

Электронно-микроскопическое *in situ* исследование фазообразования и дефектов в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ при нагреве

© В.А. Гончаров, Е.Ю. Игнатьева, Ю.А. Осипьян, Э.В. Суворов

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 11 июля 1996 г.
В окончательной редакции 16 октября 1996 г.)

При изучении структурных превращений монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ при нагреве *in situ* обнаружено сильное нетепловое влияние электронного облучения на образование новых фаз и структурных дефектов. Исследована устойчивость модулированной структуры и дефектов упаковки к нагреву при воздействии электронного пучка и в отсутствие облучения

Среди всего многообразия известных к настоящему времени и исследовавшихся высокотемпературных сверхпроводящих соединений практическое применение нашли соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ и $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Причем было показано [1], что при облучении заряженными частицами высоких энергий в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ образуются "столбчатые дефекты", увеличивающие пиннинг и соответственно значения критического тока, в том числе и поликристаллических образцов. Для поликристаллических образцов $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с целью увеличения критического тока применяют термообработку, заключающуюся в нагреве до температуры плавления и медленном охлаждении в искусственно созданном градиенте температур (так называемый МТГ-процесс — Melting textured growth process) [2]. Отсюда следует, что изучение структурных изменений в ВТСП-материалах, связанных с нагревом и облучением (в том числе и электронным), и в настоящее время является актуальным в связи с возможностью дальнейшего улучшения сверхпроводящих характеристик этих материалов.

Ранее нами было показано, что облучение монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ в колонне электронного микроскопа с ускоряющим напряжением 400 keV приводит к образованию дефектных областей, которые можно рассматривать как прообразы "столбчатых дефектов" [3]. Кроме того, было отмечено существование структурных превращений с изменением электронограммы от точечного до кольцевого типа, наблюдавшихся при нагреве *in situ* образцов монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ [4]. Некоторые авторы [5,6] считают, что имеются признаки фазового перехода, стимулированного необычными условиями эксперимента, так как в массивном $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ в отличие от $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в нормальных условиях фазовый переход при нагреве не наблюдался. В связи с тем что представлялась не совсем понятной и роль электронного облучения, в данной работе предпринята попытка разделить влияние нагрева *in situ* и электронного облучения на фазообразование в тонких фольгах монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$.

1. Методика эксперимента

Методом спекания и прессования стехиометрической смеси реактивов Bi_2O_3 , CaCO_3 , SrCO_3 и CuO (нагрев на воздухе в течение 12 h при температуре 800–850°C) была получена керамика стехиометрического состава (2212), из которой методом бестигельной зонной плавки выращивались монокристаллы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ [7], ориентированные осью *c* параллельно электронному пучку (используется орторомбическая система координат с $a < b < c$, принятая в литературе по высокотемпературным сверхпроводящим соединениям, а не система координат с базисами $c < a < b$, применяемая в кристаллографии). По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы имели параметры $a = 5.41 \text{ \AA}$, $b = 5.419 \text{ \AA}$, $c = 30.746 \text{ \AA}$. Работа проводилась на электронном микроскопе фирмы JEOL JEM-100CX, оснащенный приставкой для нагрева в виде специального держателя образцов GATAN-628, позволяющего проводить нагрев в условиях вакуума колонны электронного микроскопа в температурном интервале от комнатной температуры до 800°C. Энергодисперсионный микроанализ проводился с использованием системы AN10000 фирмы LINK. Для контроля стехиометричности соединения, микроанализ проводился до и после нагрева. Образцы для электронно-микроскопических исследований приготавливались методом расщепления монокристаллов по плоскостям спайности. Отщепленные пластинки помещались в одноповоротный держатель между двумя медными сетками, где производился регулируемый ступенчатый нагрев до заданных температур. Температура нагрева измерялась калиброванной термомпарой на медном держателе. Таким образом, не исключено, что температура образца была несколько ниже измеренной. Кроме того, возможны неодинаковые условия теплового контакта в месте закрепления образца в объектодержателе. Но обе вышеуказанные причины, если учесть также возможность нагрева образца электронным пучком, не должны были изменять температуру более чем на 50–100°C.

