

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ

На правах рукопису

УДК 548.735:539.26

РУДЬ Микола Дмитрович

**ДИФУЗНЕ РОЗСІЯННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ
ОДНОВИМІРНО РОЗВПОРЯДКОВАНИМИ КРИСТАЛАМИ
МЕТАЛОКСИДНИХ СПЛУК**

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

КИЇВ — 1996



Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Інституті металофізики

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук, професор А. І. Устінів

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор В. А. Лободюк

(Інститут металофізики НАНУ, м. Київ)

доктор фізико-математичних наук, професор О. В. Курдюмов

(Інститут проблем матеріалознавства НАНУ, м. Київ)

Провідна організація:

Національний технічний університет України (м. Київ)

Захист дисертації відбудеться "30" жовтня 1996 р. о 14 год.
на засіданні Спеціалізованої ради Д01.75.02 в Інституті
металофізики НАН України за адресою 252142, Київ-142, пр.
Вернадського, 36, ІМФ НАНУ.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту
металофізики НАН України за адресою: 252142, Київ-142, пр.
Вернадського, 36, ІМФ НАНУ.

Відгуки на автореферат у двох примірниках, завірених
печаткою установи, прохання надсилати за вищевказаною
адресою.

Автореферат розісланий "30" Вересня 1996 р.

Вчений секретар

Спеціалізованої ради Д01.75.02

кандидат фіз.-мат. наук

Е. Г. Мадатова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми: Інтерес до металоксидних сполук в останні роки обумовлений виявленням в деяких з них явища високотемпературної надпровідності. Для пошуку нових високотемпературних надпровідників (ВТНП) і створення на їх основі надпровідних матеріалів важливою ланкою є встановлення взаємозв'язку електрофізичних властивостей металоксидів з їх реальною кристалічною будовою.

Одним з елементів субструктури кристалів металоксидних сполук є планарні дефекти - двійникові границі та дефекти пакування (ДП). Переконливо доведено, що планарні дефекти суттєво впливають на електрофізичні властивості цих кристалів. В той же час в роботах, присвячених цьому питанню, відсутні дані про кількісні характеристики ансамблю планарних дефектів (концентрацію та взаємне розташування їх в об'ємі кристалу), що ускладнює встановлення кореляції між властивостями високотемпературного напівпровідячого матеріалу та його реальною структурою.

При розв'язанні подібних задач у випадку щільноукладних кристалів досить ефективним виявився метод дифузного розсіяння рентгенівських променів, в основу якого були покладені теоретичні дослідження впливу планарних дефектів на дифузне розсіяння. Перенесення розвинутих уявлень на випадок кристалів металоксидних сполук вимагає врахування особливостей структури планарних дефектів в цих об'єктах.

Як показано методами електронної мікроскопії високої роздільної здатності, ДП в кристалах металоксидних сполук можуть не лише зміщувати атомні шари один відносно одного, як і у випадку щільноукладених кристалів, але й порушувати порядок їх чергування. Тому актуальним є подальший розвиток

Лук'як В. Стефаніка
АН України

теоретичних досліджень дифузного розсіяння рентгенівських променів на випадок кристалів з планарними дефектами змішаного типу (одночасне порушення періодичності пакування атомних шарів та їх взаємного розташування) на прикладі металоксидних сполук.

Метою цієї роботи є вивчення особливостей розсіяння рентгенівських променів кристалами металоксидних сполук з планарними дефектами змішаного типу та дослідження одновимірного розвпорядкування їх структури методом дифракції рентгенівських променів.

Для досягнення поставленої мети було необхідно:

-розробити алгоритм і програму для розрахунку дифузного розсіяння рентгенівських променів одновимірно розвпорядкованими структурами, які являють собою довільну послідовність атомних шарів різного хімічного складу;

-на прикладі кристалу $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (123), який має дефекти пакування, розрахувати розподіл інтенсивності дифузного розсіяння;

-виявити особливості дифузного розсіяння рентгенівських променів кристалами металоксидних сполук, в яких присутні дефекти пакування (додаткові атомні шари);

-розробити алгоритм експериментального дослідження кристалів металоксидних сполук методом рентгенівської дифрактометрії, який дозволяв би визначати тип, концентрацію та статистику взаємного розташування планарних дефектів в об'ємі кристалу;

-провести експериментальне дослідження реальної кристалічної структури деяких металоксидних сполук.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що автором вперше проведено систематичний аналіз змін розподілу

інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних кристалами металоксидних сполук з планарними дефектами, в залежності від їх типу та статистичних параметрів взаємного розташування, що дозволило запропонувати методика дослідження таких структур.

1. Вперше показано, що поява додаткових атомних шарів в кристалах металоксидних сполук, яка приводить до збільшення фрагменту елементарної ґратки в напрямку, перпендикулярному до цих шарів, викликає знакозмінне зміщення максимумів дифузного розсіяння відносно брегівських положень.

2. Вперше показано, що напівширина максимумів орторомбічного дублета залежить лише від середньої відстані між границями двійників по системі $\{101\}$, $\langle 110 \rangle$ і не залежить від ступеню орторомбічності.

3. З допомогою вивчення дифузного розсіяння рентгенівських променів вперше оцінено діапазон зміни концентрації планарних дефектів в реальних кристалах металоксидних сполук на масивних зразках.

Практична цінність. На основі досліджень впливу планарних дефектів в кристалах металоксидних сполук на дифракційну картину запропоновано метод експериментального визначення їх домінуючого типу, статистики взаємного розташування і концентрації.

В даній роботі розроблені методи дифрактометрії, що дозволяють вимірювати дифузне розсіяння, зумовлене наявністю планарних дефектів в металоксидних кристалах.

