



**Received:** 24.08.2018  
**Revised:** 12.09.2018  
**Accepted:** 12.10.2018  
**DOI:** 10.17804/2410-9908.2018.5.006-017

## EFFECT OF HYDROGEN INTERCALATION ON THE STRUCTURE OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ HAVING DIFFERENT OXYGEN CONTENT

I. B. Bobylev<sup>a)\*</sup>, N. A. Zyuzeva<sup>b)</sup> and Yu. S. Ponosov

*M. N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 18, S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620108, Russian Federation*

<sup>a)</sup>  <https://orcid.org/0000-0003-3391-3861>;  bobylev@imp.uran.ru ;

<sup>b)</sup>  <http://orcid.org/0000-0002-0077-0692>

\*Corresponding author. E-mail: bobylev@imp.uran.ru

Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, 620108, Russian Federation  
Tel.: +7 343 378 36 67

The interaction of hydrogen with  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (123) at  $t = 150\text{--}200$  °C and the effect of hydrogen on the structure have been investigated by Raman spectroscopy. It has been found that, when the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$  compound is subjected to hydrogen intercalation, the transformation of 123 into the tetragonal pseudo-124 phase takes place similar to the case of hydration. In this case, the Raman spectra of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$  compound, similarly to those of a compound with absorbed water, exhibit antiferromagnetic fluctuations, which are not typical for the compound. Unlike  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ , the compound with low oxygen content ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ ) is less prone to the formation of stacking faults and, under hydrogenation, the 123 phase does not transfer into the pseudo-124 phase.

**Keywords:** HTSC, hydrogenation, structure.

### Acknowledgment

*The X-ray and magnetometric measurements were made on the equipment installed in the Nanotechnologies and Advanced Materials Testing Center collective use center of IPM UB RAS, The Raman studies were performed in the Substance Composition collective use center of IHTECh UB RAS. The work was financially supported by UB RAS project No. 18-10-2-24.*

### References

1. Zhao R., Goringe M.J., Myhra S., Turner P.S. Transmission electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy studies of the early stages in the degradation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductor in water vapour. *Philosophical Mag. A*, 1992, vol. 66, no. 4, pp. 491–506. DOI: 10.1080/01418619208201571.
2. 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, vol. 72–1, pp. 36–43. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2015.08.003.
3. Bobylev I.B., Ponosov Yu.S., Zyuzeva N.A. Raman study of the effect of water vapor during low-temperature annealing on the structure and electrophysical properties of  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Mater. Chem. and Phys.*, 2015, vol. 167, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.10.046
4. Yu.M. Baikov, Intercalated hydrogen in yttrium barium cuprate: The state and mobility of a “Guest” and modification of the “Host” properties. *Phys. Solid State*, 2000, vol. 42, no. 6, pp. 1026–1035.

5. Hadjiev V.G., Abrashev M.V., Iliev M.N., Bozukov L.N. Raman study of hydrogenated  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $R = \text{Y, Gd}$ ). *Physica C*, 1990, vol. 171, no. 3–4, pp. 257–264.
6. 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, vol. 79, no. 4, pp. 449–466.
7. Bobylev I.B., Gerasimov E.G., Zyuzeva N.A., Terentev P.B. Effect of Hydrogen Intercalation on the Critical Parameters of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Phys. Met. Metallogr.*, 2017, vol. 118, no. 10, pp. 954–964. DOI: 10.1134/S0031918X17100040.
8. Bobylev I.B., Naumov S.V., Zyuzeva N.A. Structure and Properties of Hydrogen-Intercalated  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Phys. Met. Metallogr.*, 2017, vol. 118, no. 7, pp. 671–680. DOI: 10.1134/S0031918X1707002X.
9. Murakami M. Processing of bulk  $\text{YBaCuO}$ . *Supercond. Sci. Technol.*, 1992, vol. 5, no. 4, pp. 185–203.
10. Ponosov Yu.S., Bolotin G.A., Chebotaev N.M. Raman study of the magnetic transition in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ . *Phys. Lett. A*, 1990, vol. 146, no. 9, pp. 551–555.
11. Hadjiev V.G., Thomson C., Erb A., Muller-Vogt G., Koblishka M.R., Cardona M. Effect of oxygen disorder on superconductivity-induced self-energy effects in impurity-free  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Solid State Com.*, 1991, vol. 80, no. 8, pp. 643–647.
12. Feile R. Lattice vibrations in high- $T_c$  superconductors: Optical spectroscopy and lattice dynamics. *Physica C*, 1989, vol. 159, nos. 1–2, pp. 1–32.
13. Reilly J.J., Suenaga M., Johnson J.R., Thompson P., Moodenbaugh A.R. Superconductivity in  $\text{HxYBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 36, no. 10, pp. 5694–5697.
14. Hirata T. Hydrogen in high- $T_c$  superconductors. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1996, vol. 156, no. 2, pp. 227–250.
15. Ponosov Yu.S., Bobylev I.B., Zyuzeva N.A. Antiferromagnetic fluctuation in water-intercalated  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ . *JETP Lett.*, 2014, vol. 99, no. 6, pp. 340–345. DOI: 10.1134/S0021364014060113.

