

## ПОЛЕВАЯ ИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОЛИФАЗНОЙ СТРУКТУРЫ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

*И.М.Михайловский, В.А.Ксенофонов, Е.В.Саданов, О.А.Великодная*

*Харьковский физико-технический институт*

*310108 Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 11 ноября 1992 г.

Методами полевой ионной микроскопии и масс-спектрометрии исследовалась полифазная структура иттриевой керамики. Обнаружены два типа нанокристаллических особенностей строения керамики, размеры которых много меньше толщин двойниковых прослоек. Высказано предположение, что данные особенности являются эффективными центрами внутризеренного пиннинга.

Низкие значения критических плотностей тока в керамических сверхпроводниках связаны со структурными особенностями межзеренных границ, наличием на них несверхпроводящих атомных слоев <sup>1</sup>. Сверхпроводящее соединение  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с  $T_c = 88 - 93$  К, полученное по стандартной методике твердофазного синтеза, является полифазным с содержанием фаз 2-1-1 и  $CuO$  на уровне 2-10 об.% и содержит большое количество двойниковых прослоек <sup>2</sup>. Хотя границы двойников и являются эффективными центрами пиннинга при ориентации магнитного поля вдоль двойниковых прослоек, в общем случае они не могут быть ответственны за наблюдаемый внутризеренный пиннинг в керамическом  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  <sup>3</sup>. Поэтому особое значение приобретает микроскопический анализ внутризеренных неоднородностей, размеры которых много меньше толщин двойниковых прослоек и по порядку величины приближаются к длине когерентности. Использование дифракционных методик для выявления особенностей фазового строения в нанометровом диапазоне размеров, как отмечалось в работе <sup>4</sup>, затруднено из-за наличия интерференционных эффектов. Вследствие этого имеющаяся информация об ультрамелкодисперсных выделениях в иттриевой керамике крайне ограничена.

Настоящая статья посвящена анализу фазового состава соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с применением высоко разрешающих методик: полевой ионной микроскопии и масс-спектрометрии.

Игольчатые образцы с диаметром вершины 10-200 нм изготавливались электрохимическим травлением <sup>5</sup> из керамического  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $T_c = 90$  К), полученного методом твердофазного синтеза. После установки в ионный микроскоп и охлаждения до 80 К образцы очищались полевой десорбцией и формировались испарением в электрическом поле напряженностью  $(1-3) \cdot 10^8$  В/см. В качестве изображающего газа использовался азот. Масс-спектрометрические исследования проводились при 80 К в полевом ионном микроанализаторе <sup>6</sup> с разрешением по массе  $M/\Delta M < 50$  и локальностью анализа 1-3 нм. Использование двухимпульсной схемы испарения позволяло проводить анализ особо чистой поверхности.

Особенности структурно-фазового состава выявлялись методом избирательного (предпочтительного) полевого испарения неосесимметричных образцов <sup>7</sup>. Вершина острых образцов имела форму эллиптического параболоида с соотношением полуосей  $\theta = 5 - 20$ . В соответствии с результатами работы <sup>7</sup>

изменение большого главного радиуса кривизны  $R$ , вызванные предпочтительным полевым травлением, и соответствующие ему локальные изменения напряженности испаряющего поля  $E$  связаны соотношением:

$$\Delta R/R = -(\Delta E_{ev}/E_{ev})\theta.$$

Принимая во внимание, что минимальная регистрируемая величина  $\Delta R$  постоянна и приблизительно равна разрешению ионного микроскопа (0,3 нм) следует, что чувствительность метода пропорциональна фактору неосесимметричности  $\theta$ .