За отриманими результатами досліджень **на захист виносяться такі наукові положення:**

1) Розподіл інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних кристалами металоксидних сполук з дефектами

пакування, має немонотонну залежність параметрів (положення і напівширина) максимумів від кута розсіяння.

2) На кожному стержні оберненої ґратки кристала металоксидної сполуки з дефектами пакування існує не менше одного максимуму, на положення та напівширину якого не впливають дефекти пакування, з індексами НКЛ, що визначаються параметром c вихідної структури і локальною зміною міжплощинних відстаней, зумовленою дефектами пакування.

3) Концентрація дефектів пакування в металоксидних сполуках може наблизитись до значень, властивих стану повного одновимірного розвпорядкування кристала по одній з підґраток дефектів пакування (до 50 % заповнення вузлів підґратки).

Особистий внесок автора. Створення програми та проведення за її допомогою розрахунків розподілів інтенсивності в просторі оберненої ґратки для кристалів металоксидних сполук з різними типами планарних дефектів. Аналіз розрахованих розподілів інтенсивності, встановлення дифракційних особливостей, в залежності від типу, концентрації та статистики розташування ДП у кристалах. Розробка на цій основі методики дослідження одновимірного розвпорядкування кристалів металоксидних сполук та проведення експериментального вивчення структури таких кристалів методом рентгенівської дифрактометрії.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались на: Семінарі "Механізми структурних перетворень в металах та сплавах" (Сокирне, Україна, 1993); XVI Conference on Applied Crystallography (Katowice, Poland, 1994); III Czecho-Slovak Conference on Powder Diffraction (Liptovsky Mikulash,

Slovakia, 1994); семінарі "Актуальні питання дифузії, фазових та структурних перетворень в сплавах" (Сокирне, 1995 р.);

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 4 роботи у наукових журналах та збірниках. Перелік публікацій наведено у кінці автореферату.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота об'ємом

177 сторінок містить 27 рисунків і складається з вступу, п'яти розділів, основних результатів та висновків, переліку використаних першоджерел з 76 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі викладено загальну характеристику роботи, обґрунтовано актуальність вибраної теми, сформульовано мету та задачі дослідження, а також положення, що виносяться на захист.

Перший розділ містить огляд літератури, в якому проаналізовані основні закономірності дифузного розсіяння рентгенівських променів, зумовленого наявністю планарних дефектів в кристалах з щільним пакуванням (Ландау, Хендрікс і Теллер, Какінокі і Комура, Патерсон та ін.), а також особливості кристалографії планарних дефектів в металооксидних сполуках та їх вплив на фізичні властивості кристалів.

З експериментальних результатів, отриманих методом електронної мікроскопії високої роздільної здатності (Зандберген та ін.), випливає, що ДП в металооксидних сполуках є додатковими атомними шарами, які можуть з'являтися в певних позиціях ґратки вихідного кристала (підґратка ДП). Такими можуть бути шари CuO (один або більше) для YBaCuO купратів, шари Ca-CuO для BiSrCaCuO купратів та ін. На рис. 1 приведено

фрагмент ідеальної структури 123-кристала (1а) та фрагмент цієї ж структури з ДП (1б).

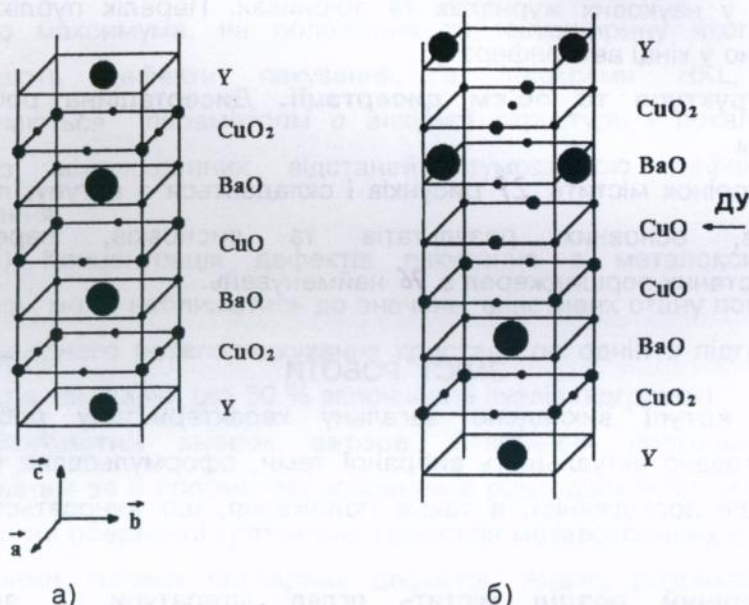


Рис.1 Структура 123-кристала: ідеальна (а) і з ДП (б)

Показано, що ДП в кристалах металоксидних сполук спричиняють порушення послідовності чергування атомних шарів і змінюють їх взаємне розміщення в площині дефекту та в перпендикулярному напрямку.

Розміщення ДП один відносно одного в кристалі може бути як хаотичним, так і впорядкованим. При повному заповненні підґратки ДП, наприклад в 123-кристалі, утворюється нова структура (або надґратка ДП) $Y_2Ba_4Cu_8O_{16}$ (248).

Іншим видом планарних дефектів в металоксидних сполуках, який часто зустрічається, є двійники типу $\{101\}$, $\langle 101 \rangle$. Природа двійникової структури в кристалах пов'язана з релаксацією внутрішніх напружень, що виникають при фазовому перетворенні

високотемпературної тетрагональної кристалічної ґратки в низькотемпературну орторомбічну.