Подана в журнал: 24.08.2018  
УДК 548.736:538.945  
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.006-017

## ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ $YBa_2Cu_3O_y$ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

И. Б. Бобылев<sup>a)</sup>\*, Н. А. Зюзева<sup>b)</sup>, Ю. С. Поносков

*Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620108, Российская Федерация*

<sup>a)</sup>  <https://orcid.org/0000-0003-3391-3861>;  bobilev@imp.uran.ru ;  
<sup>b)</sup>  <http://orcid.org/0000-0002-0077-0692>

\* Ответственный автор. Электронная почта: bobilev@imp.uran.ru  
Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108, Российская Федерация  
Тел.: +7 (343) 378–36–67

Методом Рамановской спектроскопии исследовано взаимодействие водорода с  $YBa_2Cu_3O_y$  (123) с высоким ( $y = 6,96$ ) и низким ( $y = 6,3$ ) содержанием кислорода при  $t = 150–200$  °С и влияние водорода на структуру соединения. Установлено, что аналогично гидратированию при интеркалировании водорода в  $YBa_2Cu_3O_{6,96}$  происходит превращение 123 в тетрагональную фазу псевдо-124, а на Рамановских спектрах  $YBa_2Cu_3O_{6,96}$  возникают нехарактерные для него антиферромагнитные флуктуации. В отличие от  $YBa_2Cu_3O_{6,96}$  соединение с пониженным содержанием кислорода ( $YBa_2Cu_3O_{6,3}$ ) менее склонно к образованию дефектов упаковки и при его гидрировании переход 123 в фазу псевдо-124 не происходит.

**Ключевые слова:** ВТСП, гидрирование, структура.

### 1. Введение

Ранее в работах [1–3] было показано, что низкотемпературная обработка ( $t = 150–200$  °С)  $YBa_2Cu_3O_y$  во влажной атмосфере приводит к изменениям структуры и переходу 123 в фазу псевдо-124 путем образования планарных дефектов упаковки вследствие расщепления Cu–O цепочек. Эти дефекты играют роль центров пиннинга и улучшают критические характеристики в магнитных полях, приложенных перпендикулярно оси  $c$  [2]. Известно, что  $YBa_2Cu_3O_y$  взаимодействует с водородом при температурах  $\leq 200$  °С, который внедряется в его структуру [4]. По мнению авторов [5], влияние поглощения водорода на свойства 123 подобно уменьшению в  $YBa_2Cu_3O_y$  кислорода. Интеркалирование водорода приводит к изменению структуры  $YBa_2Cu_3O_y$ , которое также заключается в переходе 123 в тетрагональную фазу псевдо-124 с параметрами решетки  $a = 3,883$  и  $c = 27,17$  Å [6]. Данная фаза отличается от 124 наличием кислородных и медных вакансий в расщепленных медь-кислородных цепочках [1].

В работе [7] было показано, что низкотемпературное гидрирование, также как и гидратирование, после отжига при  $t = 930$  °С приводит к улучшению токонесущей способности высокотекстурированной керамики. В данном случае, в отличие от гидратирования, происходит увеличение значений плотности критического тока в различных направлениях внешнего магнитного поля.

Как и в случае гидратирования, при обработке  $YBa_2Cu_3O_{6,96}$  в атмосфере водорода происходит расщепление Cu–O цепочек, что является причиной его перехода в тетрагональную фазу псевдо-124. В [3] предположили, что протон занимает в данной фазе вакантные позиции меди в расщепленных цепочках. Вхождение водорода, также как и воды,

в структуру  $YBa_2Cu_3O_{6,96}$  приводит к появлению антиферромагнитных флуктуаций, не характерных для составов с высоким содержанием кислорода. Однако внедрение водорода в  $YBa_2Cu_3O_y$  с низким содержанием кислорода ( $y \sim 6$ ) не сопровождается фазовым превращением [8].

Цель настоящей работы – исследование влияния поглощения водорода при низкотемпературном отжиге на структурное состояние  $YBa_2Cu_3O_y$  с высоким ( $y = 6,96$ ) и низким ( $y = 6,3$ ) содержанием кислорода, сравнение влияния поглощения водорода и паров воды, а также выявить механизм влияния водорода, приводящий к появлению структурных дефектов, которые могут способствовать улучшению критических параметров ВТСП материалов.

## 2. Материал и методика исследования

В качестве материала для исследования использовали высокотекстурированную керамику  $YBa_2Cu_3O_{6,9}$ , синтезированную методом MTG (melt-textured growth) [9] во ВНИИНМ им. А.А. Бочвара. Образцы содержали фазу  $Y_2BaCuO_5$  (30 %, здесь и далее массовые проценты). Рентгенографический анализ показал, что от плоскости роста отражаются только линии типа 001, что свидетельствует о высокой текстуре материала.

Содержание кислорода в образцах задавалось в процессе отжига: кислородные индексы  $y = 6,96$  и  $6,3$  достигались при температурах  $400\text{ }^\circ\text{C}$  и  $900\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно. Низкотемпературную обработку проводили в атмосфере водорода при  $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$  и  $200\text{ }^\circ\text{C}$  в течение от 1 до 20 ч. Содержание водорода определяли гравиметрически. Погрешность измерения массы составляла  $0,005\text{ }%$ .

Рамановские спектры возбуждались в квазиобратной геометрии линией  $532\text{ нм}$  твердотельного лазера мощностью  $0,5\text{ мВт}$ , сфокусированной на образце в пятно диаметром  $\sim 2\text{--}10\text{ мкм}$ . Рассеянный свет регистрировался спектрометром U 1000 фирмы Renishaw. Более подробно методика описана в [10].

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре «Empyrean» фирмы PANalytical в медном  $CuK_\alpha$  излучении. Температурные зависимости магнитной восприимчивости измеряли на СКВИД магнитометре типа MPMS XL5 на частоте  $80\text{ Гц}$  в переменном поле  $4\text{ Э}$ .

## 3. Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследований показали, что гидрирование  $YBa_2Cu_3O_y$  протекает по-разному в зависимости от содержания кислорода в соединении. Так, после гидрирования образцов с высоким содержанием кислорода  $YBa_2Cu_3O_{6,96}$  при  $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$  даже в течение непродолжительного времени (1 ч) наблюдали появление частиц металлической меди. При этом в результате удаления из образца кислорода происходит потеря массы образца на  $0,12\text{ }%$ . Несмотря на то, что в этих условиях незначительная часть меди в соединении восстанавливается до элементарной,  $YBa_2Cu_3O_{6,96}$  еще остается в исходной орторомбической фазе.