Следует отметить, что используемая в настоящей работе методика приготовления образцов в отличие от широко применяемого метода размельчения до частиц, прозрачных для электронного пучка, с последующим нанесением их на углеродную подложку обеспечивает минимальные искажения структуры монокристаллов. Помимо влияния нагрева на структуру образцов изучалось воздействие облучения электронами в процессе экспозиции и наблюдения. Фазовый анализ проводился по кольцевым электронограммам, размеры колец снимались со стеклянных пластинок с точностью 0.2 мкм , значение постоянной микроскопа $L\lambda$, используемое в расчетах, принималось равным $47 + 0.1\text{ мкм} \cdot \text{Å}$. Расчеты межплоскостных расстояний осуществлялись по стандартной компьютерной программе. Точность определения снижалась тем обстоятельством, что часто распределение интенсивности в кольцах электронограммы носило диффузный характер, по-видимому, из-за близкого расположения нескольких соседних колец.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Образцы исследовались в базисной плоскости в тех областях фольги, где отсутствовали изгибные контуры и толщина фольги превышала 500 Å . Исходная дефектная структура представляла собой немногочисленные дислокации с полосками дефектов упаковки, и большинство экспериментов проводилось в областях фольги, свободных от каких-либо дефектов. На электронограммах исходных образцов присутствовали отчетливо наблюдаемые ряды дополнительных рефлексов, параллельные направлению \mathbf{b} в обратном пространстве, что отвечает типичной для сечения (001) модулированной структуре с волновым вектором $|\mathbf{q}| = 26\text{ Å}^{-1}$, описанной ранее во многих работах. Для последующего *in situ* нагрева отбирались образцы и места для нагрева с хорошо выраженными только основными и дополнительными модуляционными рефлексами. Таким образом, исключались случаи, когда исходные образцы могли содержать фрагменты других фаз, и более сложные случаи модулированной структуры. Поставив перед собой задачу разобраться в вопросе, какой именно фазовый переход происходит, и идентифицировать образующуюся фазу, мы производили серии нагревов со скоростями 30 и $5^\circ\text{C}/\text{min}$ и быстрых охлаждения при стимулирующем действии электронного пучка. Как и в более ранних работах [4,5], подтверждено, что в данных условиях эксперимента (тонкое место, медленный нагрев, вакуум 10^{-6} Торр), приводящих к облегчению выхода кислорода из образца и образованию в решетке кислородных вакансий, мелкодисперсная поликристаллическая область начинает формироваться при 600°C . Удалось наблюдать микрокристаллы раз-

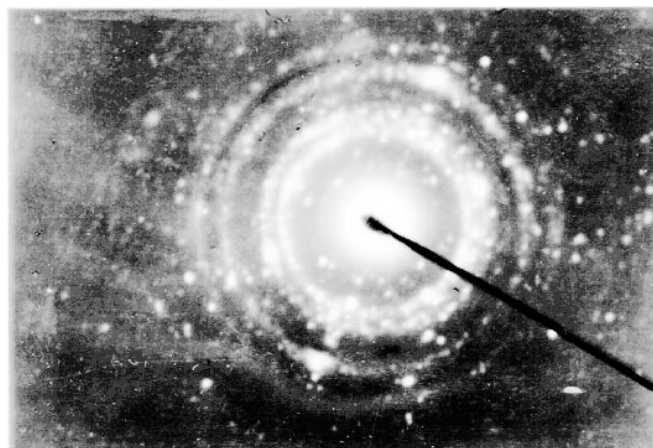


Рис. 1. Электронограмма с набором колец, соответствующих соединению $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{O}$, полученная в результате отжига *in situ* при температуре $T = 810^\circ\text{C}$. Быстрый нагрев под пучком.