На даний час існує ряд експериментальних результатів, які свідчать, що структурні дефекти помітно впливають на надпровідні властивості таких матеріалів. Так, двійникові границі в ВТНП матеріалах розглядаються як одні з найбільш ймовірних дефектів, що зумовлюють пінінг. Разом з тим, питання про те, чи можуть двійникові границі бути визначальними центрами пінінгу, залишається дискусійним. Вплив ДП на надпровідні властивості на даний час вивчено недостатньо. Повідомлялось про підвищення температури переходу в надпровідний стан в тонких плівках з 123-структурою, в яких концентрація ДП була значною. В той же час деякі дослідники вважають, що якісні надпровідні 123-плівки мають бути однофазними з малою кількістю ДП.

Таким чином, приймаючи до уваги літературні дані, зроблено висновок, що остаточне вирішення питання про роль планарних дефектів в визначенні електрофізичних характеристик металоксидних сполук потребує подальшого експериментального вивчення. Значні можливості з цієї точки зору має метод дифракції рентгенівських променів, який в багатьох випадках дозволяє визначати середні характеристики дефектної структури зразка без його руйнування.

В другому розділі дисертації викладені методи вивчення дифузного розсіяння рентгенівських променів.

Для розрахунку розподілу інтенсивності рентгенівських променів в просторі оберненої ґратки було використано матричний метод Какінокі-Комури. В кінематичному наближенні інтенсивність дифузного розсіяння рентгенівських променів кристалом має вигляд

$$I(H, K, L) = N \text{tr} \hat{V} \hat{F} + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{tr} \hat{V} \hat{F} \hat{Q}^n + \text{conj.} \quad (1)$$

тут N - загальна кількість шарів (блоків); H, K, L - координати оберненої ґратки кристала в напрямках, паралельних до [100], [010] та [001] відповідно; $\hat{V}, \hat{F}, \hat{Q}$ - матриці, елементи яких $\hat{V}_{st} = \hat{V}_s \hat{V}_t$, $\hat{F}_{ss} = w_s$, $\hat{F}_{st} = 0$, (для $s \neq t$) и $\hat{Q}_{st} = \hat{P}_{st} \exp(-i\hat{\Phi}_s)$; \hat{V}_s - форм-фактор s -го блоку:

$$\hat{V}_s = \sum_m f_m \exp[2\pi i (Hx_m + Ky_m + Lz_m)] \quad (2);$$

Сумування проводиться по всіх атомах блоку s ; f_m - атомний фактор розсіювання атому m з координатами (x_m, y_m, z_m) ; \hat{P}_{st} - ймовірність появи блоку t після блоку s ; $\hat{\Phi}_s$ - фазовий зсув, зумовлений блоком s ; w_s - ймовірність появи блоку s ; *conj.* - комплексно спряжена величина зсуву.

На основі цього методу була створена програма, яка дозволяє розрахувати інтенсивність дифузного розсіювання, зумовленого одновимірним розвпорядкуванням кристалу довільної симетрії. Вихідними даними, необхідними для розрахунків є:

- статистичні параметри, які характеризують кристал з ДП: ймовірність появи ДП, їх тип та найбільш ймовірну віддаль між ними. Ці величини визначають елементи і порядок матриці \hat{P} перехідних ймовірностей від одного атомного шару (блоку) до іншого, на основі якої проводиться розрахунок ймовірності існування певних конфігурацій w_s пакування атомних шарів (блоків) в кристалі.

- координати і атомні фактори розсіювання кожного атому у всіх типах шарів (блоків), що необхідно для розрахунку форм-фактора шарів (блоків).

Експериментально розподіл інтенсивності в просторі оберненої ґратки визначали, використовуючи рентгенівську дифрактометрію монокристалів (метод екваторіальної зйомки).

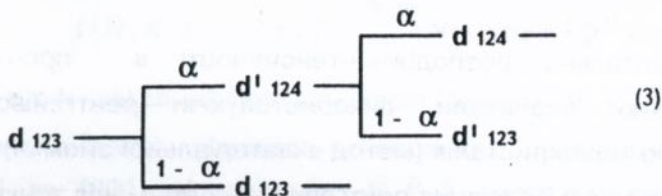
Для вимірювання розсіювання рентгенівських променів тонкими плівками з метою кількісного визначення параметрів, що характеризують ансамбль двійникових границь, використовувався метод дифрактометрії монокристалів із застосуванням рентгенооптичної схеми ковзаючого променя (метод розроблено разом з В.С. Скородзієвським).

Характеристики ансамблю планарних дефектів визначали шляхом порівняння вимірюного експериментально і розрахованого розподілів інтенсивності дифузного розсіювання.

В третій главі приведені результати розрахунків розподілу інтенсивності дифузного розсіювання рентгенівських променів, обумовленого наявністю ДП в металоксидних сполуках типу $AB_2Cu_3O_{7-x}$. В роботі розглянуті моделі одновимірно розвпорядкованої структури 123-кристалів з додатковими одиночними та подвійними атомними шарами CuO , коли між ними відсутня "взаємодія" (хаотичне розташування ДП по об'єму кристала) і існує "взаємодія" (скорельоване розташування ДП). Вважалось, що:

- атомні фактори розсіювання не залежать від кута розсіювання;
- поява ДП приводить до зміни міжплощинних відстаней лише в напрямку [001] на відстані не далі найближчих атомних шарів типу А (блочна модель будови кристала);
- існує лише парна "взаємодія" між найближчими ДП.