Рамановские спектры образцов, обработанных в этих условиях, практически совпадают с таковыми для исходных образцов. Только в поляризации XX на спектре, снятом с поверхности кристаллита, изменилось соотношение интенсивностей мод, отвечающих за колебания Ba и Cu, которое стало подобно соотношению интенсивностей, характерному для тетрагональной фазы 123 с низким содержанием кислорода и, согласно [11, 12], связано с дефицитом кислорода в медь-кислородных цепочках. Таким образом, гидрирование при  $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к удалению из 123 кислорода вследствие восстановления меди.

Снижение температуры гидрирования до  $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$  даже при увеличении продолжительности обработки до 5 ч не сопровождается потерей массы  $YBa_2Cu_3O_{6,96}$ . Напротив, по результатам гравиметрического анализа виден ее прирост на  $0,06\text{ }%$ . Это свидетельствует

о том, что происходит поглощение водорода, не сопровождающееся процессом восстановления меди. На рис. 1 видно, что на рентгенограммах наблюдается уширение и сближение линий расщепленных дублетов, свидетельствующее об образовании дефектов упаковки, которые приводят к постепенному превращению 123 в тетрагональную фазу псевдо-124. (рис. 1; кривая 2).

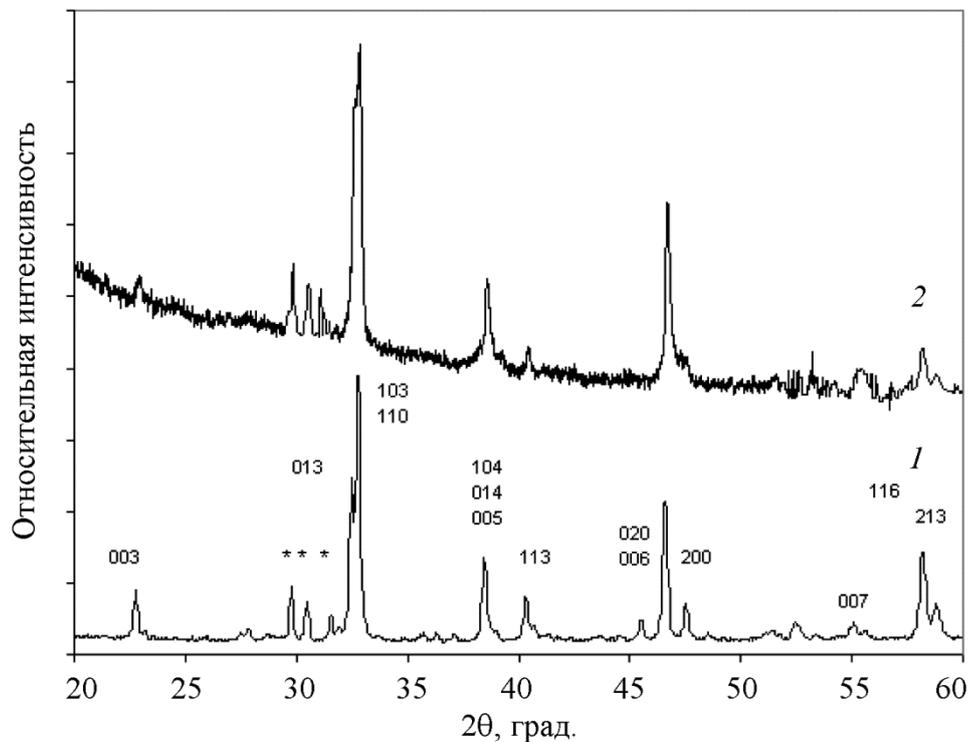


Рис. 1. Рентгенограммы образцов высокотекстурированной керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ :  
1 – исходное состояние; 2 – после гидрирования при  $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$  (5 ч);  
(\*) – фаза  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$

На рис. 2 приведены Рамановские спектры в фононной области в поляризационных геометриях XX и ZZ для образцов, обработанных в водороде при температуре  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (X и Z – направления поляризации излучения с базисной плоскости и вдоль оси  $c$  соответственно). Для исходных образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$  в поляризации XX наблюдаются 4 из 5 разрешенных правилами отбора мод (рис. 2 а; кривая 1), что согласуется с данными работы [11]. Эти моды соответствуют колебаниям Ba ( $111\text{ cm}^{-1}$ ), Cu ( $150\text{ cm}^{-1}$ ), плоскостного кислорода  $\text{O}_{2,3}$  ( $\sim 338\text{ cm}^{-1}$ ) и апикального кислорода  $\text{O}_4$  ( $\sim 498\text{ cm}^{-1}$ ). В поляризации ZZ помимо колебаний Ba и Cu имеются только моды, соответствующие колебаниям плоскостного ( $432\text{ cm}^{-1}$ ) и апикального ( $502\text{ cm}^{-1}$ ) кислорода (рис. 2 б; кривая 1).

В отличие от исходных, у образцов, обработанных в водороде в течение 5 ч при  $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$ , на Рамановских спектрах в поляризации XX наблюдали усиление цепочечной линии ( $580\text{ cm}^{-1}$ ), однако нет аномалии в соотношении интенсивностей линий бария и меди (рис. 2 а; кривая 2). В поляризации ZZ также появилась цепочечная мода ( $596\text{ cm}^{-1}$ ) (рис. 2 б), что характерно для гидратированного образца [3]. Однако в высокочастотной области спектра в поляризации XX не было обнаружено широкой полосы на  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ , связанной с антиферромагнитным упорядочением. Отсутствие аномального соотношения интенсивностей линий Ba и Cu, а также антиферромагнитного упорядочения, вероятно, обусловлено образованием в данных условиях лишь отдельных дефектов упаковки, в виде расщепленных Cu-O цепочек.

