

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 548.736.442.6:539.89

ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ
ПРИ ГИДРИРОВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $YBa_2Cu_3O_y$

© 2020 г. Е. И. Кузнецова^а, *, Т. П. Криницина^а, И. Б. Бобылев^а, С. В. Наумов^а, Н. А. Зюзева^а

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

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

Поступила в редакцию 04.12.2019 г.

После доработки 28.01.2020 г.

Принята к публикации 29.01.2020 г.

Методом электронной просвечивающей микроскопии исследована тонкая структура подвергнутых низкотемпературному гидрированию монокристаллов $YBa_2Cu_3O_y$ с различным содержанием кислорода. Показано, что в результате воздействия водорода при $t = 150^\circ\text{C}$ происходит частичное восстановление меди, сопровождающееся выделением кристаллитов Cu размером ~ 100 нм и образованием различного рода структурных дефектов. Рассмотрена геометрическая конфигурация выделяющихся кристаллитов. Полученные результаты показывают, что гидрирование является одним из способов управления структурой, путем введения наноразмерных включений и дефектов, которые могут быть центрами пиннинга магнитных вихрей.

Ключевые слова: ВТСП, структура, монокристаллы

DOI: 10.31857/S0015323020060108

ВВЕДЕНИЕ

Создание структурных дефектов в сверхпроводящих соединениях является эффективным способом достижения высоких критических характеристик. В частности, критическая плотность тока (j_c) напрямую зависит от типа дефектов, их размера и плотности. Эффективность пиннинга магнитных вихрей повышается, в основном, за счет введения в сверхпроводящую матрицу дополнительных наноразмерных неоднородностей с помощью различных технологических приемов. Добавление редкоземельных элементов, приводящее к выделению вторых фаз, облучение тяжелыми ионами, внедрение наноразмерных частиц (Ag, Nd_2O_3 , Ba_2ZrO_4) в структуру $YBa_2Cu_3O_y$ (123) обеспечивают значительное увеличение j_c и силы пиннинга в монокристаллах и тонких пленках $YBa_2Cu_3O_y$ [1–4]. В композитах на основе соединения $YBa_2Cu_3O_y$ с высокой долей введенных наночастиц посторонних фаз ($>20\%$) возможен эффект коалесценции и соответствующее ухудшение сверхпроводящих свойств [5, 6]. Следовательно, актуальными являются исследования, направленные на создание “естественным образом” сформированных структурных дефектов [7].

Одним из направлений модификации структуры ВТСП материалов является водородное допирование. Большая часть исследований по изучению влияния водорода на физические свойства сверхпроводников была сделана именно на соединениях системы Y–Ba–Cu–O [8]. Несмотря

на противоречивые литературные данные, можно сформулировать несколько общих выводов. Водород способен входить в структуру Y–Ba–Cu–O, причем эффективность гидрирования сильно зависит от кинетики диффузии атомов водорода и от кислородной стехиометрии $YBa_2Cu_3O_y$ [9–11]. При определенных составах и условиях гидрирование приводит к улучшению токонесущей способности, вследствие образования при восстановлении меди наноразмерных дефектов разной природы, играющих существенную роль в механизме пиннинга [12, 13]. В данной статье рассматривается взаимодействие 123 с водородом и обсуждаются возникающие в результате гидрирования дефектные структуры и дифракционные эффекты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследования были выращены монокристаллы соединения $YBa_2Cu_3O_y$ методом раствора в расплаве [14]. Высокое содержание кислорода ($y = 6.96$) в монокристаллах достигали с помощью отжига 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 в нем воды не превышало 0.001%.