123-кристал з хаотично розташованими додатковими шарами CuO можна представити у вигляді схеми:



де α - ймовірність заповнення вузла підґратки ДП, що спричиняє появу фрагмента d_{124} структури 124; d_{123} - фрагмент структури 123, який складається з наступних атомних шарів: Y - CuO₂ - BaO - CuO - BaO - CuO₂; фрагмент d_{124} складається з наступних атомних шарів: Y - CuO₂ - BaO - CuO - CuO - BaO - CuO₂; d'_{123} і d'_{124} - фрагменти, еквівалентні попереднім, але зсунуті на вектор $b/2$ відносно них.

Із схеми (3) випливає, що при $\alpha = 0$ чергування атомних шарів відповідає 123-кристалу, а при $\alpha = 1$ (повне заповнення підґратки ДП) - кристалу 248. При проміжних значеннях α виникає одновимірно розвпорядкований стан кристала.

В загальному випадку розподіл інтенсивності в просторі оберненої ґратки залежить від (i) хімічного складу кристала, (ii) відстаней між атомними шарами у фрагментах d_{123} і d_{124} (рис. 1а, 1б), (iii) товщини цих фрагментів і (iv) концентрації ДП (ступеня заповнення вузлів підґратки ДП). Для з'ясування факторів, які суттєво впливають на розсіяння рентгенівських променів в одновимірно розвпорядкованому кристалі, та характеру цього впливу, досліджували зміни розподілу розсіяної інтенсивності в залежності від перерахованих вище факторів, залишаючи незмінними інші параметри.

Виявилось, що зміни відстаней між атомними шарами у фрагментах не впливають на положення і профіль піків інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання.

Залишаючи співвідношення $M = c_{248}/c_{123}$ розмірів елементарних комірок надґратки ДП (c_{248}) і вихідної структури

(с₁₂₃) постійним, досліджували вплив концентрації ДП на дифракційну картину. Розподіл інтенсивності вздовж стержня 00L оберненої ґратки показаний на рис. 2.

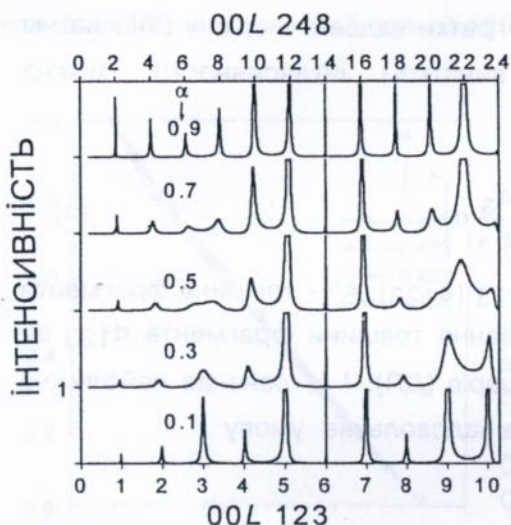


Рис. 2. Розподіли інтенсивності для випадку 123-кристала з хаотичними ДП в залежності від α ($M = 0,429$). На осі L відмічені положення вузлів оберненої ґратки 123-кристала - знизу, 248-кристала - зверху.

При збільшенні концентрації ДП розподіл інтенсивності змінюється вздовж всіх стержнів оберненої ґратки. Аналіз цих змін дифракційної картини в залежності від концентрації ДП показав, що максимуми інтенсивності, розташовані поблизу вузлів оберненої ґратки на стержні 00L з $L = \pm (6m+1)$, $L = \pm (6m+2)$ і $L = \pm (6m+3)$, де $m = 0, 1, 2, \dots$, зміщуються в бік менших значень L, максимуми з $L = \pm(5m+4)$ і $L = \pm(5m+5)$ - в бік більших значень L, тоді як максимуми з $L = \pm 6m$ практично не змінюють свого положення для $m < 4$ (рис. 2).

Положення і напівширина максимумів інтенсивності, розташованих в місцях співпадання вузлів обернених ґраток 123- і 248-кристала, не змінюються при збільшенні α (наприклад, пік при $L = 6$ для $M = 0,429$). При зміні M взаємне розташування

вузлів обернених ґраток 123- і 248-кристала зміниться також. Це в свою чергу приводить до того, що нечутливими за цими характеристиками до присутності ДП будуть дифракційні піки з іншими значеннями L : $L = 5$ для $M = 0,419$ і $L = 6$ для $M = 0,435$.

Індекси вузлів оберненої ґратки вздовж стержня 00L, на які ДП не впливають (за винятком інтенсивності), можна розрахувати за формулою

$$L = \left\{ \frac{A_3}{A'_3} n \right\}^* , \quad (4)$$

де A_3 - товщина фрагмента d_{123} (c_{123}); A'_3 - товщина фрагмента d_{124} ($c_{123} + \Delta$), де Δ - збільшення товщини фрагмента d_{123} за рахунок додаткових атомних шарів (ДП); $\{ \}^*$ означає найближче ціле число при значенні n , яке задовольняє умову

$$\left| \frac{A_3}{A'_3} n - \left\{ \frac{A_3}{A'_3} n \right\}^* \right| \leq \epsilon. \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (5)$$

При геометричному співпаданні вузлів обернених ґраток $\epsilon = 0$. Приймаючи до уваги, що експериментальні профілі максимумів відрізняються від δ -подібних (скінченний розмір зразка, рентгенооптичне спотворення та інше), пошук співпадаючих вузлів проводили за умови $\epsilon \neq 0$. При цьому значення ϵ визначали, виходячи з напівширини піків від еталонного зразка.

Оскільки на положення піків суттєво впливає не лише значення α , але й співвідношення товщин фрагментів 123- і 248-кристала, для практичних цілей необхідно було визначити умови, за яких вплив останнього фактора може бути значно зменшений. Виявилось, що, якщо при аналізі експериментальних даних

виходити не із абсолютного положення піків, а приймати до уваги їх відносне розташування $R = r_{hkl}/r_{h'k'l'}$ (r_{hkl} і $r_{h'k'l'}$ - дифракційні вектори, які відповідають положенню піків hkl і $h'k'l'$, розташованих на одному стержні оберненої ґратки), то можна одержати однозначну залежність між α і визначеною з експерименту величиною R (при $0,428 \leq M \leq 0,435$) (рис. 3).

