

Применение модели нерегулярных смешанослойных структур к описанию ВТСП

М.Ю. Каменева, Л.П. Козеева, А.И. Романенко

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, 630090 Новосибирск, Россия

В материаловедении высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) большое значение имеют аспекты, связанные с контролем реальной структуры. В работе на примере изучения сверхпроводников систем Bi-Sr-Ca-Cu-O и 123Ln демонстрируется эффективность применения вероятностно-статистической модели нерегулярных смешанослойных структур для описания одной из наиболее распространенных форм проявления неоднородности строения ВТСП материалов – структур с двумерными дефектами.

Структуры перовскитоподобных ВТСП оксидов представлены чередованием в различных сочетаниях слоистых фрагментов, характеризующихся единой двумерной периодичностью всех слоев. Эта особенность таит в себе потенциальную возможность нарушений порядка в чередовании соразмерных двумерно-периодических фрагментов. В связи с этим неоднородность состава и структуры является характерной чертой ВТСП материалов. Она проявляется как в наличии смеси нескольких фаз в одном образце, так и в том, что нередко в пределах отдельных микромонокристаллов реализуется чередование перовскитоподобных блоков разной высоты (так называемые смешанослойные структуры). При стремлении к упорядоченному чередованию слоев они образуют разнообразные сверхрешетки, а при стремлении слоев каждой фазы к сегрегации – структуры прорастания. Методами высокоразрешающей электронной микроскопии такие дефекты легко визуализируются (например, Hervieu et al, 1989 и др.), однако, несмотря на наглядность, эти данные являются сугубо локальными и качественными и не отражают строение и свойства всего образца в целом. Традиционными методами количественной рентгеновской диагностики оценки содержания разных фаз в образце можно воспользоваться лишь для ограниченного круга образцов, представляющих собой смеси конечных членов гомологических рядов (Rikel, Hellstrom, 2001).

Количественное описание всего многообразия проявлений одномерно-неупорядоченных смешанослойных структур возможно реализовать в рамках вероятностно-статистической модели, в которой структура кристалла в любом кристаллографическом направлении представляется как совокупность двумерно периодических слоев, чередующихся в направлении нормали к слою с той или иной степенью порядка, определяемой вероятностными параметрами. Теоретические основы методов моделирования дифракционных картин для модели одномерно разупорядоченного кристалла детально изложены в работах (Jagodzynski, 1949, 1954; Kakkinoki, Komura 1952, 1954, 1962; Reynolds, 1967, 1968, 1980; Дриц, Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990). В настоящее время имеются различные варианты программ, обеспечивающих расчет распределения интенсивности дифрагированных волн от заданных структурных моделей. С помощью такого анализа определяется тип, число и концентрация переслаивающихся компонентов, а также закон их чередования.

Впервые эффективность такого подхода к описанию структурной и химической неоднородности ВТСП продемонстрирована на Bi-системе на примере изучения керамических образцов (Onoda et al, 1988; Каменева и др., 1993) и монокристаллов (Дриц и др. 1994). Система Bi-Sr-Ca-Cu-O представляет собой удобный объект для моделирования и определения реальной структуры из анализа дифракционного профиля. В ней выделены и идентифицированы три основные ВТСП-фазы с общей формулой $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_{2n}\text{O}_{2n+4}$, $n=1-3$ (Maeda et al, 1988, Sheng, Herman, 1988). Структуры с последовательно увеличивающимся значением n образуются за счет внедрения слоев Ca-CuO высотой примерно 3 Å, что приводит к увеличению периода решетки на 6 Å. Это особенности строения легко идентифицируются по наличию на дифракционных картинах целочисленных серий базальных отражений $00l$, каждая из которых соответствует определенной фазе. Проведен систематический анализ дифракционных картин, рассчитанных для моделей структур фаз с разными n , различающихся составом слоев, размерами дифрагирующих объемов, характером переслаивания различных типов слоев. Выявлены различные варианты искажений профилей рефлексов, вызванные различным типом дефектности. Исследованы образцы, полученные в разных условиях синтеза, выявлена зависимость реальной структуры образцов от условий синтеза и постростовой обработки и корреляция со сверхпроводящими свойствами.

Опробованный на Bi-ВТСП подход к изучению реальной структуры оказался эффективен и для 123Ln системы. Отличительной особенностью этой системы является ее кислородная нестехиометрия. Структуру промежуточных членов ряда $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x=6-7$) можно рассматривать как совокупность фрагментов, отвечающих термодинамически стабильным и нестабильным модификациям с различным послынным распределением кислородных вакансий (Франк-Каменецкая и др., 1991). Моделированием рентгеновских дифракционных картин нами была установлена дополнительная дефектность, вызванная появлением в матрице 123 слоев 124 фазы. Показано, что при оптимальном допировании эта структурная неустойчивость имеет большие времена релаксации (Kameneva et al, 2004).