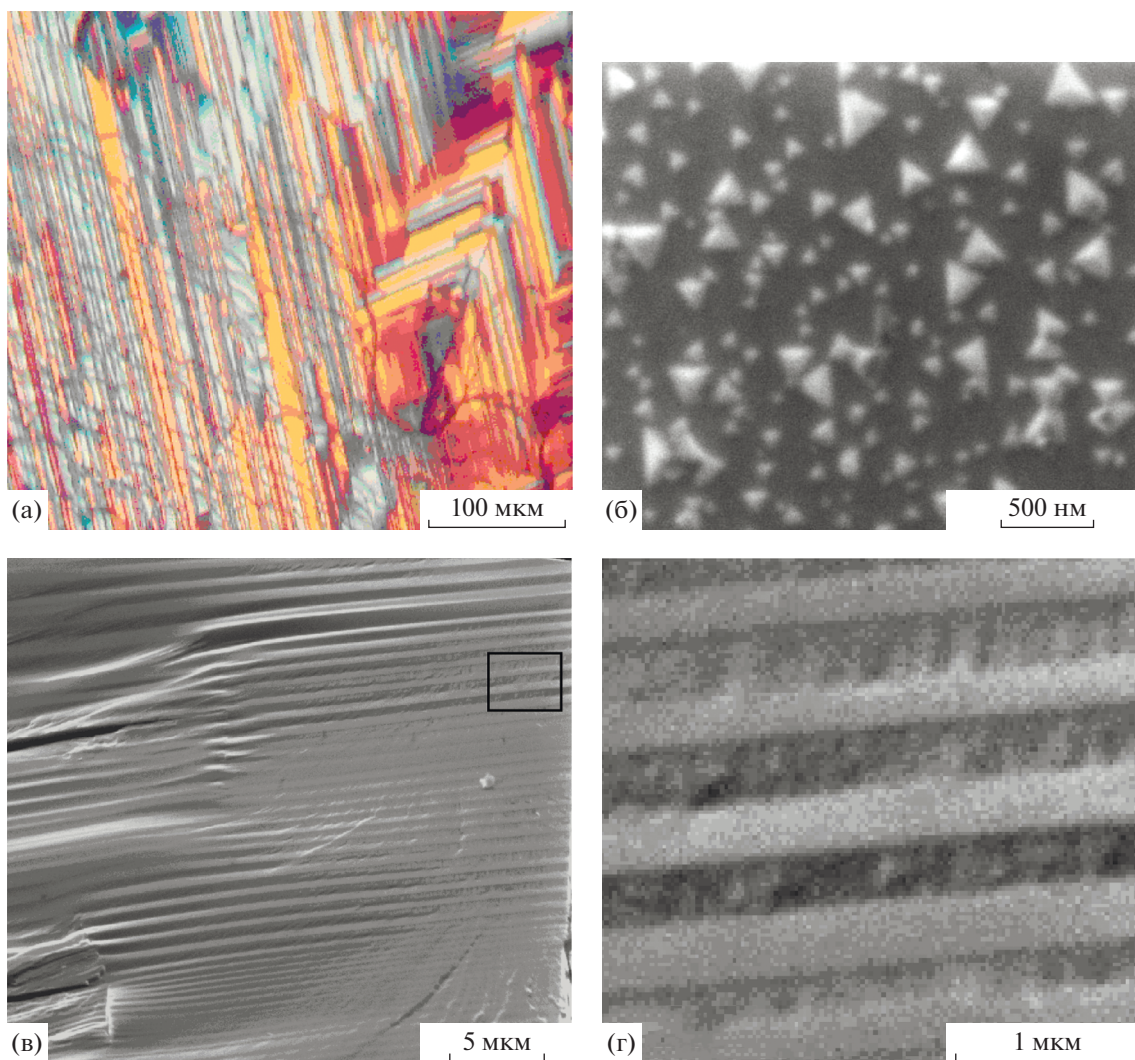


Рис. 1. Структура гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$: а – в оптическом микроскопе в поляризованном свете, плоскость (001); б – СЭМ изображение, плоскость (001); в – СЭМ-изображение плоскости, параллельной оси c (скол); г – увеличенное изображение выделенной на рис. 1в области.

Монокристаллы исследовали в оптическом микроскопе в поляризованном свете. Электронно-микроскопическое исследование проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta-200 с приставкой для EBSD-анализа и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-200CX.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Ранее [15] было показано, что в процессе гидрирования монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ на поверхности создается ансамбль наноразмерных кристаллитов $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. В большей степени продукты гидрирования наблюдаются на поверхности монокристаллов с низким содержанием кислорода ($y = 6.3$), имеющих структуру тетра-фазы. Исследованная в данной работе методом ПЭМ

тонкая структура свидетельствует о том, что взаимодействие с водородом происходит и в объеме монокристаллов. При этом имеются значительные различия в зависимости от содержания кислорода в исходном монокристалле.

На рис. 1а приведено изображение (001) поверхности гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ в оптическом микроскопе в поляризованном свете. Наблюдается структура, представляющая собой систему двойников (доменов двойниковой ориентации) по плоскостям (110) и $(1\bar{1}0)$, характерная для орторомбической фазы. В этом заключается ее отличие от структуры гидрированного монокристалла, где интеркаляция воды приводила к исчезновению двойников и появлению полей напряжений вокруг частиц выделяющейся фазы с высоким содержанием воды [16–18].