мерами около 1000 Å , прорастающие от края фольги, причем иногда наблюдавшиеся локальные скопления дислокаций являются фактором, облегчающим процесс зарождения микрокристаллов. Однако, изменяя время выдержки при каждой температуре в процессе ступенчатого нагрева и соответственно время наблюдения и время облучения, можно заметить, что эволюция электронограммы от монокристаллического типа до кольцевой происходит различными путями, а не только так, как это описано, например, в [5]. Более того, если рассматривать конечную кольцевую электронограмму, которая формируется обычно при примерно 800°C (пример такой электронограммы представлен на рис. 1), то попытки ее идентификации приводят к различным результатам, в зависимости от того, по какому режиму осуществлялся процесс нагрева и облучения до конечного состояния.

По результатам идентификации видно, что ни одно из тех соединений, которое более или менее достоверно можно определить, анализируя сложные электронограммы конечного состояния, полученные в результате отжигов по различным режимам, не относится к исходным соединениям, по которым должно было бы происходить термическое разложение. Обнаруживались $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{O}$, BiO , CaO_2 , Cu , а также Sr в $2H$ -модификации.

Что касается начальных стадий процесса образования кольцевых электронограмм, то на рис. 2 представлен пример двухфазной области с электронограммами, снятыми отдельно от первого (I) и второго (II) зерна без наложения. Если слева наблюдается область нормального кристалла с модуляционными рефлексами, то по электронограмме и картине дифракционного контраста от правого зерна можно только заметить, что, по-видимому, процесс идет с образованием пор, вызванным истечением кислорода,

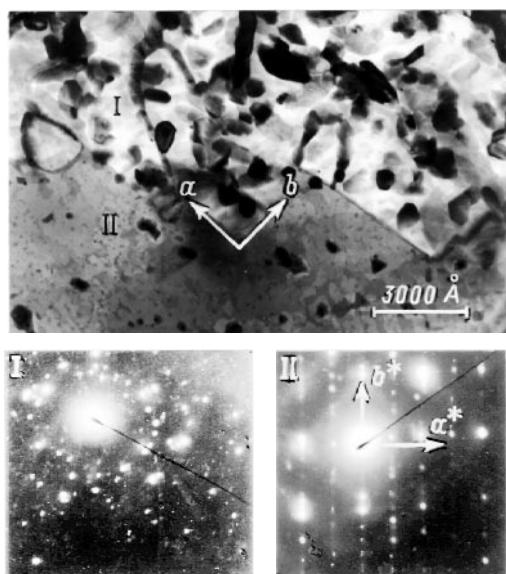


Рис. 2. Двухфазная область с кристаллографически ориентированными границами. I — область кристалла после структурного превращения, II — область исходного монокристалла. В нижней части рисунка приведены соответствующие электронограммы. Медленный нагрев под пучком при $T = 370^\circ\text{C}$.

но одного кольца на электронограмме недостаточно для идентификации фазы. Интересно отметить наличие ступенчатой межфазной границы, кристаллографически строго ориентированной вдоль направлений **a** и **b**. С использованием быстрого нагрева до температуры 700°C в достаточно толстой области фольги ($\sim 200 \text{ \AA}$), подвергавшейся воздействию электронного пучка, можно получить заметную долю монокристаллической фазы (рис. 3). Следует отметить, что ни одно из наблюдавшихся ранее на электронограммах поликристаллических колец не совпадает с рефлексами монокристаллической электронограммы. Отметим также искаженную, по-видимому, рельефом и порами поверхность монокристаллической области. Монокристаллические рефлексы, отчетливо наблюдавшиеся в двух сечениях $[0\bar{1}1]$ и $[\bar{1}3\bar{3}]$, позволили после их обработки с помощью стандартной компьютерной программы обчета рентгеновских данных определить период идентичности этой фазы $a = 4.25 \text{ \AA}$, что соответствует по табличным данным Cu_2O . Не исключено, что микрочастицы этой же фазы наблюдались нами методами микроскопии высокого разрешения после облучения электронами высоких энергий монокристаллов такого же состава при комнатной температуре [3]. Дальнейшее выдерживание образца при этой температуре приводит к появлению на фоне монокристаллической электронограммы дополнительных рефлексов, идентифицировать которые не удастся. Таким образом, при различных режимах нагрева в поле зрения электрон-

ного микроскопа, т. е. при воздействии на нагретую фольгу электронного облучения в локальном объеме, наблюдается некоторое многообразие структурных и фазовых превращений, отсутствующих при сходных температурных условиях в массивных образцах. Нами было отмечено неравномерное по зоне воздействия электронного пучка распределение структурных и фазовых составляющих, возникающих при отжиге *in situ*. Плотность таких составляющих плавно спадала от центра к периферии поля наблюдения.

