

ОБ УПАКОВКАХ ФРАГМЕНТОВ В СТРУКТУРАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ ПО ТИПУ ВИСМУТОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.Г. Романов, А.И. Головашкин, А.П. Жухлистов, Б.Б. Звягин, В.П. Плотников, А.М. Фоминенков

Электроннографическое исследование висмутосодержащих сверхпроводящих (СП) соединений методом косых текстур позволяет эффективно определять фазовый состав в том числе и при наличии близких структур. Рассмотрено сочетание структурных фрагментов, встречающееся в ряде высокотемпературных СП соединений и в других структурах, содержащих висмут.

Структуры иттриевого и лантанового классов высокотемпературных (ВТ) сверхпроводящих (СП) соединений являются фрагментарными модификациями (ФМ) La_2CuO_4 /1/, принадлежащего к кристаллическому типу K_2NiF_4 . Свойства ВТСП проявляются только при определенной степени упорядоченности /2, 3/. Наличие характерного для ФМ порядка во взаимном расположении составляющих соединения атомов может считаться необходимым условием существования ВТСП и, в частности, предопределяет возможность связывания сверхстехиометрического кислорода в регулярных позициях /1/. В качестве предположения, возможно рассматривать связь особенностей, характерных только для указанных ФМ (с учетом состава соединений), с ВТСП свойствами. Поэтому целесообразно дальнейшее изучение возможных упаковок фрагментов и влияния различий в упаковках на свойства ВТСП и близких к ним соединений.

При определении допустимых для ВТСП способов сочетания фрагментов рассматривались /1/ дефекты упаковки в реальных кристаллах двух классов ВТСП, изученных методами электронной микроскопии высокого разрешения /4/. Другие ФМ с этой точки зрения являются теми же структурами, отличающимися только упорядоченным расположением дефектов и изоморфными замещениями части атомов. Уже поэтому они должны иметь свойства, близкие к известным ВТСП соединениям.

Среди изученных реальных кристаллических структур ВТСП теоретически возможное сочетание фрагментов $\sqrt{2}\Delta_{1/2}$ (рис. 1а, обозначения фрагментов Δ и M /1/ схематически повторяют мотив, выделенный жирной линией, фрагменты перечислены в положительном направлении оси c) до сих пор, по-видимому, не встречалось. Его можно считать относительно не выгодным, из-за неудачного взаимного расположения анионов кислорода, в том числе при наличии вакансий.

В то же время, для ряда соединений, в составе которых изоморфные La, Cu, O атомы (например, Pb и Bi, Ag, Te соответственно, но которые имеют более близкие друг другу ионные радиусы), характерна сходная с указанной упаковка (рис. 1б, обозначена $\nabla \Delta$). В ней верхняя пирамида смещена на вектор $[0, 1/2, 0]$ (вместо $[1/2, 1/2, 0]$ в упаковке $\sqrt{2}\Delta_{1/2}$) относительно нижней. О выгодности такого расположения свидетельствует сохранение структуры кислородного окружения у каждого из атомов (Cu, Ag).

В соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ рассмотренная упаковка часто встречается в виде дефекта, когда на протяжении нескольких ячеек между слоями Ba-O содержится не один, а два медь-кислородных слоя /5, 6/. Как регулярный элемент она найдена в структуре эпитаксиальных пленок, которые представляют близкое соединение $(\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{10-\delta})_2$, обладающее сверхпроводимостью с $T_c \sim 83 \text{ K}$ /7/.

Подобная упаковка вероятна и для висмутосодержащих ВТСП соединений с $T_c = 80 - 120 \text{ K}$ в слоях, содержащих висмут. По отношению к медь-кислородной упаковке октаэдр вокруг атома, радиус которого превышает радиус меди, развернут, и тогда последующие фрагменты оказываются сдвинуты вдоль диагоналей основания на вектор $[1/2, 1/2]$. Возникающие при этом слои подобны слоям, заключенным между плоскостями La-O в La_2CuO_4 и их можно описать как фрагменты типа W. Кроме этого, становятся возможными структуры со сдвигом фрагментов в направлениях, не перпендикулярных направлению, соответствующему в ранее рассмотренных структурах оси c .

Предварительное электроннографическое изучение ряда сверхпроводящих образцов ВТСП висмутосодержащих соединений с вариациями состава шихты показало наличие нескольких близких структур.

По сравнению с другими ВТСП соединениями связь между слоями в структурах, содержащих висмут, оказывается ослабленной. В результате при механическом измельчении и последующем ультразвуковом диспергировании образцов образовывались суспензии (водные или спиртовые), состоящие из тонких пластинчатых кристалликов с базисной плоскостью (001), которые при осаждении на плоские пленки-подложки образуют пластинчатые текстуры.

