

Влияние полей напряжений малоугловых межзеренных границ наклона на структурные неоднородности в высокотемпературных сверхпроводниках

© А.Ю. Краевский, И.А. Овидько

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ovidko@def.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 16 ноября 1999 г.
В окончательной редакции 19 января 2000 г.)

Обсуждается влияние дилатационных напряжений межзеренных границ на перестройки атомной структуры вблизи таких границ в высокотемпературных сверхпроводниках. Проведен расчет концентрационных профилей, характеризующих пространственно-неоднородное распределение кислорода вблизи малоугловых границ наклона в сверхпроводниках Bi-Sr-Ca-Cu-O.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-16075) и Офиса Морских Исследований США (the Office of US Naval Research) (грант N 00014-99-1-0896).

Поликристаллические сверхпроводники с высокой температурой сверхпроводящего перехода (T_C) характеризуются критической плотностью транспортного тока (J_C), значения которой существенно ниже (обычно на порядки) ее значений в монокристаллических образцах того же химического состава, см., например, [1–5]. Низкое значение J_C в поликристаллических ВТСП связано с присутствием межзеренных границ, которые “подавляют” эффект сверхпроводимости (см. обзоры [3,4]). При этом, несмотря на наличие значительного числа экспериментальных данных, связанных с влиянием межзеренных границ на критическую плотность транспортного тока в ВТСП, физические механизмы данного эффекта до сих пор однозначно не определены [3,4].

Мы считаем, что пространственно-неоднородные поля дилатационных напряжений межзеренных границ вызывают локальные изменения стехиометрии в межзеренных границах и их окрестностях, которые могут играть важную роль в ухудшении сверхпроводящих свойств поликристаллических ВТСП. Это положение соответствует современным представлениям о влиянии дефектов на неоднородности химического состава в полиатомных твердых телах (см., например, [6]), а также (по крайней мере качественно) согласуется со следующими экспериментальными фактами, относящимися к ВТСП.

1) Существование локальных изменений стехиометрии в межзеренных границах и их окрестностях [3,7,8].
2) Существование вблизи межзеренных границ областей со специфическими свойствами электронной подсистемы [3,9].
3) Изменение сверхпроводящих свойств вдоль межзеренных границ [3,4].
Основная цель настоящей статьи — разработка количественного теоретического описания неоднородностей структуры (стехиометрии), индуцированных полями дилатационных напряжений малоугловых границ наклона, в сверхпроводящих материалах Bi-Sr-Ca-Cu-O.

1. Влияние дилатационных напряжений на пространственное распределение атомов в полиатомных твердых телах

ВТСП являются полиатомными кристаллическими телами. Атомы разных химических элементов в идеальном (бездефектном) полиатомном твердом теле, свободном от полей напряжений, распределены упорядоченно, в соответствии с их химической природой и величинами концентраций. Существование дефектов — источников полей напряжений — может вызвать локальные нарушения идеального распределения атомов в полиатомных твердых телах, поскольку разные атомы в поле напряжений ведут себя по-разному. При этом именно дилатационные напряжения оказывают наиболее значительное влияние на пространственное распределение атомов, характеризующихся различными атомными объемами в упругонапряженных кристаллах [6]. Большие (маленькие) атомы стремятся переместиться в области, где присутствуют растягивающие (сжимающие) напряжения.

Межзеренные границы являются плоскими дефектами, способными создавать пространственно-неоднородные напряжения (в частности, дилатационные напряжения), и поэтому могут вызывать перераспределения атомов в близлежащих областях полиатомного материала. В то же время сверхпроводящие свойства ВТСП материалов чувствительны к их стехиометрии. В частности, значение J_C сильно зависит от содержания кислорода в сверхпроводнике Y-Ba-Cu-O [3,10]. Как следствие, локальные изменения стехиометрии, индуцированные дилатационными напряжениями межзеренных границ, способны оказать существенное воздействие на величину J_C , которая характеризует сверхпроводящий ток в поликристаллических ВТСП.

Рассмотрим детально структурные неоднородности, индуцированные дилатационными напряжениями малоугловых границ наклона, вблизи таких границ. Малоугловые границы наклона представляют собой стенки периодически распределенных краевых дислокаций кристаллической решетки [11]. Разориентировка θ границы наклона связана с геометрическими параметрами краевых дислокаций следующим соотношением Франка [11]:

$$\sin \theta = b/d, \quad (1)$$

где b — модуль вектора Бюргерса дислокации, а d — расстояние между соседними дислокациями в стенке. В координатной системе с линиями дислокаций, параллельными оси z , и векторами Бюргерса, параллельными оси x , поля дилатационных напряжений σ_{xx} , σ_{yy} и σ_{zz} , создаваемые стенкой краевых дислокаций, следующие [11]:

