной грани монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, поперечная грань монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ не является атомарно гладкой. На ней наблюдается рельефный полосчатый контраст, параллельный оси c , с шириной полос ~ 0.5 мкм (рис. 4б). Как будет показано дальше, этот контраст связан с двойникованием и отражает наличие большего числа плоскостей спайности у монокристаллов, имеющих структуру орто-фазы.

Дальнейший анализ монокристаллов состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ был проведен методом дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD). Из-за сложной структуры орторомбической элементарной ячейки и общей псевдосимметрии (общая тетра-фаза), EBSD-анализ этого соединения является довольно нетривиальной задачей. С одной стороны, и это подтверждается работами многих авторов [13, 14], EBSD-данные этого соединения хорошо интерпретируются с использованием тетрагональной симметрии с $a_{\text{тетра}} = b_{\text{тетра}} \approx (a_{\text{орто}} + b_{\text{орто}})/2$ и $c_{\text{тетра}} \approx c_{\text{орто}}$, так как линии Кикучи, соответствующие орторомбической и тетрагональной структуре, близки и при автоматической индексации их сложно различить. С другой стороны, в орторомбической фазе присутствуют особые структурные эффекты — двойниковые домены, предполагающие пространственное разделение областей, отличающихся ориентацией a и b осей.

На рис. 5 представлены EBSD-данные, полученные на монокристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$, имеющем двойниковую структуру (наблюдаемую в ПОМ), которые позволяют провести ориентационный кристаллографический анализ с определением

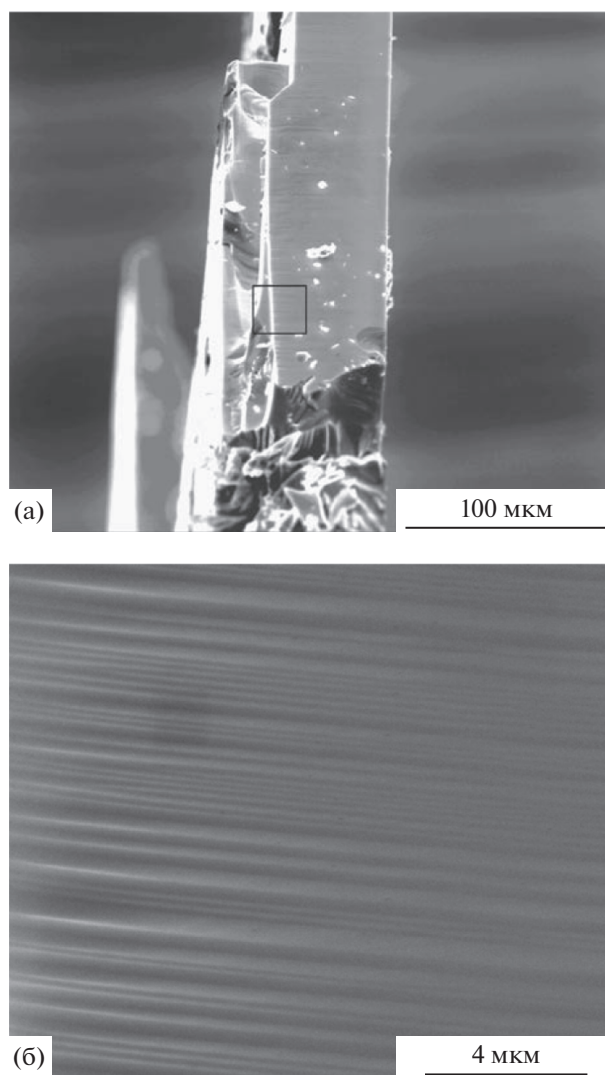


Рис. 4. РЕМ-изображение скола гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ в плоскости, параллельной оси c при меньшем (а) и большем (б) увеличении.

кристаллографических плоскостей и направлений образца. Для индирования использовали тетрагональную симметрию ($a = b = 3.86$ Å и $c = 11.76$ Å). На рис. 5а показана ориентационная EBSD-карта в базисной плоскости (001) монокристалла состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$, на которой успешно разрешена двойниковая структура. Цветовой код для этой карты в стереографическом треугольнике представлен в черно-белом варианте. Двойники отчетливо видны в [001] и [100]-ориентации. Это как раз тот случай, когда выбор тетрагональной симметрии для индирования может привести к некорректному автоматическому присвоению кристаллической ориентировки, так как соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ представляет собой структуру перовскита, в которой $a \approx b \approx 1/3c$.