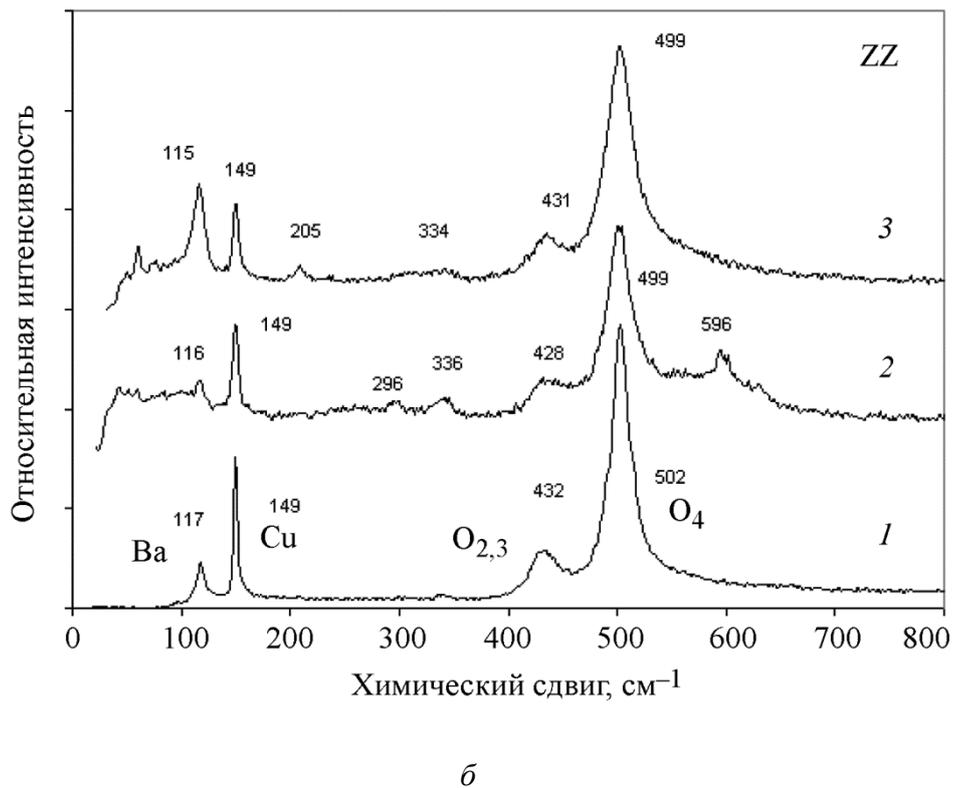
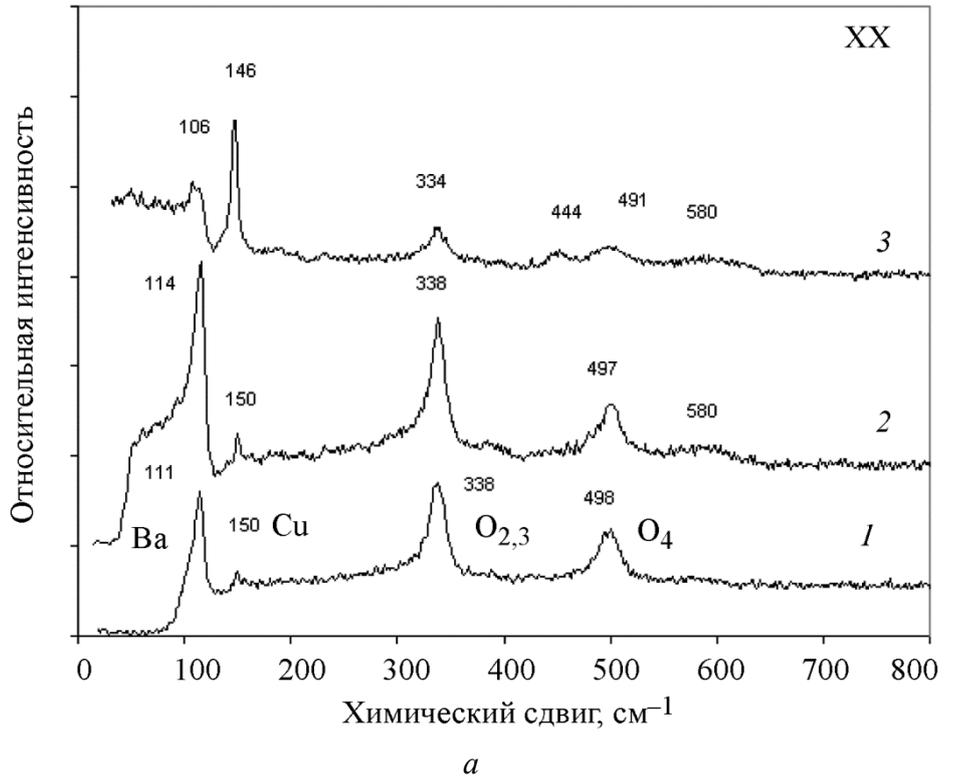


Рис. 2. Рамановские спектры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$  в фоновной области в поляризации XX (*a*) и ZZ (*б*): 1 – исходное состояние; 2 – после гидрирования при  $t = 150^\circ\text{C}$  (5 ч); 3 – после гидрирования при  $t = 150^\circ\text{C}$  (20 ч)

Более продолжительное гидрирование (20 ч) образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$ , согласно данным гравиметрии, привело к поглощению  $\sim 0,6\%$  водорода. В поляризации XX изменилось соот-

ношение интенсивностей линий Ba и Cu (рис. 2 а; кривая 3), а также в высокочастотной области появилась широкая полоса на  $\sim 2800 \text{ см}^{-1}$ , характерная для гидрированных образцов (рис. 3; кривая 2).