В настоящее время рассматриваются два основных механизма стимуляции структурных и фазовых превращений в экспериментах *in situ*. Тепловой нагрев электронным пучком обычной интенсивности с введенной конденсорной диафрагмой в материалах с почти металлической теплопроводностью и электропроводностью при комнатной температуре (по крайней мере в базисной плоскости), к которым можно отнести $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, оценивается, как было указано в разделе 1, в десятки градусов Цельсия. Что касается механизмов радиационного повреждения, то при используемой энергии электронов (100 keV) они также вносят незначительный вклад, что подтверждается отсутствием образования при комнатной температуре вакансионных дисков, дислокационных петель или иных дефектов, например наблюдавшихся в нашей ранней работе [3] на таких же кристаллах при больших значениях энергии электронов. По этой причине известные нам эксперименты по отжигам *in situ* проводились с одновременным наблюдением, чтобы отметить температуру или время появления признаков структурных изменений, т. е. с одновременным облучением электронным пучком. В настоящей работе мы провели серию "темновых" экспериментов, без стимулирующего действия электронным пучком. Для фоторегистрации состояния кристалла использовались минимальные экспозиции, все же остальное время тонкий кристалл находился в вакууме только под воздействием выбранного температурного режима.

В отличие от всех предыдущих результатов в этих условиях отжига электронограмма, присущая исходному кристаллу, с основными рефлексами и рядами модуляционных рефлексов сохранялась вплоть до температуры 815°C , что свидетельствует о сохранении модулированной структуры даже в кристаллической решетке с большим количеством кислородных вакансий. При отсутствии фазовых превращений в процессе отжига наблюдалось зарождение нескольких типов структурных дефектов. На рис. 4 наблюдается контраст, характерный для так называемой "твидовой" структуры, которая возникает в монокристаллах $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ вблизи точки фазового перехода из орто- в тетрамоодификацию и, как предполагают [8], представляет собой концентрационные неоднородности в распределении кислородных атомов, которые играют важную роль в формировании

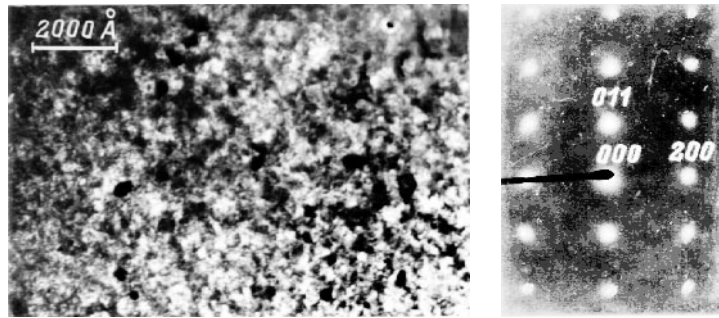


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение образовавшейся фазы с соответствующей монокристаллической электронограммой, идентифицированной по двум сечениям (011) и (133) как Cu_2O . Медленный нагрев под пучком до температуры $T = 700^\circ\text{C}$.

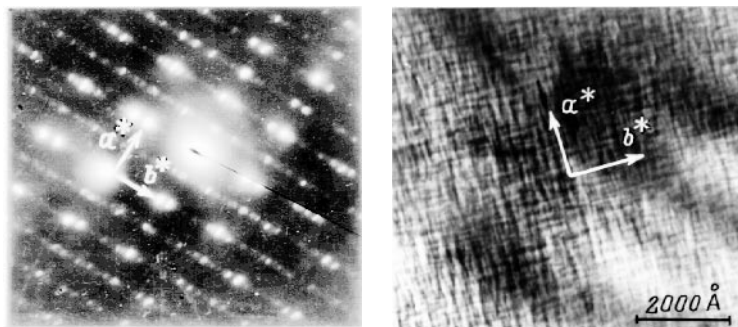


Рис. 4. "Твидовая" структура, возникающая в результате нагрева до температуры $T = 500^\circ\text{C}$ в отсутствие электронного пучка.