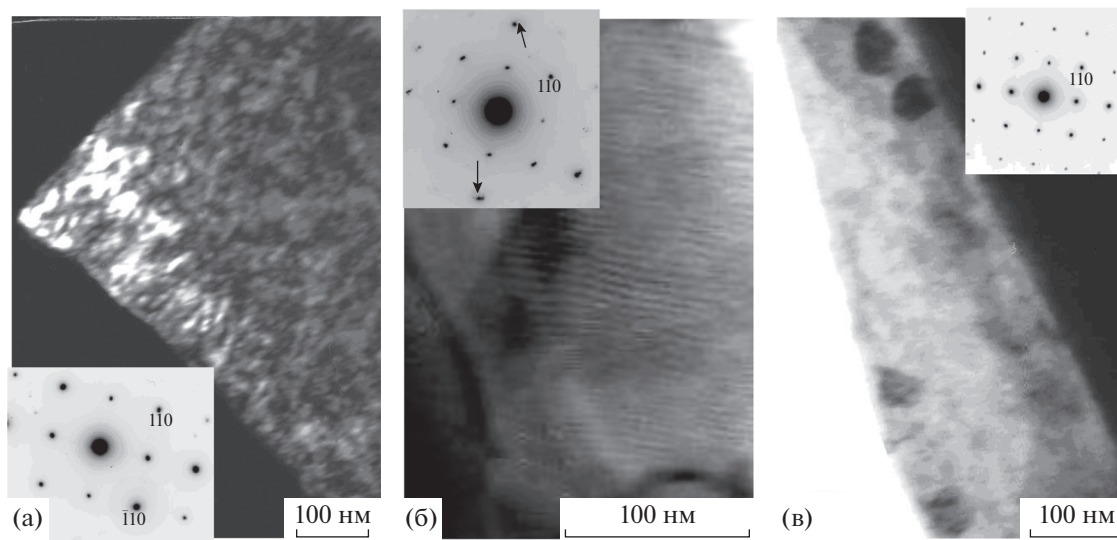


Рис. 2. ПЭМ-изображение структуры гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$: а – темнопольное изображение в рефлексе $(\bar{1}10)_{\text{орто}}$ (на вставке – электронограмма, ось зоны $[001]$); б – светлопольное изображение (на вставке – электронограмма, ось зоны $[001]$, стрелками указаны сателлиты); в – светлопольное изображение (на вставке – электронограмма, ось зоны $[001]$).

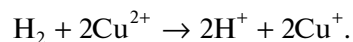
На СЭМ-изображении видно, что воздействие водорода привело к образованию изолированных частиц второй фазы (рис. 1б), состоящих из нанокристаллических тетраэдров размером ~ 100 нм. Неопределенные области второй фазы размером ~ 100 нм присутствовали и на ориентационных EBSD-картах, полученных с поверхности базисной плоскости (001) монокристалла [15]. На СЭМ-изображении свежего скола гидрированного монокристалла в плоскости, параллельной оси c , выделения второй фазы также наблюдаются (рис. 1в, 1г). Количественный анализ, проведенный в работе [15], показал, что тетраэдрические частицы обогащены медью. Тетраэдрическая форма частиц определяется их когерентностью с матрицей, так как рост когерентной поверхности требует гораздо меньшей энергии. Исследование с использованием ПЭМ показало, что тетраэдры имеют некоторое кристаллографическое соответствие с матрицей.

На рис. 2 представлено изображение тонкой структуры монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ в плоскости (001) . Наблюдаются характерный черно-белый контраст (рис. 2а), связанный с упругой деформацией матрицы, и мелкодисперсная модулированная структура (рис. 2б), состоящая из тонких периодических полосок вдоль $[100]_{\text{орто}}$ на расстоянии ~ 3 нм друг от друга, с соответствующими сателлитами на электронограмме. На рис. 2в видны частицы размером до 100 нм, являющиеся, вероятнее всего, частицами меди, образованными в результате гидрирования [15]. На соответствующей электронограмме (вставка на рис. 2в) нет никаких дополнительных рефлексов, кроме

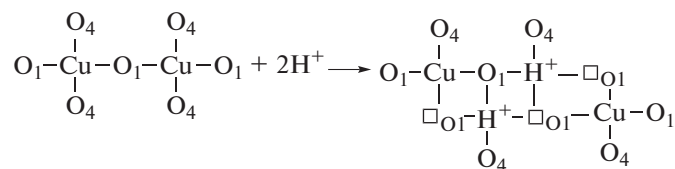
матричных, однако микрофотографии, полученные в плоскости $(100)/(010)$, подтверждают, что эти частицы принадлежат кристаллитам меди (рис. 3). Их форма соответствует частицам, сформированным на поверхности монокристалла (рис. 1б). На соответствующей электронограмме (рис. 3в), наряду с рефлексами матричной ортофазы (ряды рефлексов в направлении c на расстоянии $1/c$ друг от друга), присутствуют усиления, относящиеся к ГЦК-решетке Cu (схематично показано черными линиями).