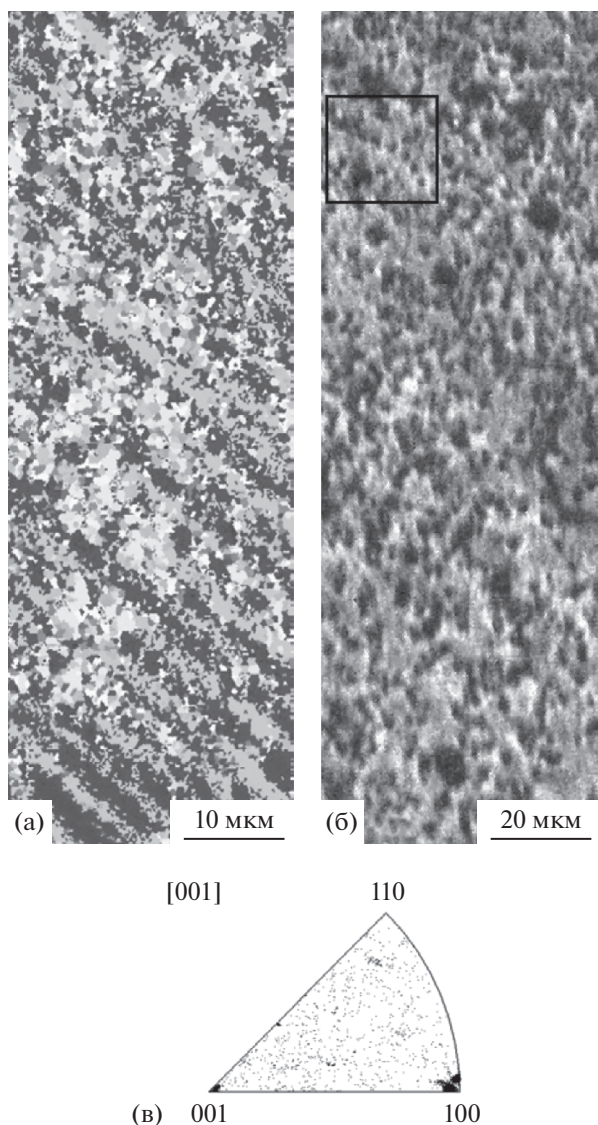


Рис. 5. Ориентационная EBSD-карта (а), восстановленное изображение (б), обратная полюсная фигура (в), полученные с плоскости (001) гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$.

Кроме отличающихся цветом двойниковых доменов, EBSD-карта показывает наличие разориентированных областей второй фазы, частицы которой, по данным РЭМ, имеют размер 50–125 нм. Для анализа наноразмерной структуры важно, чтобы элементы этой структуры были распределены в пространстве, иначе они будут блокировать друг друга или накладывать тень на детектор. В нашем случае частицы как раз не очень плотно расположены и находятся на достаточном расстоянии друг от друга (рис. 3б). Поэтому можно оценить размеры частиц не только по данным РЭМ, но и по восстановленному изображению (image quality map) (рис. 5б). Контраст в виде черных областей

(неиндексированные места) обусловлен частицами второй фазы с размером не более 0.5 мкм. Действительно, восстановленное изображение хорошо соответствует изображению частиц, полученному в РЭМ. На рис. 5б в верхнем левом углу отмечен участок, где частицы выстраиваются в цепочки, как на рис. 3б. Обратная полюсная фигура (рис. 5в) показывает, что преобладающими компонентами являются [001] и [100], характеризующие типичную доменную структуру этого соединения, учитывая описанные ранее особенности автоматической индексации.

На рис. 6а показана выделенная область участка (на рис. 6б при большем увеличении) поперечной грани монокристалла состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$, с полосчатой структурой в направлении, параллельном оси c . С этой области была получена ориентационная EBSD-карта, представленная на рис. 6в. Области, ориентированные по [001] и [100] (цветовой код представлен в стереографическом треугольнике), связаны с двойниковыми доменами с углом взаимной разориентации 90° . Кроме указанных ориентировок, на EBSD-карте поперечной грани монокристалла наблюдаются полосы, ориентированные под углом $\sim 60^\circ$ (рис. 6д).

Вместе с тем и ориентационная EBSD-карта, и восстановленное изображение поперечного сечения монокристалла (рис. 6в, 6г), свидетельствуют о том, что частицы, видимые на базисной поверхности монокристалла, не наблюдаются в глубине образца. Кроме того, отсутствуют и структурные дефекты, которые могли бы свидетельствовать о протекании восстановления меди в объеме кристалла. Выделяющиеся исключительно на поверхности наноразмерные частицы могут являться эффективными центрами пиннинга и повышать межзеренный критический ток после восстановления высокого содержания кислорода путем отжига при $t = 400^\circ\text{C}$ в окислительной атмосфере.