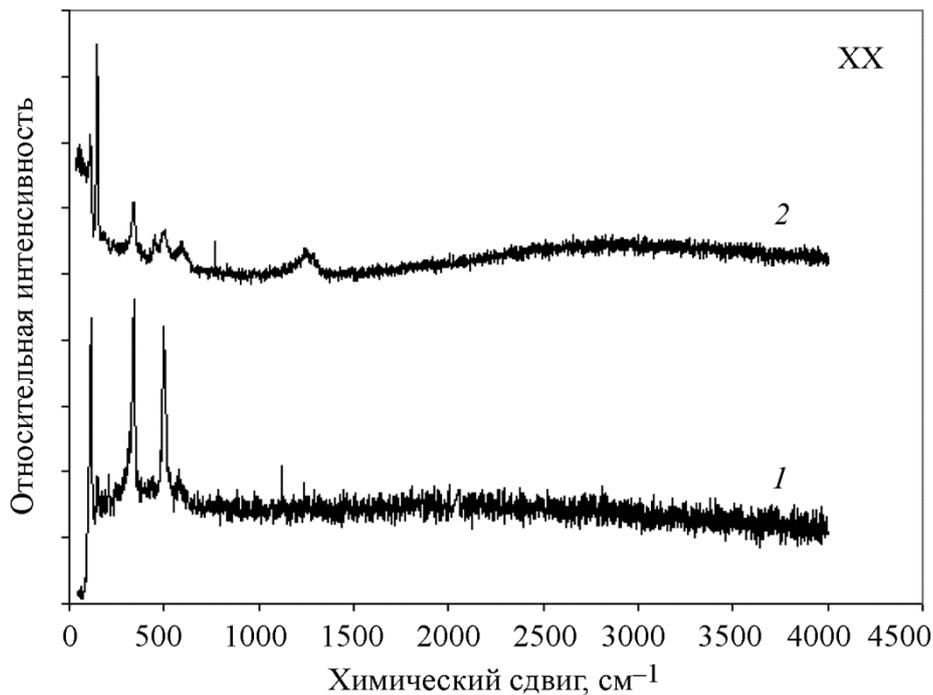


Рис. 3. Рамановские спектры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$  в высокочастотной области в поляризации XX: 1 – исходное состояние; 2 – после гидрирования при  $t = 150 \text{ }^\circ\text{C}$  (20 ч)

Результаты измерений магнитной восприимчивости  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$  показали, что гидрирование этих образцов при  $t = 150 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к снижению критической температуры до 88 К. При этом по мере поглощения водорода уменьшается диамагнитный отклик (рис. 4; кривые 2 и 3), что хорошо согласуется с работой [13], где было показано, что с увеличением концентрации водорода доля ВТСП фазы уменьшалась. Снижение критической температуры и сильное уменьшение диамагнитного отклика свидетельствуют о вхождении водорода в структуру 123 и деградации межзеренных границ.

Гидрированный при  $t = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч образец с низким содержанием кислорода  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$  остается в исходной тетрагональной фазе. При этом зафиксирована небольшая потеря массы (0,08 %). Это говорит о протекании восстановительного процесса. Однако параметры решетки увеличились, что свидетельствует о вхождении водорода в структуру 123, а также об уменьшении содержания кислорода в соединении.

При снижении температуры гидрирования  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$  до  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  при продолжительности отжига 7 ч масса образца практически не изменилась. Спектры в поляризации XX также практически остались без изменений. Только в поляризации ZZ появляется слабая цепочечная мода ( $600 \text{ см}^{-1}$ ), в то время как, согласно нашей предыдущей работе [3], после поглощения воды в аналогичном температурно-временном режиме эта линия была очень интенсивной. Это указывает на то, что, в отличие от обработки в парах воды, водород при данной температуре поглощается очень слабо, и его внедрение практически не приводит к расщеплению Cu-O цепочек.