В дополнение к выделению кристаллитов меди происходит общее увеличение дефектности решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$. В частности, на рис. 3а, 3б наблюдаются дефекты упаковки, перпендикулярные направлению $[001]$, и дислокации, параллельные $[001]$ (показаны белыми и черными стрелками, соответственно). Возникновение перпендикулярных плоскости ab краевых дислокаций также будет сопровождаться упругими деформациями в плоскости ab , формирующими контраст, подобный наблюдаемому на рис. 2а.

Возникновение описанной выше дефектной структуры объясняется тем, что при поглощении водорода соединением $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$, в нем сохраняется высокое исходное содержание кислорода [8]. Это связано с тем, что водород входит в структуру в виде протона, образуя по реакции



Поэтому становится возможным расщепление Cu–O цепочек в решетке этого соединения и образование планарных дефектов по схеме, предложенной в [12]:



Расщепление цепочек предполагает, что гидрированный 123 можно интерпретировать как тетрагональную фазу псевдо-124 [19]. Действительно, параметры решетки в плоскости (001) близки в фазах 123 и 124, но параметры решетки по оси c значительно отличаются. В нашем случае, на электронограммах с осью зоны $[100]_{\text{орто}}/[010]_{\text{орто}}$ (рис. 3в), расстояние между рефлексам в ряду в направлении оси c соответствует параметру c орто-фазы 123. Вероятно, пока плотность дефектов упаковки невысока (рис. 3а), они слабо изменяют параметр решетки c , а только уменьшают ромбическое искажение. Этим объясняется отсутствие на микрофотографиях, полученных в плоскости (001), двойников и сопровождающее их расщепление рефлексов на электронограммах (рис. 2).

Кроме этого, выделение нанокристаллитов меди приводит к нарушению стехиометрии в окружающей их матрице. По данным микроанализа, в окружении частиц имеются микрообласти с дефицитом меди относительно стехиометрического катионного отношения 1 : 2 : 3, вследствие чего оказывается возможным наблюдение описанных выше модулированных релаксационных структур с общей тетрагональной симметрией.

Отметим, что наблюдаемые на рис. 3 частицы и дефекты упаковки пространственно взаимосвязаны и сгруппированы. Дефекты упаковки пересекают частицы, а частицы декорируют дефекты упаковки. С одной стороны, это предполагает выделение нанокристаллитов при лучшей согласованности между частицей и матрицей именно в участках с низкой ромбичностью, вследствие наличия в этом месте дефектов упаковки. С другой стороны, возможно, выделяющиеся частицы меди сами участвуют в формировании дефекта упаковки. В работе [20] авторы рассматривали в качестве источников дефектов упаковки богатые медью фазы $\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{O}$. Кроме того, при взаимодействии 123 и CuO при $t = 800^\circ\text{C}$ образуется фаза 124 с расщепленными $\text{Cu}-\text{O}$ цепочками [19]. Учитывая, что в механизме пиннинга существенную роль играет наличие сильно напряженных участков в матрице $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$, как нанокристаллиты меди, так и наноразмерные дефекты упаковки могут являться эффективными центрами пиннинга.

Гидрирование монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ с низким содержанием кислорода также приводит к частичному восстановлению меди с образованием на поверхности, по данным микроанализа,