нии системы взаимно перпендикулярных двойниковых прослоек при переходе в ортомодификацию. Как видно из электронограммы, в нашем случае такая неоднородность сосуществует с объемной структурной модуляцией. На рис. 5 показано возникновение полосчатых дефектов в двух взаимно перпендикулярных направлениях [100] и [010] при отсутствии дополнительных рефлексов на электронограмме. Здесь же наблюдаются полосы дефектов упаковки, ограниченные частичными дислокациями и описанные в [3]. В этой дислокационной конфигурации, так же как и в наблюдавшихся ранее в экспериментах при воздействии электронного пучка, ширина полосы дефекта упаковки при нагреве уменьшается примерно от 24 нм на 40%. Можно также отметить, что при взаимопересечениях уже существовавших дефектов упаковки (внутри дислокационной конфигурации) и вновь образовавшихся при отжиге отсутствует изменение ширины как тех, так и других, и наблюдается только прерывание контраста на частичных дислокациях. Этот факт подтверждает предположение о "кислородной" природе дефекта упаковки в базисной плоскости. В пользу этого свидетельствует также тот факт, что ширина полосы дефекта упаковки в исходном кристалле меняется в широких пределах (от 80 до 24 нм), что не типично для кристаллов строго стехиометрических, например ковалентных, и

может быть объяснено неравномерным распределением кислорода.

На рис. 6 показано формирование такого же типа плоских дефектов в направлении [010], но клиновидной формы. На отчетливо сформированной электронограмме вплоть до дальних порядков отражения присутствуют только основные рефлексы и дополнительные от модулированной структуры. Если бы плоские дефекты являлись пластинчатыми выделениями или двойниками, изменяющими симметрию дальнего порядка, обязательно наблюдались бы экстрарефлексы. Их отсутствие дает основания предполагать, что это дефекты упаковки. Перед суммированием вышеизложенных результатов следует обсудить несколько вопросов, главным из которых является механизм обнаруженного сильного нетеплового влияния слабого пучка электронов относительно низкой энергии, вызывающий даже зарождение новых фаз, но действующий в температурной области выше 200°C . Известно [9], что при выходе кислорода из объема образца под воздействием нагрева в вакууме и образовании большого количества кислородных вакансий в кристалле возникает ионная проводимость. Мы предполагаем, что при прохождении электронного пучка через кристалл создается объемное стационарное распределение электрического заряда и соответственно цилиндрически-симметричное рас-

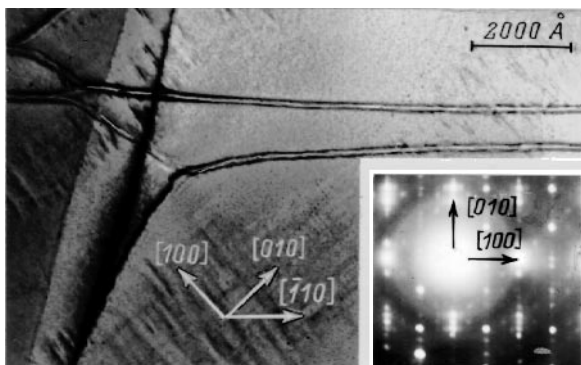


Рис. 5. Изображение дислокационной конфигурации с полосками дефектов упаковки, а также дефектов, образующихся в процессе нагрева. В правом нижнем углу приведена электронограмма, соответствующая тому же месту на образце (медленный нагрев до температуры $T = 400^\circ\text{C}$ в отсутствие воздействия электронным пучком).