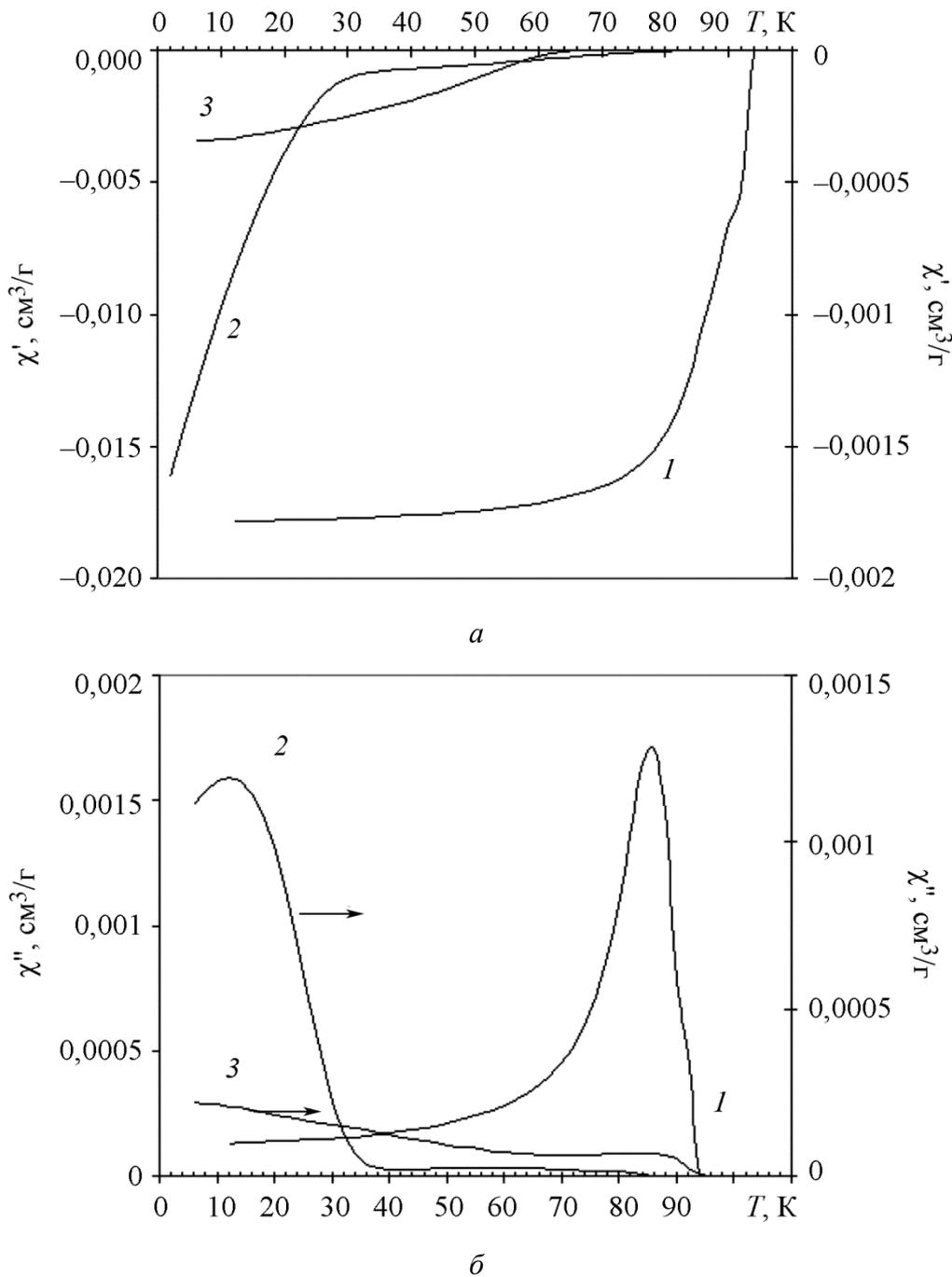


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости керамических образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$   $\chi'$  (а) и  $\chi''$  (б): 1 – исходное состояние; 2 – после гидрирования при  $t = 150^\circ\text{C}$  (5 ч); 3 – после гидрирования при  $t = 150^\circ\text{C}$  (20 ч)

Увеличивая продолжительность гидрирования  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$  при этой температуре до 20 ч, наблюдали небольшое увеличение массы (0,03 %). При этом фазовое состояние не изменилось (рис. 5; кривая 2), а параметры решетки несколько увеличились. На Рамановских спектрах произошли более существенные изменения (рис. 6). В поляризации ZZ увеличилась интенсивность линии на  $\sim 210 \text{ см}^{-1}$ , которая, по мнению [14], соответствует колебаниям иттрия (рис. 6; кривая 2). Аналогичные спектры ранее получены для образцов, обработанных при этих температурах в парах воды [3, 15].

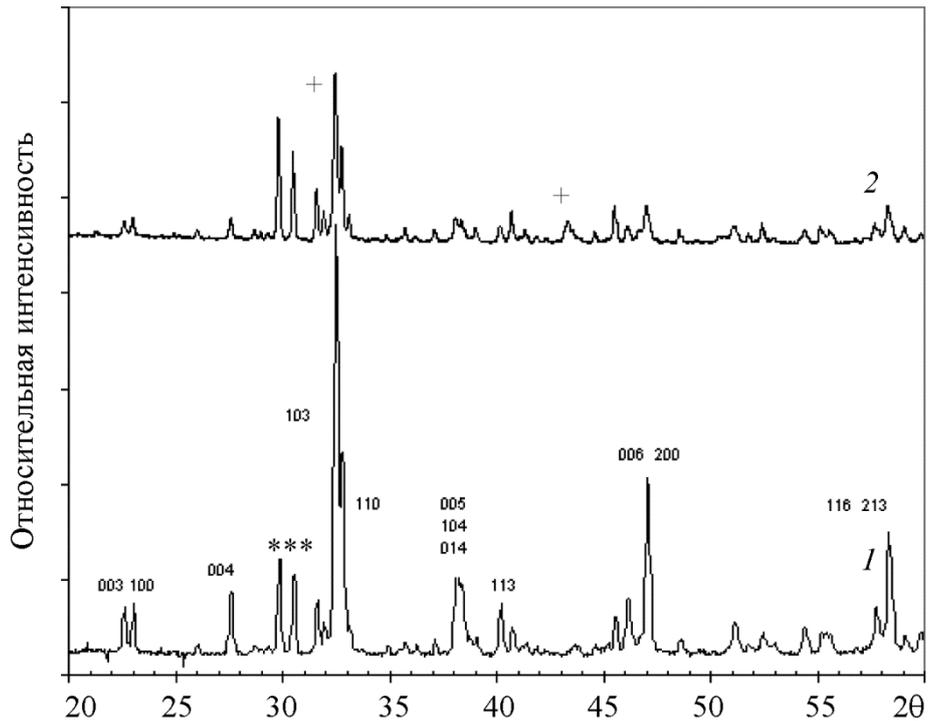
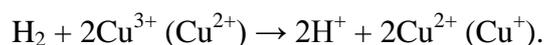