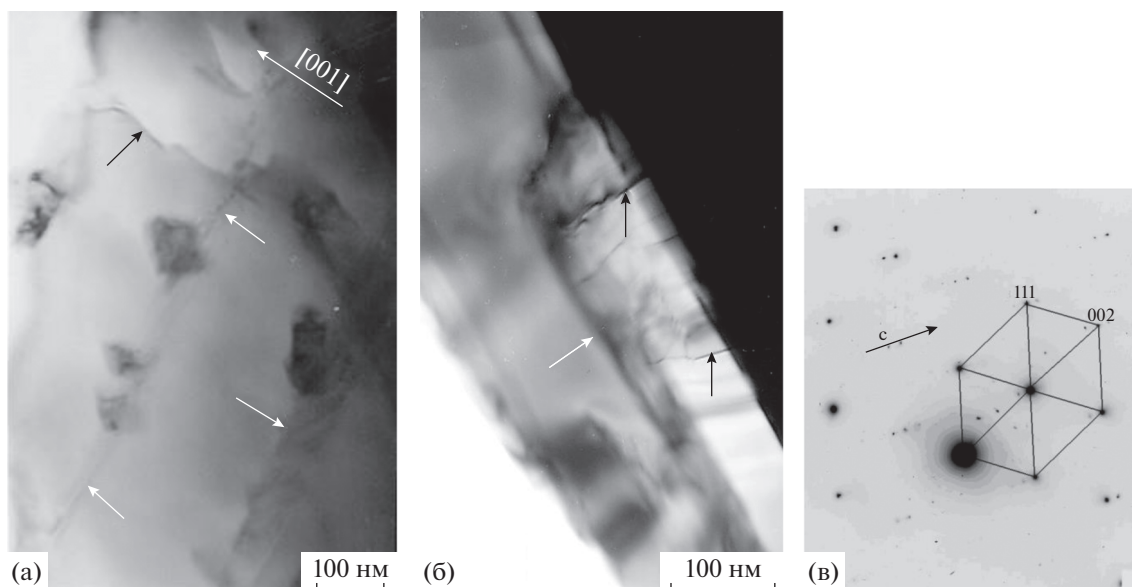


Рис. 3. ПЭМ-изображение структуры гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$: а – светлопольное изображение; б – светлопольное изображение; в – электронограмма, ось зоны $\sim [100]_{\text{орто}}/[010]_{\text{орто}}$, линиями выделена ГЦК решетка Cu .

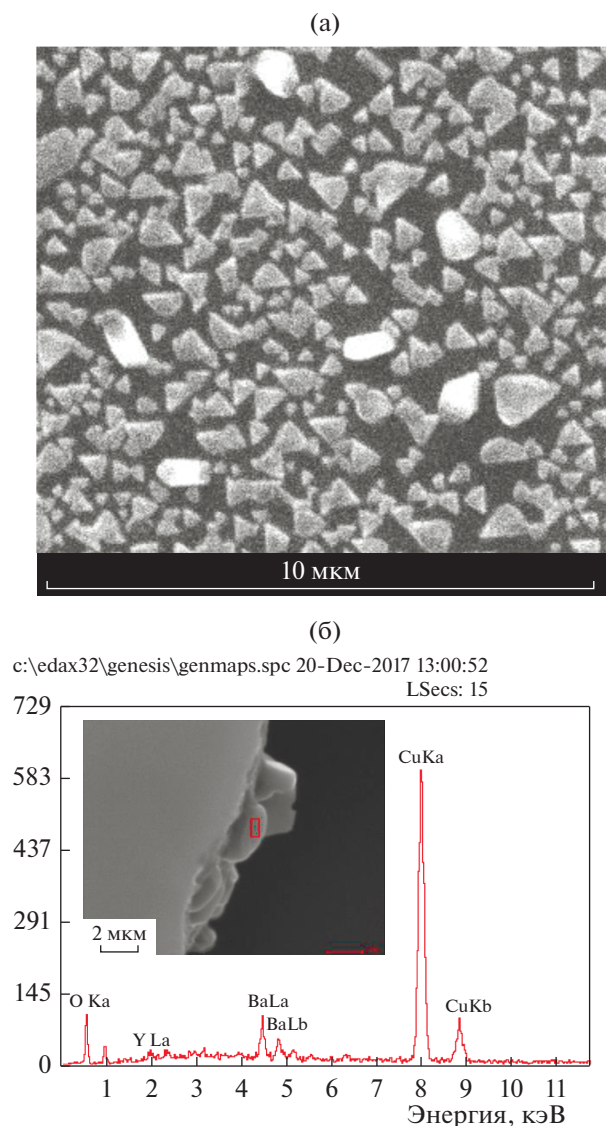


Рис. 4. Структура гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$: а – СЭМ-изображение, плоскость (001); б – EDX-спектры частиц BaCuO_2 .

тетраэдров Cu (рис. 4а) [15]. Кроме этого, наблюдаются частицы в форме стержней, с соотношением $\text{Ba} : \text{Cu} : \text{O} = 21.5 : 21.2 : 50.1$, которые соответствуют BaCuO_2 (рис. 4б). При этом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ поглощает водород в значительно меньшей степени по сравнению с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ [18]. Соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ имеет тетрагональную структуру, в которой Cu–O цепочки, несмотря на поглощение водорода, не могут расщепляться из-за дефицита кислорода. Поэтому $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ после гидрирования остается в исходной тетрагональной фазе [18].