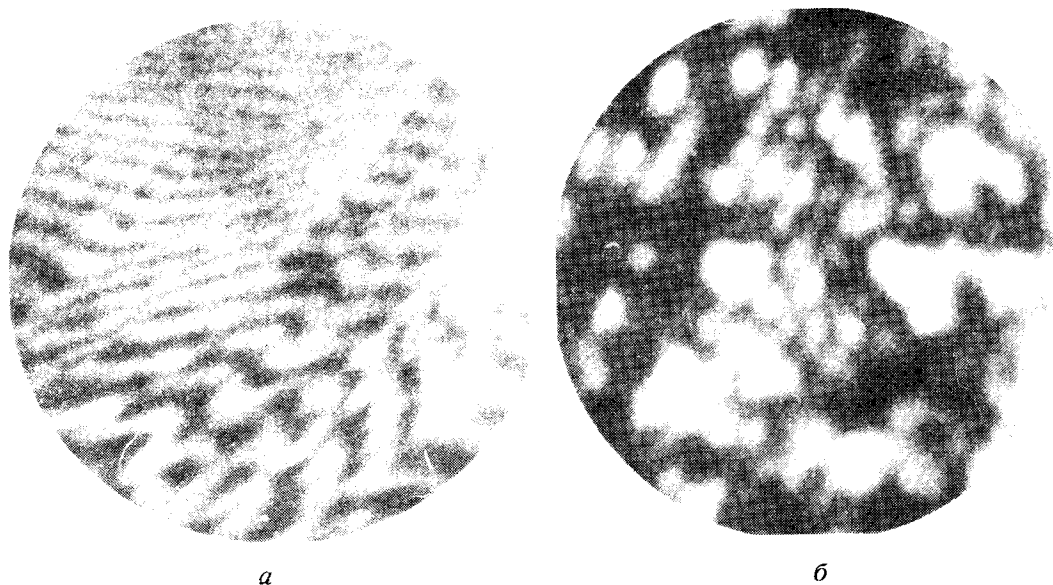


Рис.1. Масс-спектрограммы полевого испарения керамики  $YBaCuO$ : матрицы (а) и выделения  $CuO$  (б)

Последовательный анализ ионно-микроскопических изображений  $YBaCuO$  керамики выявил в материале наличие микронеоднородностей размерами 2–4 нм, обнаруживаемых по локальному увеличению яркости изображения. Области с микронеоднородностями были распределены по кристаллу не равномерно. Концентрация их в отдельных образцах достигала  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Масс-спектрометрически также обнаруживались области с существенно различными спектрами полевого испарения. Спектры испарения керамики обычно представлены ионами  $O^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Y^{2+}$  либо  $Ba^{3+}$ . В процессе послойного испарения выявлены участки, спектр испарения которых представлен лишь двумя сортами ионов:  $Cu^{2+}$  и  $O^+$ . Размер таких участков по глубине составлял несколько атомных слоев. На рис.1 приведены спектры испарения матрицы  $YBaCuO$  (а) и участка двухкомпонентного испарения (б). Следует отметить, что масс-спектрометрия проводилась в режиме многочастичного анализа, когда три в одном испаряющем импульсе удалялось несколько атомных слоев. Наблюдение в этом случае только двух сортов ионов позволяет сделать вывод о наличии в материале микроскопических выделений фазы  $CuO$ .

В неосесимметричных образцах были обнаружены протяженные участки со слоистой структурой (рис.2б). Слои были ориентированы нормально плоскостям (001) и выявлялись по излому следов атомных плоскостей (001). Тол-

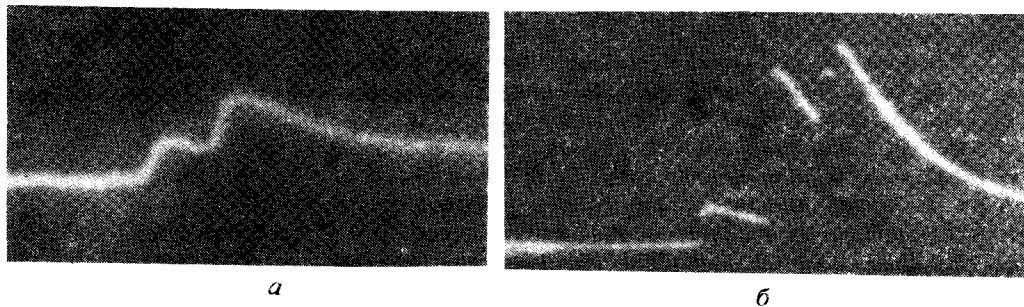


Рис.2. Ионно-микроскопические изображения сферических частиц (а) и ориентированных вдоль плоскости {110} нанодоменов (б) в соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