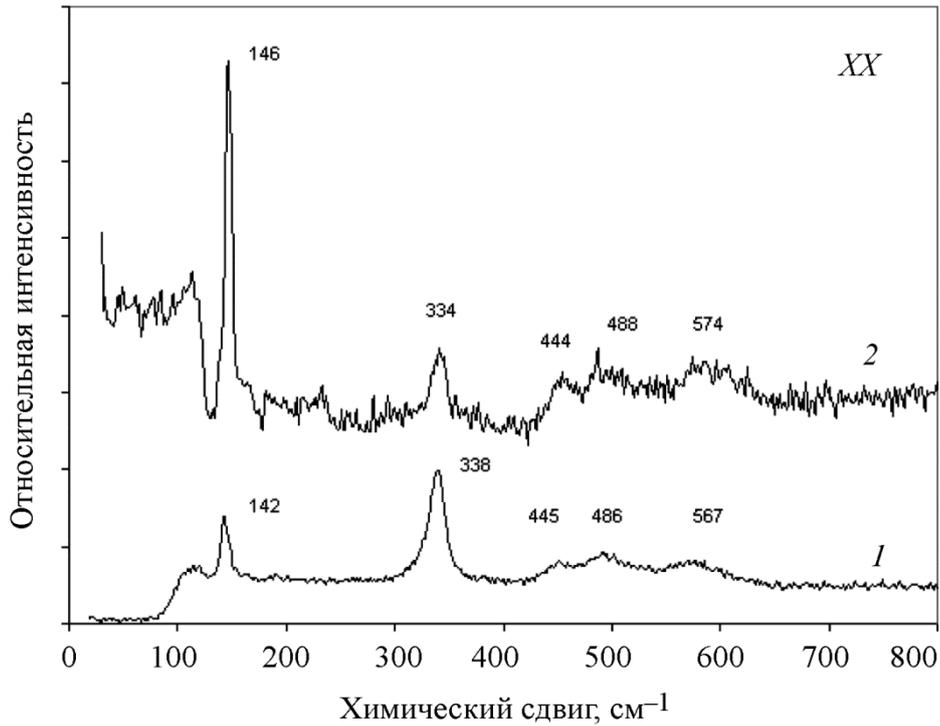
Рис. 5. Рентгенограммы образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ : 1 – исходное состояние; 2 – после гидрирования при  $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$  (20 ч); «\*» – фаза  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ; «+» – неидентифицированные фазы

При гидрировании 123, в отличие от гидратирования [3, 15], на высокочастотных спектрах в поляризации ZZ отсутствует линия, отвечающая за валентные колебания гидроксильных групп. Отсюда следует, что поглощающийся водород и при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  не вступает во взаимодействие с кислородом соединения и не образует ионы гидроксила, какие появляются в структуре тетрагонального 123 при интеркалировании воды [3, 15]. Это означает, что ионы гидроксила, присутствующие в структуре гидратированного  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ , являются продуктом диссоциации воды на поверхности кристаллитов и занимают вакантные позиции в расщепленных медь-кислородных цепочках.

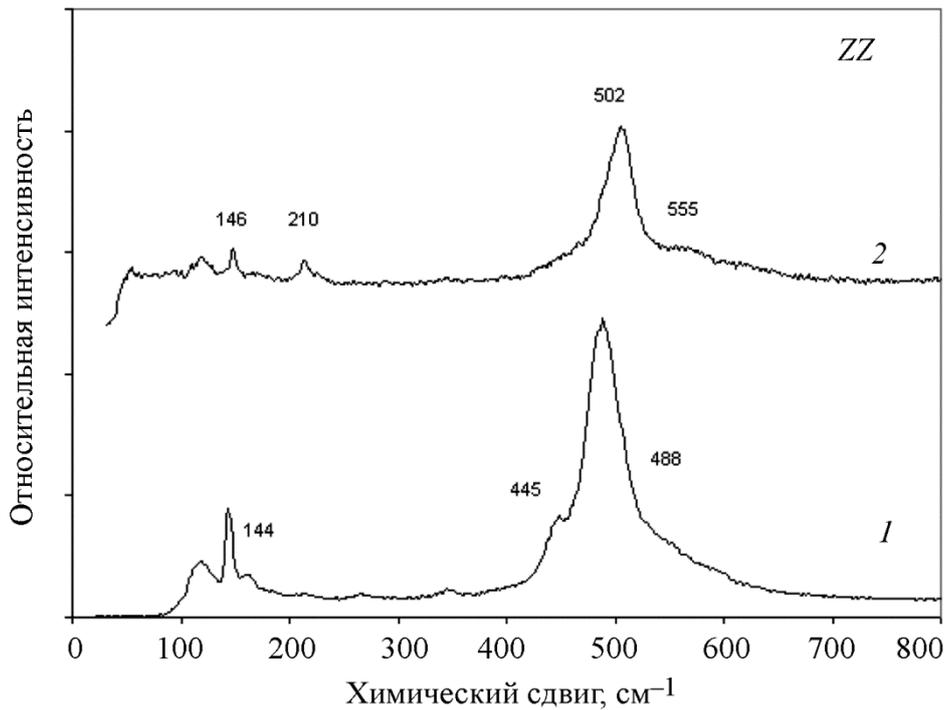
Следовательно, независимо от содержания кислорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , при взаимодействии с водородом при температурах  $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  в структуре соединения отсутствуют гидроксильные группы, т. е. ионы водорода и кислорода не взаимодействуют. Это является существенным отличием процессов гидрирования от гидратирования. Другим отличием является то, что при поглощении водорода соединением с низким содержанием кислорода ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ ) практически не происходит расщепление Cu-O цепочек, а следовательно, не реализуется переход в фазу псевдо-124.