Это подтверждается данными EBSD-анализа поперечной грани монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$. Ориентационная EBSD-карта, полученная с участка этой грани (рис. 5а), показана на рис. 5б.

Цветовой код представлен в стереографическом треугольнике в черно-белом варианте. Для EBSD-анализа использовали параметры тетрагональной фазы 123. Видно, что основной кристаллографической ориентацией является $[100]_{\text{тетра}}$.

На рис. 6 показана тонкая структура монокристалла в плоскости (001). На электронограммах присутствуют рефлексы только матричной тетрафазы. На темнопольных изображениях, полученных в матричных рефлексах типа $[110]$, можно видеть характерный черно-белый контраст и частицы тетрагональной формы $\sim 30\text{--}100$ нм (выделено квадратами на рис. 6б). Несмотря на то что соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ слабее поглощает водород, по сравнению с соединением с высоким содержанием кислорода, можно предположить, что наблю-

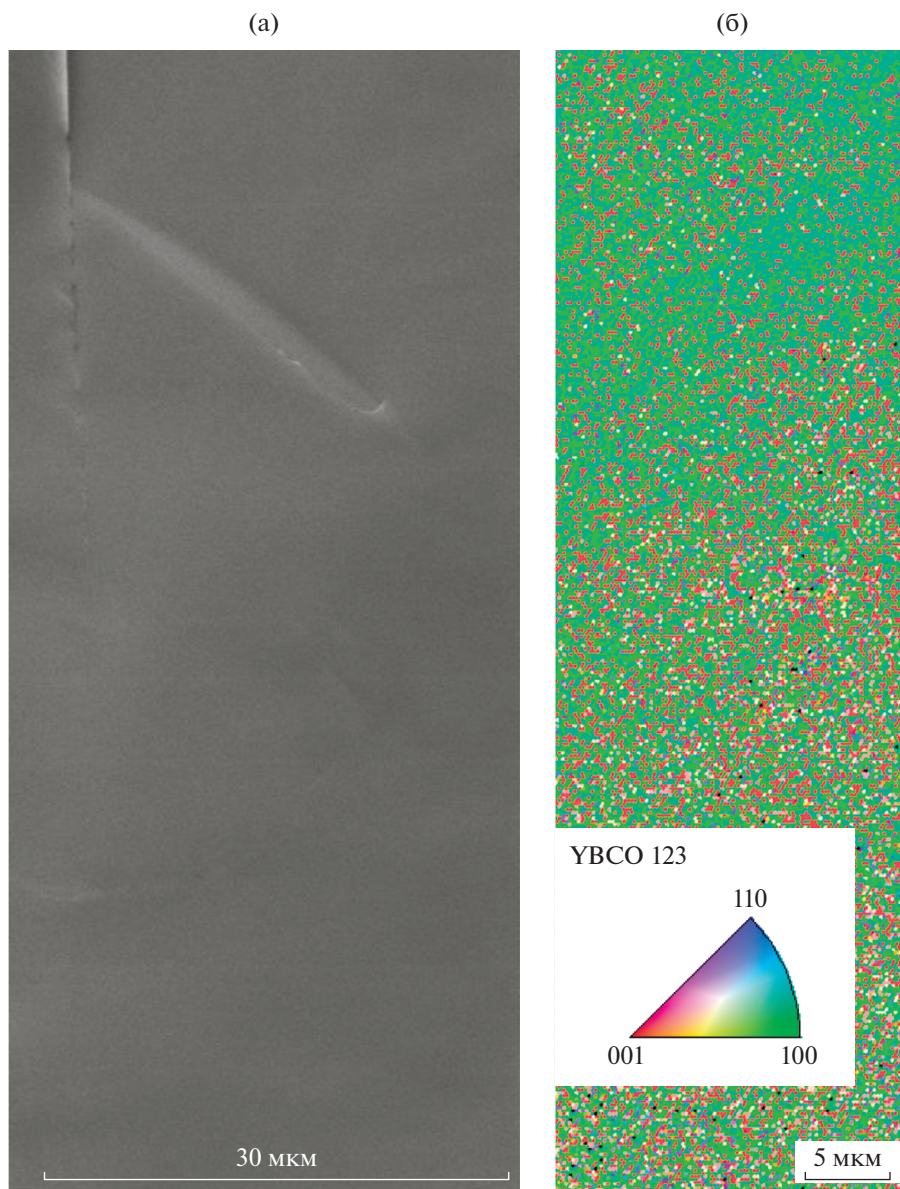


Рис. 5. Структура гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$: а – СЭМ-изображение; б – ориентационная EBSD-карта.