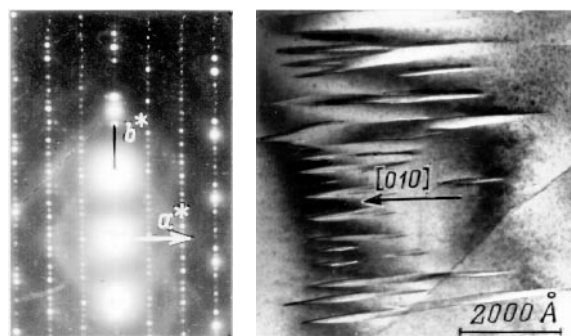


Рис. 6. Дефекты упаковки, образовавшиеся после медленного нагрева образца до $T = 400^\circ\text{C}$ в отсутствие электронного пучка при быстром охлаждении до комнатной температуры. В левой части рисунка приведена электронограмма, полученная с того же места образца.

пределение потенциала, перпендикулярное направлению падения пучка. Возникающие разности потенциалов вызывают направленную диффузию в кристалле с ионной проводимостью, что объясняет многообразие наблюдавшихся фазовых составляющих в зависимости от времени воздействия электронного пучка и температуры.

Вторым важным вопросом является степень участия атомов "металлического" ионного остова в электрохимическом процессе, вызванном электронным пучком, что позволяет делать выводы о справедливости тех или иных моделей модулированной структуры. Модулированная структура разрушалась в экспериментах с одновременным воздействием электронного пучка и теплового нагрева и сохранялась вплоть до 815°C в "темновых" экспериментах, где концентрация кислорода уменьшалась, как и при любом нагреве тонкого образца в вакууме. На вопрос о том, является ли этот факт достаточным аргументом, позволяющим отвергнуть "кислородную" модель строения модулированной структуры [10], можно ответить отрицательно по следующим соображениям: 1) при определении в предыдущей работе [4] условий обратимости процессов разрушения модуляции в экспериментах по термоциклированию был отмечен факт восстановления модулированной структуры при длительных выдержках образца в атмосфере; 2) граница обратимости определялась именно исчезновением дополнительных рефлексов от модулированной структуры на электронограммах, что предшествовало любым изменениям в конфигурации основных рефлексов (из-за сравнительно малой величины атомного фактора рассеяния для атомов "кислородно" подрешетки электронограмма мало чувствительна к любым изменениям в этой подрешетке, и, наоборот, любое изменение в распределении атомов по "металлической"

подрешетке сразу бы проявилось на электронограмме).

Устойчивость модулированной структуры к тепловому нагреву без воздействия электронного пучка можно было бы объяснить различной ролью нескольких выделяемых обычно типов кислородных атомов в строении и устойчивости волнистых "перовскитных" слоев, образующих модулированную структуру. Так, в работе [11] на монокристаллах $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ было показано, что кислородные атомы, расположенные в различных узлах, отличаются по значению коэффициента самодиффузии на два порядка. В частности, диффузия вдоль оси c затруднена вплоть до температуры 800°C , а основной поток можно представить как диффузию $\text{O}(1)$ атомов вдоль цепочек в плоскости ab с перескоками в узлы $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$. Узлы же $\text{O}(4)$ играют роль островков стабильности и, вероятно, важны для устойчивости модулированной структуры при нагреве до 800°C . Таким образом, при преимущественном удалении кислорода из плоскостей ab могут формироваться дефекты упаковки типа "вычитания", что, возможно, и наблюдается (рис. 5, 6). Другой вариант более равномерного перераспределения кислородных атомов в плоскостях ab для компенсации кислородного дефицита — образование "твидовой" структуры.

В случае нагрева *in situ* под воздействием электронного пучка, по-видимому, стимулируется диффузия кислорода из островков стабильности. Это может происходить, например, при расшатывании металлической подрешетки посредством перемещения части атомов в узлы, свободные от кислородных атомов. Не исключен также вариант стимулирования кислородной самодиффузии вдоль оси c . Причиной такой стимуляции может быть неоднородное распределение наведенного пучком потенциала вдоль оси c , связанное с поглощением и рассеянием части электронов.