В электронограммах от подобных текстурированных препаратов, снятых в наклонном положении к первичному электронному пучку (электронограммы косых текстур), содержится трехмерный набор рефлексов. Они имеют вид коротких дужек, расположенных в двух измерениях, и систематически сгруппированы по эллипсам. При этом рефлексы с определенными значениями двух индексов и переменным третьим (в данном случае соответственно рефлексы с индексами h , k и l) располагаются на одном эллипсе.

С помощью метода косых текстур исследованы монокристаллические и керамические образцы висмутовых ВТСП.

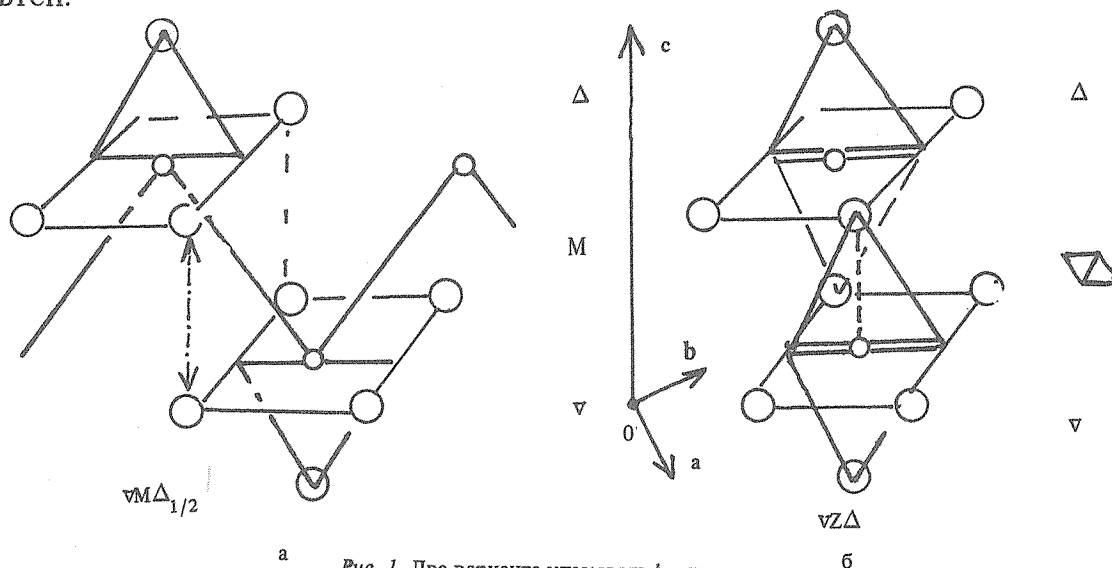


Рис. 1. Два варианта упаковки фрагментов.

Присутствие в неоднородных керамических образцах почти аморфной фазы сопровождалось появлением в электронограммах диффузного фона, тогда как примесные кристаллические фазы были представлены в основном кольцевыми рефлексами, что не затрудняло проведение надежной диагностики основных фаз. Кроме того, эти фазы оказалось возможным дополнительно разделить при тщательном приготовлении препарата с использованием ультразвукового диспергирования.

Основная масса слоистого кристаллического материала в каждом образце принадлежала к одной из двух кристаллических фаз, характеризуемых периодами по оси $c \sim 24,5$ (I) и $\sim 30,5$ Å (II), при этом для монокристаллов характерна структура I, а для керамики – II. Для некоторых образцов керамики после дополнительной обработки осадка, который содержал более твердые частицы, соответствующие внутренним областям более крупных зерен керамики, дифракционные картины содержали рефлексы, отвечающие обеим фазам I и II.

Структуры I и II имеют тетрагональную ячейку с $a \sim 3,8$ Å. На электронограммах проявлялся рефлекс с $d = 2,41$. Подобный рефлекс в работе /8/ служил основанием для предположения о наличии сверхструктуры с $a_s \sim 5a^* \sim 24$ Å и выбора элементарной ячейки с $a^* = \sqrt{2}a = 5$ Å. Поскольку a_s близко к значению параметра C структуры I, по порошковым дифрактограммам в этом случае невозможно однозначно интерпретировать ряд рефлексов. На картинах косых текстур соответствующие рефлексы пространственно разделены, что в нашем случае указывало на наличие сверхструктуры в I, так же как в работе /8/ – в II. Используя возможности высоковольтной (~ 400 кэВ) электронографии, была получена картина дифракции от монокристалла, подтверждающая наличие сверхструктуры в I. По сравнению с электронной микродифракцией метод позволяет характеризовать структуру в значительно большем объеме образца.