даемый черно-белый контраст также связан с полями упругих напряжений в матрице, вследствие выделений кристаллитов меди в объеме монокристалла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены электронно-дифракционные исследования и проанализированы дифракционные эффекты и контраст на электронно-микроскопических изображениях монокристаллов состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с различным содержанием кислорода, подвергнутых низкотемпературной обработке в атмосфере водорода. Показано, что

помимо интеркаляции водорода, гидрирование 123 приводит к частичному восстановлению меди до элементарного состояния с выделением частиц ~ 100 нм не только на поверхности монокристалла, но и в его объеме. Внедрение водорода приводит к образованию дефектов упаковки (расщепление $\text{Cu}-\text{O}$ цепочек) и краевых дислокаций. Таким образом, в результате взаимодействия с водородом в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ формируется микроструктура, в которой коллективные дефекты, в сочетании с высоким содержанием кислорода после дополнительного окислительного отжига, могут обеспечить высокие сверхпроводящие свойства.

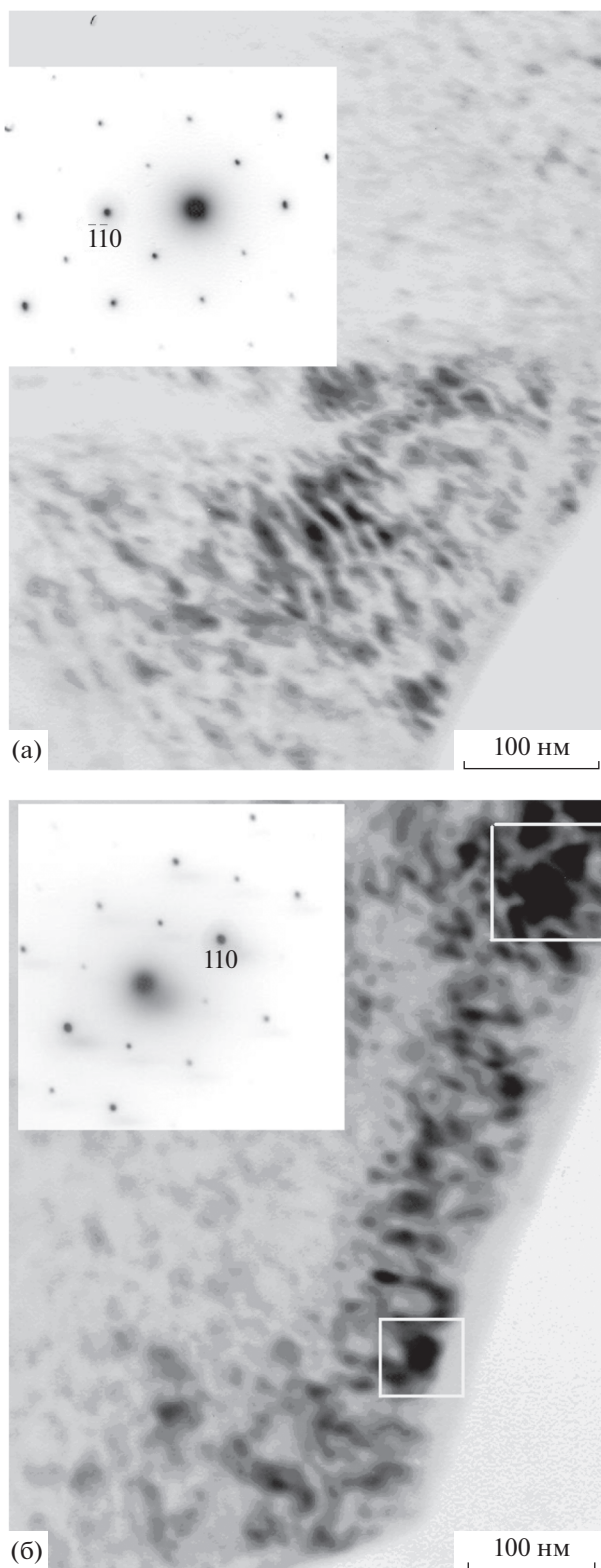


Рис. 6. ПЭМ-изображение структуры гидрированного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$: а – темнопольное изображение в рефлексе $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{тетра}}$ (на вставке – электронограмма, ось зоны $[001]$); б – темнопольное изображение в рефлексе $(110)_{\text{тетра}}$ (на вставке – электронограмма, ось зоны $[001]$).