$$\sigma_{xx}(x, y) = -\sigma_0 \sin \frac{2\pi y}{d} \times \left(\operatorname{ch} \frac{2\pi x}{d} - \cos \frac{2\pi y}{d} + \frac{2\pi x}{d} \operatorname{sh} \frac{2\pi x}{d} \right), \quad (2)$$

$$\sigma_{yy}(x, y) = -\sigma_0 \sin \frac{2\pi y}{d} \times \left(\operatorname{ch} \frac{2\pi x}{d} - \cos \frac{2\pi y}{d} - \frac{2\pi x}{d} \operatorname{sh} \frac{2\pi x}{d} \right), \quad (3)$$

$$\sigma_{zz}(x, y) = \nu (\sigma_{xx}(x, y) + \sigma_{yy}(x, y)), \quad (4)$$

где

$$\sigma_0 = \frac{Gb}{2d(1-\nu) \left(\operatorname{ch} \frac{2\pi x}{d} - \cos \frac{2\pi y}{d} \right)^2}. \quad (5)$$

Здесь G — модуль сдвига и ν — коэффициент Пуассона.

Упругое взаимодействие между дислокациями стенки и большими/маленькими атомами (атомами, атомный объем которых соответственно больше/меньше, чем средний атомный размер) в полиатомной среде вызывает перераспределение атомов. Такое взаимодействие между атомом i -го типа и полем напряжений характеризуется энергией [6]

$$E_i = -(\Delta V_i)\sigma_{ll}/3. \quad (6)$$

Здесь $\sigma_{ll} = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$, а $\Delta V_i = V_i - \langle V \rangle$ есть разница между величиной объема V_i атома i -го типа и усредненным атомным объемом $\langle V \rangle$ в полиатомном твердом теле.¹

В модельной ситуации, когда полиатомная среда является идеальным твердым раствором, упругое взаимодей-

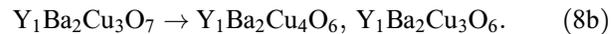
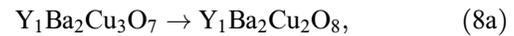
ствие (6) приводит к следующему равновесному распределению атомов i -го типа [6]:

$$C_i(x, y, z) = C_i^0 \exp(E_i(x, y, z)/kT), \quad (7)$$

где k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, C_i^0 — концентрация атомов i -го типа в отсутствии полей напряжений. Распределение (7) соответствует минимуму упругой энергии идеального твердого раствора.

2. Пространственное распределение атомов кислорода вблизи малоугловых границ наклона в высокотемпературных сверхпроводниках

Для описания реальной ситуации с полиатомными сверхпроводниками мы должны поставить определенные физические ограничения на использование формулы (7), которые основаны на данных соответствующих экспериментов. Так, согласно экспериментальным данным [7,8], локальные изменения химического состава вблизи межзеренных границ в сверхпроводниках Y–Ba–Cu–O имеют коррелированный характер. Более точно перестройка атомной структуры вблизи межзеренных границ происходит преимущественно за счет перераспределения маленьких атомов Cu и O. При этом характеристические числа атомов Cu и O в элементарной ячейке сверхпроводника Y–Ba–Cu–O меняются не более чем на единицу. Иными словами, вблизи границ зерен происходят преимущественно локальные перестройки типа



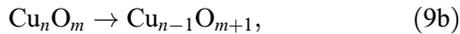
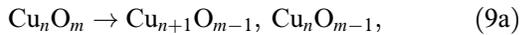
Большие атомы Y и Ba также перераспределяются вблизи межзеренных границ. Однако такие перераспределения происходят реже, чем перераспределения маленьких атомов, и приводят лишь к незначительным изменениям локальных концентраций Y и Ba [7,8].

Данные особенности локальных трансформаций атомной структуры в Y–Ba–Cu–O имеют следующее естественное объяснение. Перемещения маленьких атомов (Cu, O) характеризуются низкими значениями энергии активации (поскольку маленькие атомы незначительно смещают соседние атомные структуры во время таких перемещений) и поэтому происходят более часто, чем перемещения больших атомов (Y, Ba), которые характеризуются высокими значениями энергии активации. При этом, поскольку ВТСП обычно характеризуется высокими концентрациями вакансий [3,10], перераспределения атомов Cu и O эффективно происходят по вакансионному механизму.

В сверхпроводниках Bi–Sr–Ca–Cu–O маленькими атомами также являются атомы Cu и O, тогда как сравнительно большими атомами являются Bi, Sr и Ca. Следовательно перераспределения маленьких атомов (Cu, O)

¹ В общем случае элементарные ячейки в полиатомных твердых телах (в частности, в высокотемпературных сверхпроводниках) характеризуются переменной стехиометрией. Поэтому в формуле (7) является эффективным использование величины атомного объема $\langle V \rangle$, усредненного по всему кристаллу (а не по одной элементарной ячейке).