Удобная для сравнения схема распределения рефлексов на первом $(1, 0, l)$ и втором $(1, 1, l)$ эллипсах электронограмм от текстур для фаз I и II приведена на рис. 2. Оба типа структур на электронограммах характеризуются одинаковыми рефлексами $11l$, что свидетельствует о подобии проекций этих структур на диагональную плоскость. Структуры существенно различаются по рефлексам $10l$.

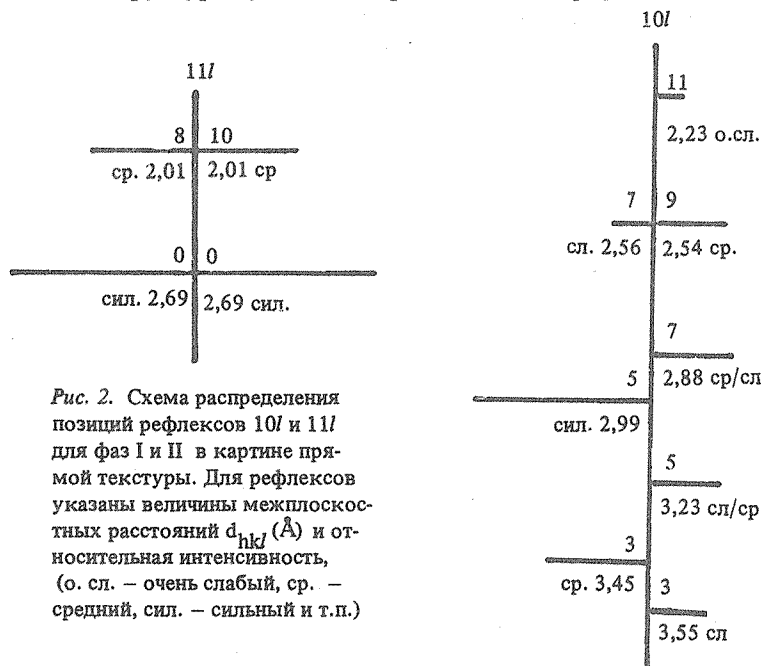


Рис. 2. Схема распределения позиций рефлексов $10l$ и $11l$ для фаз I и II в картине прямой текстуры. Для рефлексов указаны величины межплоскостных расстояний d_{hkl} (Å) и относительная интенсивность, (о. сл. — очень слабый, ср. — средний, сил. — сильный и т.п.)

Электронограмма структуры II в целом соответствует рентгеновской дифрактограмме соединения $Bi_2Ca_3Sr_3Cu_2O_y$, структура которого может быть представлена как упаковка ранее рассмотренных фрагментов.

Таким образом было установлено, что по крайней мере два типа кристаллических структур могут быть ответственны за объемную сверхпроводимость в висмутосодержащих соединениях. Полученные электронографические данные дают основание считать, что эти структуры близки и отличаются упорядочением структурных единиц. Показана эффективность метода косых текстур при фазовом анализе ВТСП соединений с близкими структурами.

Анализ возможных упаковок фрагментов в структурах СП соединений /1/ позволяет предположить сочетание фрагментов, характерное для висмутосодержащих ВТСП. Увеличение числа допустимых для ВТСП упаковок дает новое направление для поиска ФМ СП кристаллических соединений с другими элементами в составе (например, Pb) и, возможно, более высокими T_c . Наличие не характерной для перовскито-подобных соединений упаковки в структурах ВТСП является аргументом в пользу того, что их структуры представляют собой выделенную группу со специфическими особенностями кристаллического упорядочения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романов Е. Г., Головашкин А. И., Лыков А. Н. Кристаллография, № 8 (1989).
2. Романов Е. Г. и др. В сб. Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Информ. мат. ч. 1. Свердловск, УрО АН СССР, 1987, с. 118.
3. Волынец В. Н. и др. ФТТ, 30, 1646 (1988).
4. Hervey R. et al. Europhys. Lett., 4, 205 (1987).
5. Raveau B., Michel C. In Novel Superconductivity, Plenum Press, N-Y, London, 1987, p. 599.
6. Matsui Y., Takayama — Muromachi E., Kato K. Jap. J. Appl. Phys. 27, L350 (1987).
7. Marshall A. F. et al. Phys. Rev. B, 37, 9353 (1988).
8. Tarascon J. M. et al. Phys. Rev. B, 37, 9382 (1988).

Поступила в редакцию 4 января 1989 г.