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Farbod M., Batvandi M.R.* Doping effect of Ag nanoparticles on critical current of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ bulk superconductor // *Physica C*. 2011. V. 471. P. 112–117.
2. *Gupta S., Yadav R.S., Das B.* Flux Pinning by Nano Particles Embedded in Polycrystalline Y-123 Superconductors // arXiv preprint arXiv:1107.1116. 2011.
3. *Ramli A., Shaari A.H., Baqiah H., Kean C.S., Kechik M.M., Talib Z.A.* Role of Nd_2O_3 nanoparticles addition on microstructural and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics // *J. Rare Earths*. 2016. V. 34. № 9. P. 895–900.
4. *Maiorov B., Baily S.A., Zhou H., Ugurlu O., Kennison J.A., Dowden P.C., Holesinger T.G., Foltyn S.R., Civale L.* Synergetic combination of different types of defect to optimize pinning landscape using BaZrO_3 -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Nature Mater*. 2009. V. 8. № 5. P. 398–404.
5. *Bretos I., Schneller T., Falter M., Backer M., Hollmann E., Wordenweber R., Molina-Luna L., Tendeloo G., Eib O.* Solution-derived $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (YBCO) superconducting films with BaZrO_3 (BZO) nanodots based on reverse micelle stabilized nanoparticles // *J. Mater. Chem. C*. 2015. V. 3. № 16. P. 3971–3979.
6. *Li Z., Coll M., Mundet B., Chamorro N., Vallès F., Palau A., Gazquez J., Ricart S., Puig T., Obradors X.* Control of nanostructure and pinning properties in solution deposited $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nanocomposites with preformed perovskite nanoparticles // *Scientific Reports*. 2019. V. 9. Article number: 5828.
7. *Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Бобылев И.Б., Зюзева Н.А., Дегтярев М.В.* Влияние пластической деформации на формирование структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // *ФММ*. 2017. Т. 118. № 12. С. 1323–1330.
8. *Hirata T.* Hydrogen in high-Tc superconductors. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1996. V. 156. № 2. P. 227–250.
9. *Байков Ю.М.* Интеркалированный водород в купрате бария-иттрия: состояние и подвижность “гостя”, модификация свойств “хозяина” // *ФТТ*. 2000. Т. 42. № 6. С. 995–1003.
10. *Shengelaya A.* Introduction: Hydrogen Effects in Cuprate High-Tc Superconductors in High-Tc Copper Oxide Superconductors and Related Novel Materials by ad. Annette Bussmann-Holder, Hugo Keller, Antonio Bianconi Springer Series in Materials Science. 2017. P. 307–316.
11. *Gunther W., Schollhorn R., Epple M., Siegle H., Thomsen 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 $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ // *Philosophical Mag. A*. 1999. V. 79. № 4. P. 449–466.

12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. Кузнецова Е.И., Бобылев И.Б., Наумов С.В., Зюзева Н.А., Николаева Н.В. Морфология поверхности монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ после гидрирования // ФММ. 2019. Т. 120. № 2. С. 148–154.
16. Зюзева Н.А., Бобылев И.Б. Особенности микроstructures монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, термообработанных в различных режимах // ФММ. 2014. Т. 115. № 4. С. 384–390.
17. Bobylev I.B., Gerasimov E.G., Zyuzeva N.A. Improvement of critical parameters of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ by low temperature treatment in the presence of water vapors // Cryogenics. 2015. V. 72-1. P. 36–43.
18. Бобылев И.Б., Поносов Ю.С., Зюзева Н.А., Терентьев П.Б. Влияние интеркалирования водорода на структуру $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с пониженным содержанием кислорода // ФММ. 2018. Т. 119. № 9. С. 940–945.
19. Jin S., O'Bryan H.M., Gallagher P.K., Tiefel T.H., Cava R.J., Fastnacht R.A., Kammlot G.W. Synthesis and properties of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ superconductor // Physica C. 1990. V. 165. № 5–6. P. 415–418.
20. Holesinger T.G., Civale L., Maiorov B., Feldmann D.M., Coulter J.Y., Miller D.J., Maroni V.A., Chen Z., Larbalestier D.C., Feenstra R., Li X., Huang Y., Kodankandath T., Zhang W., Rupich M.W., Malozemoff A.P. Progress in nanoengineered microstructures for tunable high-current, high-temperature superconducting wires // Advanced Mater. 2008. V. 20. № 3. P. 391–407.