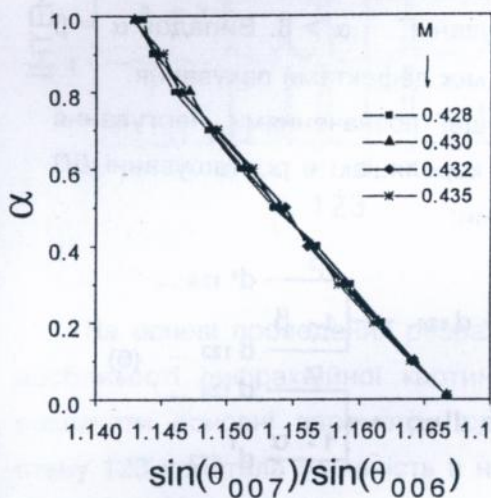


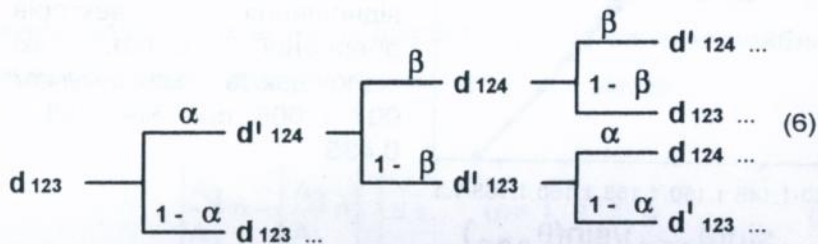
Рис. 3. Співвідношення між концентрацією (α) хаотично розташованих ДП в 123-кристалі і значенням відношення векторів оберненої ґратки, які відповідають максимумам 007 і 006 при $M=0,428 - 0,435$.

Співвідношення R можна легко визначити з експериментальних даних як $R_1 = r_{007}/r_{006} = \sin(\theta_{007}) / \sin(\theta_{006})$, де θ_{007} і θ_{006} - кутові положення піків інтенсивності дифрагованого рентгенівського випромінювання, а тому існує можливість визначати присутність ДП у кристалі і їх концентрацію при невідомих товщинах фрагментів d_{123} і d_{124} . Якщо експериментальне значення $R_{007/006}$ відрізняється від значення $R_{007/006} = 7/6$ (123-кристал без ДП), то, скориставшись рис. 3 можна визначити концентрацію ДП у кристалі з точністю виконання цього співвідношення. Треба зауважити, що

розглянуте співвідношення $R1$ не є єдиним. Така ж закономірність спостерігається і для $R2 = \sin(\theta_{006}) / \sin(\theta_{005})$.

В загальному випадку ДП можуть розташовуватись по об'єму кристала не лише хаотично, але й скорельовано. Позначимо ймовірність того, що ДП з'явиться в найближчій від попереднього ДП позиції через β , а на інших відстанях - через α . Зрозуміло, що у випадку "притягання" дефектів пакування один до одного $\alpha < \beta$, а при "відштовхуванні" $\alpha > \beta$. Випадок $\alpha = \beta$ відповідає відсутності "взаємодії" між дефектами пакування.

Користуючись введеними вище позначеннями, чергування атомних шарів у 123-кристалах з кореляцією в розташуванні ДП можна описати за допомогою схеми:



Із схеми (6) видно, що при $\alpha = 0, \beta = 0$ чергування атомних шарів буде відповідати досконалому 123-кристалу; при $\alpha = 1, \beta = 1$ - 248-кристалу; при $\alpha = 1, \beta = 0$ - 247-кристалу ($A_2B_4Cu_7O_{14}$).

Таким чином, запропонована модель заповнення підґратки ДП в 123-кристалі в граничних випадках відповідає структурним станам, які найчастіше спостерігаються і представляють інтерес з точки зору явища високотемпературної надпровідності.

Аналіз розрахованих розподілів інтенсивності показав, що існують особливості, які дозволяють встановити характер "взаємодії" між ДП (наприклад, якщо максимум 003 (рис. 4) лише уширений, це відповідає відсутності "взаємодії", якщо має дублетну будову - наявності "відштовхування" і якщо триpletну - наявності "притягання").

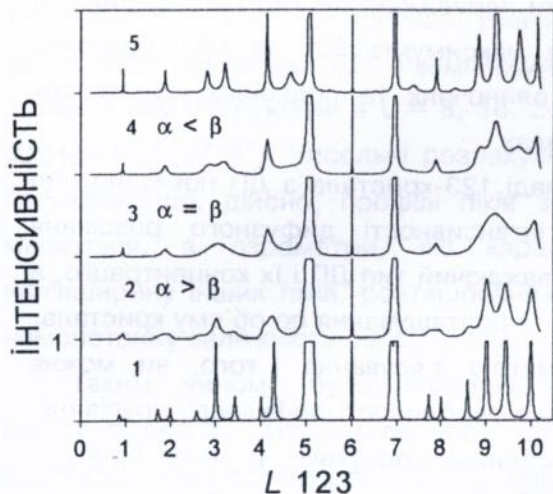


Рис.4. Розподіл інтенсивності вздовж стержня 00L оберненої ґратки в 123-кристалі з взаємодіючими ДП при різних значеннях α і β , але постійній концентрації ($\rho_{\text{ДП}} = 0,4$):

$\alpha = 0.1$, $\beta = 0.85$ - (1);
 0.3, 0.55 - (2); 0.5, 0.4 - (3);
 0.45, 0.33 - (4); 0.6, 0.1 - (5).