происходят существенно чаще, чем перераспределения больших атомов. Кроме этого, существенные (более чем на единицу) изменения характеристических чисел атомов Cu и O в элементарных ячейках оксидных керамик маловероятны в силу факторов химической природы. Поэтому в наших дальнейших оценках ограничимся рассмотрением только тех перестроек, при которых характеристические числа атомов Cu и O в элементарных ячейках сверхпроводников Bi–Sr–Ca–Cu–O меняются не более чем на единицу. Иными словами, будем рассматривать только следующие перестройки в элементарных ячейках сверхпроводящих материалов Bi–Sr–Ca–Cu–O:



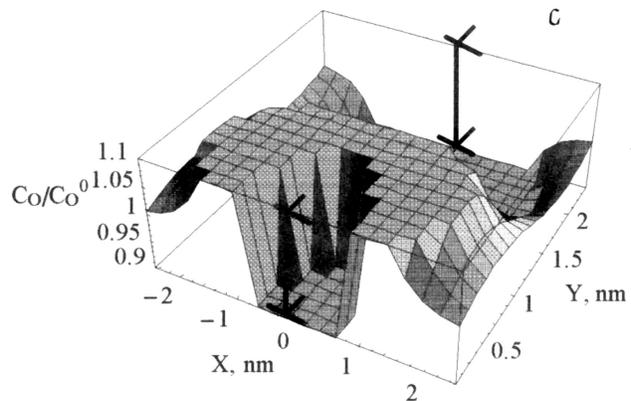
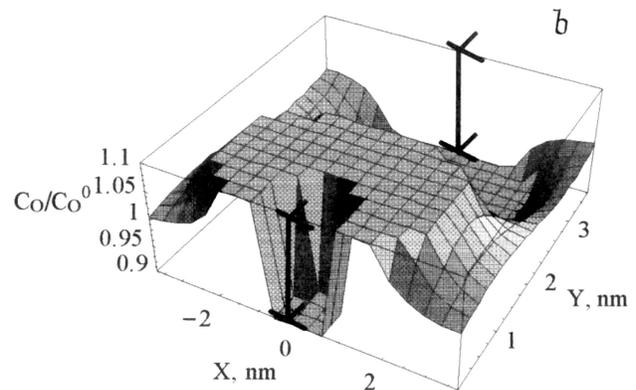
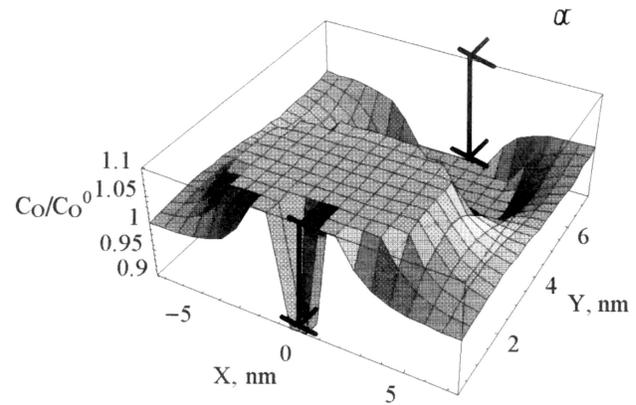
где n и m характеризуют ячейку ВТСП в отсутствие полей напряжений.²

Принимая во внимание экспериментальные данные [7,8], мы рассчитали с помощью формулы (7) распределение C_O атомов кислорода в сверхпроводниках $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ вблизи малоугловых границ наклона (рисунок). При этом использовались следующие характеристические значения параметров: $b = 0.39 \text{ nm}$, $G \approx 34.2 \text{ GPa}$ [13], $\nu \approx 0.2$ [13], $C_O^0 = 10/19$, $T = 77 \text{ K}$, $\Delta V = V_O - (V_{\text{Cu}} + V_O)/2$, $V_O = 0.0017 \text{ nm}^3$, $V_{\text{Cu}} = 0.0089 \text{ nm}^3$ (где атомные объемы V_{Cu} и V_O соответственно меди и кислорода рассчитаны как объемы шаров с радиусами, заданными в [14]). Что касается ядер краевых дислокаций (описываемых здесь как цилиндры радиуса $r_0 \approx 1.5b$ и, согласно [15], некоторой положительной постоянной дилатацией), они трактуются как области с пониженной концентрацией кислорода (рисунок).