Характер взаимодействия 123 с водородом зависит от содержания кислорода в соединении [8]. Водород сильнее поглощается соединением $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с высоким содержанием кислорода. Это приводит к образованию частиц, обогащенных медью. При этом высокое исходное содержание кислорода сохраняется, что делает возможным расщепление $\text{Cu}-\text{O}$ -цепочек и образование планарных дефектов упаковки, вследствие чего происходит переход орто-фазы 123 в фазу псевдо-124. Такие дефекты приводят к повышению токонесущей способности материала в направлении внешнего поля $\perp c$. Поглощение водорода соединением с низким содержанием кислорода, не приводит к переходу в фазу псевдо-124, так как $\text{Cu}-\text{O}$ -цепочки не могут расщепляться из-за дефицита кислорода, поэтому это соединение остается в исходной тетрагональной фазе и планарные дефекты упаковки не образуются.

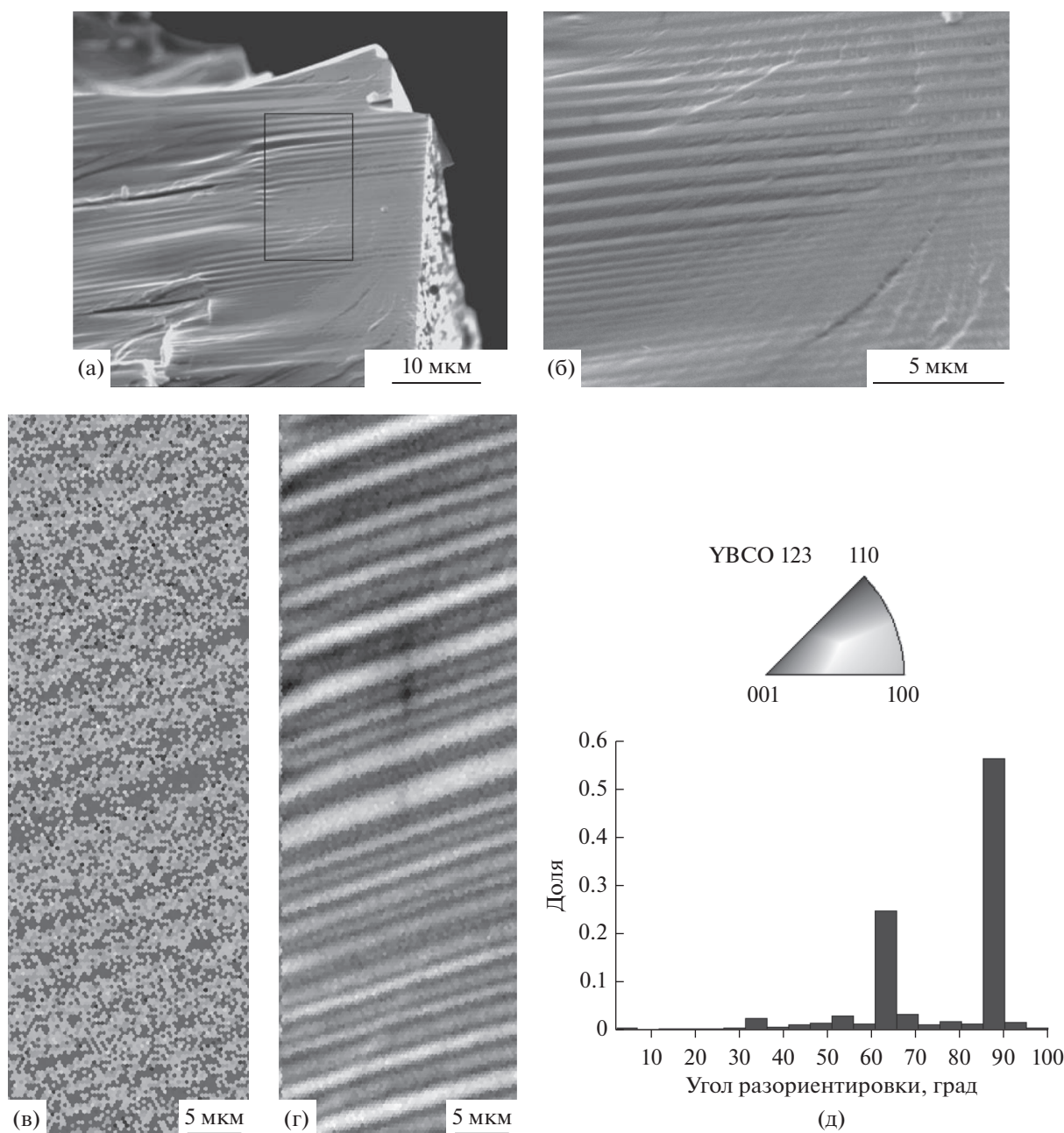


Рис. 6. РЭМ-изображение скола гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ в плоскости, параллельной оси c (а, б), ориентационная EBSD-карта (в), восстановленное изображение (г), гистограмма распределения границ по углам разориентации (д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что воздействие водорода на монокристаллы соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ приводит к созданию на их поверхности слоя, состоящего из отдельных микрокристаллов с размерами ~ 500 и $50\text{--}125$ нм, соответственно. В ходе гидрирования происходит частичное восстано-

вление меди, приводящее к образованию кристаллов металлической меди, которые, вследствие окисления кислородом, покрыты слоем оксида.

Исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам “Давление” Г.р. № АААА-А18-118020190104-3 и “Спин” АААА-А18-118020290104-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gunther W., Schollhorn R., Epple M., Siegle H., Thomssen Ch., Kabius B., Poppe U., Schubert J., Zander W. Hydrogen and water intercalation into $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Structural properties of $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ // *Philosoph. Mag. A*. 1999. V. 79. № 4. P. 449–466.
2. Hirata T. Hydrogen in high-Tc superconductors. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1996. V. 156. № 2. P. 227–250.
3. Shengelaya A. Introduction: Hydrogen effects in Cuprate High-Tc Superconductors in High-Tc Copper Oxide Superconductors and Related Novel Materials by ed. Bussmann-Holder A., Keller H., Bianconi A. Springer Series in Materials Science. 2017. P. 307–316.