На основі проведених розрахунків були виділені характерні особливості дифракційної картини, використовуючи які можна визначати основні параметри одновимірно розвпорядкованого стану 123-кристала (наявність в них ДП і статистичні параметри їх розташування). Так, наявність ДП в кристалі може бути виявлена по немонотонній зміні напівширини дифракційних піків при збільшенні вектора розсіяння $\sin(\theta) / \lambda$. Для визначення характеру розташування ДП в кристалі можна скористатись співвідношенням $R_3 = R_1/R_2 = \sin(\theta_{007}) \cdot \sin(\theta_{005}) / \sin^2(\theta_{006})$. У випадку хаотичного розташування ДП $R_3 = 0,972$. Якщо $R_3 \approx R_3^0$ (R_3^0 - експериментально виміряна величина), розташування ДП в кристалі хаотичне, при $R_3 \neq R_3^0$ - в розташуванні ДП існує кореляція.

Оскільки 123-кристали можуть містити не лише одиночні, але й подвійні додаткові атомні шари CuO , були проведені дослідження впливу типу ДП на розподіл інтенсивності.

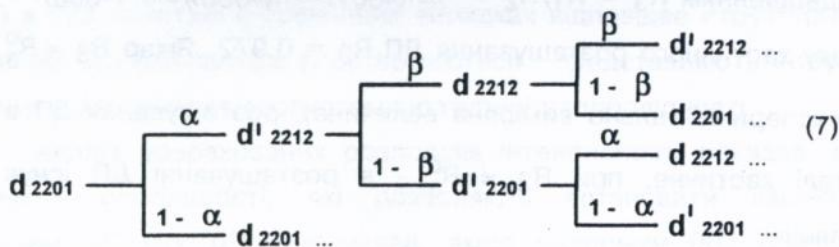
Встановлено, що за особливостями профіля дифракційних максимумів можна визначити переважаючий тип ДП: наприклад, співвідношення напівширин максимумів 003 та 007 дозволяє визначити співвідношення олиночних та подвійних додаткових CuO атомних шарів в кристалах.

Таким чином, на прикладі 123-кристала з ДП показано, що особливості в розподілі інтенсивності дифузного розсіяння дозволяють визначати переважаючий тип ДП і їх концентрацію, а також статистику їх взаємного розташування по об'єму кристала.

Четверта глава. З метою з'ясування того, чи можна розглядати встановлені вище особливості дифузного розсіяння, як властиві всім металоксидним сполукам, в яких присутні додаткові атомні шари (ДП змішаного типу), була вивчена дифракція рентгенівських променів в одновимірно розвпорядкованих кристалах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_0\text{Cu}_1\text{O}_z$ (2201).

На відміну від 123-кристала, ДП (додаткові атомні шари Ca-CuO) в 2201-кристалах можуть з'являтися в двох позиціях (підгратках) елементарної комірки. В роботі розглядалися моделі скорельованого і хаотичного розташування ДП в кристалі.

Модель кристалу була вибрана такою, що у випадку повного заповнення однієї з підграток ДП чергування атомних шарів відповідає структурі 4413; обох - структурі 2212 (7).



За формулами (4) і (5) були визначені індекси максимумів на стержні 00L оберненої ґратки, на положення і напівширину

яких присутність ДП не впливає. Виявилось, що у випадку появи ДП в обох підгратках ДП, незмінними повинні залишатися піки вихідної 2201-структури з $L = 8, 16, \dots$ (при $d_{2201}=12.3302 \text{ \AA}$ і $d_{2212}=15.4127 \text{ \AA}$). Чисельні розрахунки розподілу інтенсивності показали, що, дійсно, профілі піків з такими L (8, 16, ...) не міняються, а параметри, які характеризують положення і напівширину інших піків, розташованих на цьому стержні, мають немонотонну залежність від L .

Таким чином, було показано, що дифузне розсіяння рентгенівського випромінювання, обумовлене ДП в 2201-кристалах, має особливості, характерні встановленим вище для одновимірно розвпорядкованих 123-кристалів. Отже, можна припустити, що ці особливості дифракції рентгенівських променів повинні проявлятися і у випадках кристалів інших металоксидних сполук зі схожим характером одновимірного розвпорядкування і можуть бути використані для експериментального дослідження структурних станів такого роду.

В п'ятій главі представлені експериментальні результати дослідження реальної структури кристалів металоксидних сполук з планарними дефектами.

Приймаючи до уваги той факт, що в деяких випадках металоксидні сполуки крім ДП містять двійникові границі, чисельними методами на основі аналітичних виразів (А.І. Устінов, Л.О. Оліховська) був досліджений вплив концентрації (α) двійникових границь і ступеня орторомбічності (η) кристала на профілі дифракційних максимумів. Виявилось, що у випадку, коли складові орторомбічного дублета розділяються, їх напівширина залежить лише від концентрації двійникових границь і не залежить від ступеня орторомбічності. Якщо дублет не розділяється, концентрацію двійникових границь в кристалі можна

визначити шляхом повнопрофільного аналізу розподілу інтенсивності. При цьому наявність двійникових границь не впливає на дифракційну картину вздовж стержнів типу 00L оберненої ґратки.