щина таких слоев (нанодоменов) варьировалась от 2 до 20 нм и в среднем составляла 5 нм, что на 1-2 порядка меньше характерных толщин двойниковых прослоек. Структурная ширина границ нанодоменов составляла  $\sim 1$  нм. Анализ  $\sim 10^2$  изображений показал, что границы нанодоменов не являются предпочтительными стоками точечных дефектов: на них отсутствуют кластеры точечных дефектов и выделения вторых фаз. Следует отметить, что наблюдаемые на границах изломы атомных плоскостей (001) не связаны с изменением ориентации слоистых нанодоменов, а являются следствием изменения топографии поверхности за счет различий в полевой травимости слоев, усиленной несимметричностью образцов. Возникающая при этом сложная ионно-микроскопическая картина (рис.2б) есть результат пересечения поверхности, имеющей большие вариации локальных радиусов кривизны, плоскостями (001).

В осесимметричных образцах, приготовленных из той же партии иттриевой керамики, слоистые нанодомены не регистрировались. Ионно-микроскопические изображения характеризовались высокой степенью регулярности<sup>5</sup>. "Ненаблюдаемость" нанодоменов в этом случае связана с обсуждавшейся выше сравнительно низкой чувствительностью методики предпочтительного полевого растравливания осесимметричных образцов и свидетельствует об отсутствии существенных структурных и ориентационных особенностей на границах нанодоменов.

Масс-спектрометрические исследования как осесимметричных, так и несимметричных образцов не выявили чередования спектров масс с периодом более 5 нм, что указывает на идентичность химсостава сопрягающихся нанодоменов по крайней мере по Y, Ba и Cu. Различная полевая травимость нанодоменов вероятней всего связана с отличием в содержании кислорода, хотя однозначно масс-спектрометрически это выявить не удалось.

Таким образом, в настоящей работе обнаружены два типа микроскопических особенностей строения керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : микроскопические включения окислов меди и протяженные, ориентированные нормально плоскостям (001), нанодомены. Характерные линейные размеры обнаруженных фаз существенно меньше средних толщин двойников и соизмеримы с длиной когерентности, что дает право рассматривать их как эффективные центры пиннинга.

В заключение авторы выражают признательность В.Н.Шреднику за обсуждение результатов.

- 
1. S.E.Babcock and D.C.Larbalestier, Appl. Phys. Lett. **55**, 393 (1989).
  2. U.F.Shamrai, Ye.U.Efimov, O.G.Karpinskii, et al., Less-Common Metals. **162**, 181 (1990).
  3. R.Wordenweber, K.Heinemann, G.U.S.Sastry, and H.C.Freyhardt, Cryogenics. **29**, 458 (1990).
  4. Z.Hiroi, Y.Ikeda, M.Takano, and Y.Bando, Physica B **165-166**, 1693 (1990).
  5. Е.В.Саданов, В.А.Ксенофонтов, Письма в ЖТФ **15**, 7 (1989).
  6. В.А.Ксенофонтов, В.Б.Кулько, П.А.Куценко, Металлофизика **8**, 96 (1986).
  7. И.М.Михайловский, В.С.Гейшерик, Радиотехника и электроника **19**, 1490 (1974).
  8. G.L.Keillogg and S.S.Brenner, Appl. Phys. Lett. **51**, 1851 (1987).
  9. Ю.А.Власов, О.Л.Голубев и др. Письма в ЖТФ **15**, 62 (1989).