Особенности распределения атомов следующие: в каждом периоде малоугловой границы наклона содержатся две области с отличной от идеальной стехиометрией. Первая область такого типа — это ядра решеточных дислокаций наклона (рисунок). Вторая область, где дилатационные (растягивающие и сжимающие) напряжения σ_{xx} , σ_{yy} и σ_{zz} (заданные формулами (2)–(4)) обуславливают отклонения от идеальной стехиометрии, расположена между ядрами дислокаций.

Таким образом, дилатационные напряжения межзеренных границ оказывают существенное влияние на локальную стехиометрию вблизи малоугловых границ наклона в ВТСП. При этом решеточные краевые дислокации, составляющие малоугловые границы наклона, играют определяющую роль как источники дилатационных напряжений. Существование локальных изменений стехиометрии, индуцированных дилатационными напряжениями вблизи межзеренных границ, могут эффективно

² Следует отметить, что атомы меди в высокотемпературных сверхпроводниках с различной стехиометрией проявляют переменную валентность [12]. Поэтому возникновение пространственных неоднородностей стехиометрии не обуславливает возникновения пространственных неоднородностей распределения ионного заряда кристаллической решетки и не сопровождается каким-либо значительным изменением ее электростатической энергии.



Распределение кислорода в единицах C_O/C_O^0 вблизи периодической малоугловой границы наклона с различными углами разориентации θ в сверхпроводнике $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. θ° : $a - 3$, $b - 6$, $c - 9$.

влиять на экспериментально наблюдаемое ослабление сверхпроводящих свойств поликристаллических ВТСП.

Следует отметить, что обсуждаемое влияние локальных изменений стехиометрии представляет собой лишь составляющую общего влияния межзеренных границ на высокотемпературную сверхпроводимость. Другими факторами, влияющими на величину критического тока в поликристаллических ВТСП, являются, в частно-

сти, структура ядер межзеренных границ и прилегающих областей [16–18], d -симметрия параметра порядка [19,20], текстура [21]. Для количественной оценки роли всех факторов в ВТСП, содержащих малоугловые и высокоугловые межзеренные границы наклона и кручения, необходимо проведение дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

Один из авторов (И.А.О.) благодарен R.A. Masumura, F.R.N. Nabarro, C.S. Pande за полезные обсуждения, связанные с предметом данной статьи.

Список литературы

- [1] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, F.K. LeGoues. Phys. Rev. Lett. **61**, 219 (1988).
- [2] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart. Phys. Rev. **B41**, 4038 (1990).
- [3] S.E. Babcock, J.L. Vargas. Annual Rev. Mater. Sci. **25**, 193 (1995).
- [4] M. Prester. Supercond. Sci. Technol. **11**, 333 (1998).
- [5] T. Amrein, M. Seitz, D. Uhl, L. Schultz, K. Urban. Appl. Phys. Lett. **63**, 1978 (1993).
- [6] L.A. Girifalco, D.O. Welch. Point Defects and Diffusion in Strained Metals. Gordon and Breach (1967). P. 312.
- [7] D.M. Kroeger, A. Choudhury, J. Brynstad, R.K. Williams, R.A. Padgett, W.A. Coghlan. J. Appl. Phys. **64**, 331 (1988).
- [8] S.E. Babcock, D.C. Larbalestier. Appl. Phys. Lett. **55**, 393 (1989).
- [9] N.D. Browning, M.F. Chisholm, S.F. Pennycook, D.P. Norton, D.H. Lowndes. Physica **C212**, 185 (1993).
- [10] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck, L.W. Rupp, jr. Physica **C165**, 419 (1990).
- [11] J.P. Hirth, J. Lothe. Theory of Dislocations. Wiley, N.Y. (1982).
- [12] Н.М. Плакида. Высокотемпературные сверхпроводники. Международная программа образования, М. (1966). 288 с.
- [13] H.M. Ledbetter, S.A. Kim, R.B. Goldfarb, K. Torgano. Phys. Rev. **B39**, 9689 (1989).
- [14] Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейликова. Физические величины. Энергоиздат, М. (1991).
- [15] A. Seeger, P. Haasen. Phil. Mag. **3**, 470 (1958).
- [16] M.F. Chisholm, S.J. Pennycook. Nature **351**, 47 (1991).
- [17] K. Jagannadham, J. Narayan. Phil. Mag. **B61**, 129 (1990).
- [18] D. Agassi, C.S. Pande, R.A. Masumura. Phys. Rev. **B52**, 16 237 (1995).
- [19] H. Hilgenkamp, J. Mannhart, B. Mayer. Phys. Rev. **B53**, 14 586 (1996).
- [20] J. Mannhart, Ch. Gerber, J.R. Kirtley, K.A. Moler, M. Sgrist. Phys. Rev. Lett. **77**, 2782 (1996).
- [21] L.N. Bulaevskii, L.L. Daemon, M.P. Maley, J.Y. Coulter. Phys. Rev. **B48**, 13 798 (1993).