В роботі були досліджені зразки, одержані за найбільш поширеними методиками виготовлення ВТНП матеріалів:

а) монокристалні тонкі плівки з 123-структурою, одержані методом ВЧ-магнетронного осадження при різних технологічних режимах на монокристалну підкладку (Е.М. Руденко, О.І. Рубан, ІМФ НАН України);

б) монокристали $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, одержані розчин-розплавним методом (В.М. Пан, В.Ф. Соловйов, ІМФ НАН України);

в) монокристали сполуки $Bi-Sr-Ca-Cu-O$, одержані розчин-розплавним методом (В.Ш. Шехтман, Б.Ж. Наримбетов, ІФТТ РАН, Чорноголовка, Росія).

Проведені дослідження показали, що концентрація ДП в цих матеріалах має широкий діапазон значень. Так, у випадку тонких плівок (а) концентрація ДП має значення $0,05 \pm 0,01$ (піки уширені, незначно зміщені з "ідеальних" положень, причому зміщення носить знаковмінний характер); у випадку монокристала (б) концентрація ДП не більше, ніж $0,01 \pm 0,01$ (максимуми інтенсивності знаходяться практично в положеннях, характерних для 123-структури і не мають асиметрії профіля); у випадку (в) - величина зміщення деяких піків досягає великих значень (рис. 5), що свідчить про високу концентрацію ДП.

В рамках моделі (7) з параметрами $\alpha = 0,99$ і $\beta = 0,55$ було одержане задовільне співпадання положень максимумів інтенсивності на розрахованих і експериментальних дифракційних картинах.

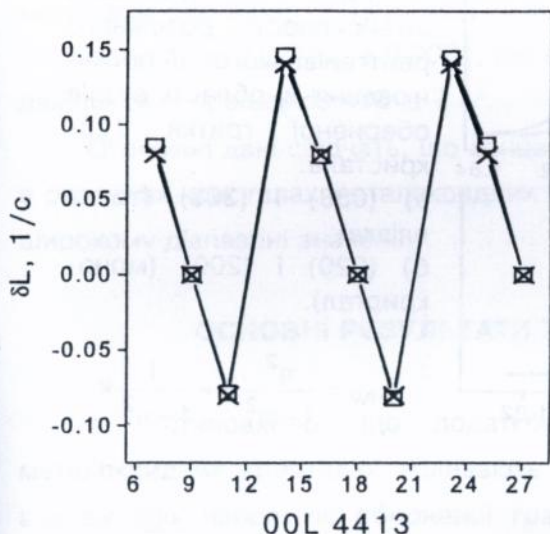
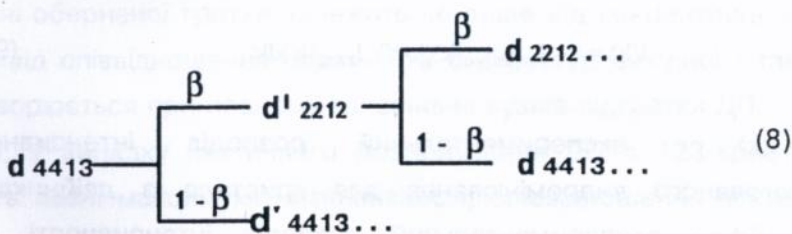


Рис.5. Розраховані (x) і експериментальні (□) значення зміщення максимумів з положень, властивих "ідеальній" 4413-структурі (параметр $c=27,743 \text{ \AA}$)

Приймаючи до уваги той факт, що значення α близьке до 1, структуру такого кристала можна представити як 4413-кристал з хаотичним заповненням властивої йому підгратки ДП додатковими Ca-CuO шарами (8), що приводить до утворення фрагментів структури 2212:



Двійникова структура тонких плівок вивчалась по розподілу інтенсивності вздовж напрямку $[0k8]$ оберненої гратки 123-кристалу в області двійникових вузлів (038) і (308), а монокристалів - вздовж напрямку $[0k0]$ поблизу вузлів (020) і (200) (рис. 6).

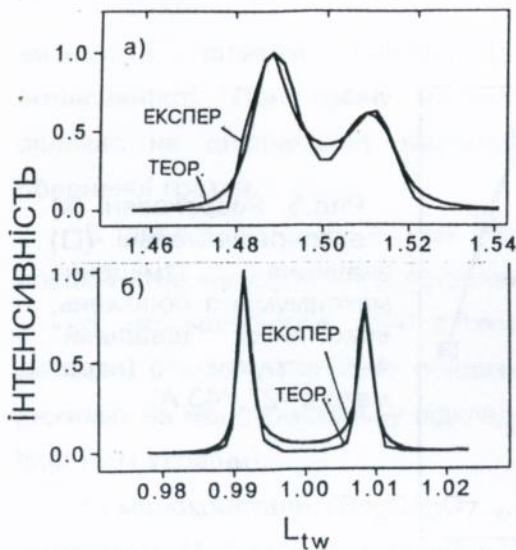


Рис. 6. Розподіл інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання в області вузлів оберненої ґратки 123-кристала:

а) (038) і (308) (тонка плівка);
 б) (020) і (200) (монокристал).

$$L_{tw} = \frac{\eta^2}{1 + \eta^2} h + \frac{1}{1 + \eta^2} k$$

Для тонких плівок (а) орторомбичний дублет розділяється недостатньо, тому концентрація двійникових границь визначалась шляхом повнопрофільного аналізу. Профіль максимумів зумовлений двійниковими границями визначали, розв'язуючи рівняння згортки

$$I(k) = \int I_{\text{twinfree}}(k)(k-k') I_{\text{twin}}(k') dk' \quad (9)$$

де $I(k)$ - експериментальний розподіл інтенсивності дифрагованого випромінювання для кристала з двійниками; $I_{\text{twinfree}}(k)$ - експериментальний розподіл інтенсивності для кристала без двійників. Найкраще співпадання експериментальної та теоретичної кривих (рис. 6а) отримали для значень $\alpha = 0.0352 \pm 0.0001$, з чого випливає, що в тонких плівках середня товщина двійникових прошарків складає $75 \pm 7 \text{ \AA}$.