Если интеркалирование воды в структуру 123 происходит вследствие ее диссоциации на поверхности зерен с образованием протона и иона гидроксила [1], то водород может входить в структуру только путем восстановления меди в высоких степенях окисления:





*a*



*б*

Рис. 6. Рамановские спектры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$  в фоновной области в поляризации XX (*a*) и ZZ (*б*):  
1 – исходное состояние; 2 – после гидрирования при  $t = 150^\circ\text{C}$  (20 ч)

В соединении с низким содержанием кислорода  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ , где нет трехвалентной меди, восстановительный процесс протекает очень медленно. Поэтому водород поглощается слабо, что не приводит к переходу в фазу псевдо-124.

#### 4. Заключение

В отличие от гидратирования, при поглощении водорода соединением  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  не происходит переход 123 из оксида в гидрид-оксидгидроксид, так как водород не вступает во взаимодействие с кислородом и не образует  $\text{OH}$ -ионы.

Механизм гидрирования зависит от содержания кислорода в соединении, а для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$  и от температуры обработки: при  $t = 200$  °С происходит частичное восстановление меди водородом, а при  $t = 150$  °С процесс восстановления незначителен, что не затрудняет поглощение водорода. Соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ , независимо от температуры, слабо поглощает водород.

Положительное влияние интеркалирования водорода на полевые зависимости плотности критического тока подобно гидратированию, так как образуется сходная структура (фаза псевдо-124). Последняя способствует образованию планарных дефектов упаковки, которые играют роль центров пиннинга и улучшают критические характеристики в магнитных полях. По данным Рамановской спектроскопии, в отличие от  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ , вхождение водорода, как и воды, в структуру  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$  приводит к появлению антиферромагнитных флуктуаций, не характерных для такого состава.

В плане улучшения критических свойств соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  гидратирование предпочтительнее процессу гидрирования.

#### Благодарность

*Рентгенографические и магнитометрические измерения выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН, Рамановские исследования – в ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта УрО РАН (№ 18-10-2-24).*

#### Литература

1. Zhao R., Goringe M. J., Myhra S., Turner P. S. Transmission electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy studies of the early stages in the degradation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductor in water vapour // Philosophical Mag. A. – 1992. – Vol. 66, no. 4. – P. 491–506. – DOI: 10.1080/01418619208201571.
2. 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. – Vol. 72–1. – P. 36–43. – DOI: 10.1016/j.cryogenics.2015.08.003.
3. Bobylev I. B., Ponosov Yu. S., Zyuzeva N. A. Raman study of the effect of water vapor during low-temperature annealing on the structure and electrophysical properties of  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  // Mater. Chem. and Phys. – 2015. – Vol. 167. – P. 1–8. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.10.046.
4. Baikov Yu. M. Intercalated hydrogen in yttrium barium cuprate: The state and mobility of a “Guest” and modification of the “Host” properties // Phys. Solid State. – 2000. – Vol. 42, no. 6. – P. 1026–1035.
5. Raman study of hydrogenated  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$ ) / V. G. Hadjiev, M. V. Abrashev, M. N. Iliev, L. N. Bozukov // Physica C. – 1990. – Vol. 171. – Nos. 3–4. – P. 257–264.
6. Hydrogen and water intercalation into  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : Structural properties of  $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{-8\delta}$  / W. Gunther, R. Schollhorn, M. Epple, H. Siegle, Ch. Thomsen, B. Kabius, U. Poppe, J. Schubert, W. Zander // Philosophical Mag. A. – 1999. – Vol. 79, no. 4. – P. 449–466.
7. Effect of Hydrogen Intercalation on the Critical Parameters of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  / I. B. Bobylev, E. G. Gerasimov, N. A. Zyuzeva, P. B. Terentev // Phys. Met. Metallogr. – 2017. – Vol. 118, no. 10. – P. 954–964. – DOI: 10.1134/S0031918X17100040.

8. Bobylev I. B., Naumov S. V., Zyuzeva N. A. Structure and Properties of Hydrogen-Intercalated  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  // Phys. Met. Metallogr. – 2017. – Vol. 118, no. 7. – P. 671–680. – DOI: 10.1134/S0031918X1707002X.
9. Murakami M. Processing of bulk  $\text{YBaCuO}$  // Supercond. Sci. Technol. – 1992. – Vol. 5, no. 4. – P. 185–203.
10. Ponosov Yu. S., Bolotin G. A., Chebotaev N. M. Raman study of the magnetic transition in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  // Phys. Lett. A. – 1990. – Vol. 146, no. 9. – P. 551–555.
11. Effect of oxygen disorder on superconductivity-induced self-energy effects in impurity-free  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  / V. G. Hadjiev, C. Thomson, A. Erb, G. Muller-Vogt, M. R. Koblischka, M. Cardona // Solid State Com. – 1991. – Vol. 80, no. 8. – P. 643–647.
12. Feile R. Lattice vibrations in high- $T_c$  superconductors: Optical spectroscopy and lattice dynamics // Physica C. – 1989. – Vol. 159, nos. 1–2. – P. 1–32.
13. Superconductivity in  $\text{HxYBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  / J. J. Reilly, M. Suenaga, J. R. Johnson, P. Thompson, A. R. Moodenbaugh // Phys. Rev. B. – 1987. – Vol. 36, no. 10. – P. 5694–5697.
14. Hirata T. Hydrogen in high- $T_c$  superconductors. // Phys. Stat. Sol. (a). – 1996. – Vol. 156, no. 2. – P. 227–250.
15. Ponosov Yu. S., Bobylev I. B., Zyuzeva N. A. Antiferromagnetic fluctuation in water-intercalated  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  // JETP Lett. – 2014. – Vol. 99, no. 6. – P. 340–345. – DOI: 10.1134/S0021364014060113.