4. Klamut J., Ciszek M., Drulis H., Klamut P.W., Niedzwiedz K., Nowak B., Olejniczak J., Zaleski A.J., Zogal O.J. Increase of pinning by hydrogenation in 1-2-3 and 2-1-4 types superconductors // *Physica C*. 1994. V. 235–240. P. 3041–3042.
5. Baikov Yu.M., Gunther W., Gorelov V.P., Colomban P., Baddour-Hadjean R. Hydrogen in Perovskites: Mechanism of Solubility, Chemical State, Effect on Electron Subsystem, Phase Transformation // *Ionics*. 1998. V. 4. P. 347.
6. Байков Ю.М. Интеркалированный водород в купрате бария-иттрия: состояние и подвижность “гостя”, модификация свойств “хозяина” // *ФТТ*. 2000. Т. 42. № 6. С. 995–1003.
7. Chen W.M., Jiang S.S., Li L.Y., Shen K., Wu X.S., Jin X., Guo Y.C., Dou X.S., Xiong H.O., Shao L.W. Positron annihilation in hydrogenated YBCO Superconductor // *J. Materials Science*. 1998. V. 33. P. 3623–3628.
8. Бобылев И.Б., Герасимов Е.Г., Зюзева Н.А., Терентьев П.Б. Влияние интеркалирования водорода на критические параметры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // *ФММ*. 2017. Т. 118. № 10. С. 1001–1012.
9. Fischer K., Chebotaev N.M., Naumov S. Isothermal crystal growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in $\text{BaO-CuO-CuO}_{0.5}$ flux melts at reduced oxygen partial pressures // *J. Crystal Growth*. 1993. V. 132. P. 444–450.
10. Drulis H., Klamut J. Hydrogen in High-Tc Superconductors // *Proceedings of the 1st Polish-US Conference “Recent Development in High Temperature Superconductivity”*, Poland, 11–15 September 1995. P. 115–130.
11. Garrote I., Moran E., Alario-Franco M.A., Rojo J.M., Sanz J. Extended defects in the H-reduced $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *J. Mater. Chem*. 1995. V. 5. P. 1171–1176.
12. Бобылев И.Б., Наумов С.В., Зюзева Н.А. Структура и свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, интеркалированного водородом // *ФММ*. 2017. Т. 118. № 7. С. 705–714.
13. Grossin D., Henrist C., Mathieu J-Ph., Meslin S., Harnois C., Noudem J-G., Cloots R., Chateigner D. EBSD study on YBCO textured bulk samples: correlation between crystal growth and “microtexture” // *Supercond. Sci. Technol*. 2006. V. 19. P. 190–199.
14. Koblishka M.R., Winter M., Das P., Koblishka-Veneva A., Muralidhar M., Wolf T., Hari Babu N., Turner S., van Tendeloo G., Hartmann U. Observation of nanostripes and clusters in $(\text{Nd,EuGd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductors // *Physica C*. 2009. V. 469. P. 168–170.