Для более обоснованного формулирования причин требуются дальнейшие эксперименты.

По совокупности экспериментальных данных можно было бы считать, что доказано отсутствие фазовых изменений и изменений в модулированной структуре вплоть до 800°C. Однако это расходится с данными работы [12]. Однако исследование только базисной плоскости, что в свою очередь связано с ограничениями методики приготовления образцов для электронной микроскопии, не дает возможности регистрировать изменения вдоль оси *c*. Таким образом, мы можем только констатировать неизменность проекции объемной модулированной структуры на плоскость *ab*.

Таким образом, в работе получены следующие основные результаты.

1) Проведено *in situ* исследование структурных превращений в базисной плоскости монокристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ при нагреве. Обнаружено, что если нагрев при воздействии электронного пучка приводит к разнообразным структурным изменениям, включая исчезновение модулированной структуры при относительно низких (300–400°C) температурах, то нагрев без влияния пучка сохраняет проекцию модулированной структуры на плоскость *ab* и основную решетку вплоть до 800°C.

2) При нагреве в отсутствие пучка обнаружено возникновение плоских дефектов типа дефектов упаковки, вытянутых в направлениях [100] и [010]. Показано, что ширина полосок дефектов упаковки, ограниченных частичными дислокациями, уменьшается с нагревом в обоих случаях (с облучением и без облучения).

3) Предложено объяснение наблюдавшихся явлений, основанное на предположениях об образовании при действии электронного пучка на образец стационарного объемного распределения электрического заряда, влияющего на диффузию ионов кислорода, и о "кислородной" природе модулированной структуры и дефектов упаковки, расположенных в базисной плоскости.

Работа выполнена в рамках Государственной программы ВТСП (проект РЕАН).

Список литературы

- [1] W. Gerhauser, G. Ries, H.W. Neumuller, W. Schmidt, O. Eibl, G. Saemann-Ishenko, S. Klaumunzer. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 6, 879 (1992).
- [2] S. Jin, T.H. Tiefel, R.S. Sherwood, R.B. Van Dover, M.E. Davis, G.W. Kammlott, R.A. Fastnacht. *Phys. Rev.* **B37**, 13, 7850 (1988).
- [3] В.А. Гончаров, А.Б. Ермолаев, Л.Н. Завельская, Ю.А. Осипьян, Э.В. Суворов, П. Вернер, Р. Шольц. *Металлофизика* **13**, 4, 32 (1991).
- [4] В.А. Гончаров, Е.Ю. Игнатъева, Ю.А. Осипьян, О. Петросян, Э.В. Суворов. *Металлофизика* **14**, 10, 54 (1992).
- [5] X.F. Zhang, Y.F. Yang, K.K. Fung. *Phil. Mag. Lett.* **60**, 1, 11 (1989).
- [6] C. Chen, J.Q. Li, Y.S. Yao, X.M. Huang, Z.X. Shao, W.K. Wang. *Solid State Commun.* **68**, 8, 749 (1988).
- [7] А.М. Балбашов, Е.А. Антонов, А.С. Нигматулин. *СФХТ* **2**, 4, 20 (1989).
- [8] Y. Zhu, M. Suenaga, A.R. Moodenbauch. *Phil. Mag. Lett.* **62**, 1, 51 (1990).
- [9] Ю.А. Осипьян, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, В.С. Бобров, В.С. Цой. *Письма в ЖЭТФ* **47**, 6, 257 (1988).
- [10] X. Zhu, D. Yin, B. Lin. *Mod. Phys. Lett.* **B4**, 1, 59 (1990).
- [11] S.I. Bredikhin, G.A. Emel'chenko, V.Sh. Shechtman, A.A. Zhokhow, S. Carter, R.J. Charter, J.A. Kilner, B.S.H. Steele. *Physica* **C179**, 286 (1991).
- [12] I.K. Bdiein, N.A. Dorokhova, D.Ya. Lenchinenko, M.P. Kulakov, V.Sh. Shekhtman, I.M. Shmyt'ko. *Physica* **C196**, 191 (1992).