Для монокристалічного зразка (б) концентрація двійникових границь визначалась з напівширини складових орторомбичного

дублету та методом повнопрофільного аналізу. Отримані обома методами значення концентрації двійникових границь практично співпадають: $\alpha = 0.0063 \pm 0.0001$, що відповідає середній товщині двійникових прошарків $430 \pm 7 \text{ \AA}$.

Отримані дані свідчать, що концентрація планарних дефектів в реальних кристалах металоксидних сполук може змінюватись в широкому діапазоні значень.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що додаткові атомні шари (ДП) в металоксидних кристалах впливають на розподіл інтенсивності вздовж всіх напрямків оберненої ґратки, паралельних c^* . При цьому, для розподілу інтенсивності розсіяння рентгенівських променів характерна немонотонна залежність параметрів максимумів (напівширина та величина зміщення від положень, властивих ідеальній ґратці) від кута розсіяння.

2. Вперше показано, що в кристалах металоксидних сполук положення максимумів інтенсивності дифузного розсіяння на стержні оберненої ґратки залежить не лише від концентрації ДП, але й від співвідношення параметрів c структур вихідної і такої, що утворюється при повному заповненні вузлів підґратки ДП.

3. У випадку хаотичного розташування ДП в 123-кристалі існують певні максимуми інтенсивності, співвідношення векторів оберненої ґратки яких визначається концентрацією ДП і не залежить від зміни міжплощинних відстаней, зумовленої наявністю ДП.

4. Показано, що в розподілах інтенсивності дифузно розсіяного рентгенівського випромінювання для кристалів металоксидних сполук з ДП мають місце особливості, які

дозволяють визначати переважаючий тип ДП та статистику їх взаємного розташування в кристалі.

5. Показано, що напівширина максимумів орторомбічного дублету залежить лише від середньої товщини двійникових прошарків і не залежить від ступеню орторомбічності.

6. Вперше на масивних зразках рентгендифракційними методами визначено характеристики ансамблю планарних дефектів в кристалах деяких металоксидних сполук. Показано що концентрація планарних дефектів в цих матеріалах може змінюватись в широкому діапазоні значень.

Основні результати дисертації викладено в роботах:

1. Рудь Н.Д., Устинов А.И. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах 1-2-3-О с дефектами упаковки // Металлофизика и новейшие технологии. - 1994. - 16, N 6. - С. 58 - 62.

2. Рудь Н.Д., Устинов А.И, Олиховская Л.А. Рассеяние рентгеновских лучей в 123-кристаллах со взаимодействующими дефектами упаковки // Сверхпроводимость: физика, химия. - 1995. - 8, N 16. - С. 316.

3. Rud' N.D. and Ustinov A.I. X-Ray Scattering on Stacking Faults in 123-Crystals Considering Local Changes of Distances between Atomic Layers // J. Appl. Cryst. - 1996. - v. 29. - P. 1-5.

4. Рубан А.И., Руденко Э.М., Рудь Н.Д., Устинов А.И. Двойниковая и блочная структура тонких пленок, исследование методом рентгеноструктурного анализа // Тезисы III Черкасского семинара стран содружества, Сокирне, Украина. - 1995. - С. 121.

АННОТАЦИЯ

Рудь Н. Д. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей одномерно разупорядоченными кристаллами металлооксидных соединений.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела, Ин-т металлофизики НАН Украины, Киев, 1996.

Защищается 4 научные работы, в которых методом численного моделирования исследованы особенности диффузного рассеяния рентгеновских лучей, обусловленного планарными дефектами (дефектами упаковки и границами двойников) в кристаллах металлооксидных сверхпроводников. На этой основе разработаны экспериментальные методы исследования планарных дефектов (тип дефекта, концентрация, статистика расположения в объёме) с помощью рентгеновской дифрактометрии. Экспериментальное исследование реальной структуры кристаллов некоторых металлооксидных соединений (Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O) показало, что концентрация планарных дефектов в таких объектах может изменяться в широком диапазоне значений.

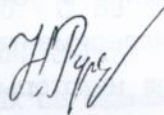
SUMMARY

Rud N. D. X-ray diffuse scattering in one-dimensional disordered crystal of metal oxyc compound.

The thesis for the degree of Candidate (Physics & Mathematics) is presented as manuscript specialized in field of solid state physics - 01.04.07, Institute for Metal Physics (NASU), Kiev, 1996.

This thesis is based on 4 papers in which X- ray diffuse scattering peculiarities caused by planar defects (stacking faults and twin boundaries) in the crystal of metal oxycompound with superconductive properties have been studied by a computer simulation. On this basis the experimental method for study planar defect characteristics (type of defects, density, statistic of stacking faults arrangement in a crystal), using X-ray diffraction technique, have been proposed. The study of the real structure of some metal oxycompound crystals (Y-Ba-Cu-O and Bi-Sr-Ca-CU-O) shown that the density of planar defects can change in a wide range of value.

Ключові слова: дефект пакування, двійникова границя, дифузне розсіяння, металоксидні сполуки.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. P. ...', is written over the page.

16.09.96. Формат 60 x 84 1/16, Об'єм 1,4 друк.арк., Замовл. 11, Тираж 100 прим.

Надруковано в НДІТЕХІМі. 257000, м.Черкаси, бульв. Шевченко, 205

438811

AB 35.773

AB. 35. 773

The basis is based on a...
...perturbed...
...in the...
...properties...
...solution...
...characteristic...
...arrangement...
...method...
...method...
...method...

...method...
...method...
...method...

Handwritten mark