

УДК 539.219.3

©1995

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИГРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КИСЛОРОДА В $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

Н.В. Мосеев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620219, Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 27 февраля 1995 г.)

Методом молекулярной статики в приближении Мотта-Литтлтона для дефектов в ионных кристаллах вычислены энергетические барьеры миграции ионов кислорода как внутри плоскостей металл-кислород, так и между ними. Рассмотрены вакансионный и межузельный механизмы диффузии. Наименьший внутриплоскостной барьер получен для миграции вакансии в слое Cu-O. Обсуждаются возможные атомные механизмы диффузии кислорода в этом висмутовом соединении.

Сверхпроводящие свойства $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ зависят от содержания кислорода [1]. Поэтому представляется важным изучение типов и механизмов диффузии дефектов в кислородной подрешетке. Экспериментальные исследования диффузии кислорода в этом сверхпроводнике показали следующее. В работе [2] измеряли диффузию ^{18}O в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ с псевдотетрагональной структурой, близкой к структуре типа 2212. Результаты измерений показали, что диффузия является сильно анизотропной: коэффициент диффузии в плоскости ab оказался на несколько порядков больше, чем коэффициент диффузии в направлении оси c ($D_{ab}/D_c \geq 10^{16}$). Такое сильное отличие диффузионных свойств кислорода в различных пространственных направлениях авторы объяснили разными микроскопическими механизмами миграции в направлении оси c и в плоскости ab . Они предположили, что в первом случае диффузия происходит по вакансионному механизму, а во втором — посредством межузельных ионов в плоскостях Bi_2O_2 . В рамках этого предположения авторы объяснили и отличие энергетических барьеров миграции в направлении оси c и в плоскости ab ($E_m^c = 2.20 \text{ eV} > E_m^{ab} = 0.93 \text{ eV}$). Величина E_m^c включает энергию образования вакансии, а величина E_m^{ab} содержит только энергию движения межузельного иона, не включая энергию его образования. Следует заметить, что существование межузельных ионов кислорода между плоскостями Bi-O было показано как экспериментально [3], так и теоретически [4].

В [5] исследовали диффузию ^{18}O в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (структура 2212). Авторы получили значения диффузионных параметров, близкие к определенным в [2]. Минимальный энергетический барьер миграции по результатам этой работы составил величину $\simeq 0.85\text{eV}$. Было сделано предположение о том, что наиболее быстрая диффузия происходит в базисных плоскостях Bi_2O_2 за счет существующих в них структурных вакансий.

Из приведенного краткого обзора ясно, что микроскопический механизм диффузии кислорода в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ является дискуссионным и требует дополнительного изучения. Цель настоящей работы состояла в теоретическом исследовании атомного механизма миграции кислорода в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

1. Параметры модели

Расчеты проводили по компьютерной программе MOLSTAT [6], в которой реализован метод молекулярной статистики с использованием приближения Мотта-Литтлтона для дефектов в ионных кристаллах [7]. Методика расчетов подробно описана в [4]. Использовали те же ион-ионные потенциалы, что и при расчетах свойств точечных дефектов в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [4]. Эти потенциалы удовлетворительно воспроизводили кристаллическую структуру [4] и фоновые свойства [8] $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Модельный кристаллит сферической формы имел следующие параметры область I содержала ≥ 200 ионов, область II состояла из $\simeq 1400$ ионов. Характерной особенностью программы MOLSTAT является процедура автоматического поиска седловой точки при миграции дефекта между равновесными позициями [6]. Энергетический барьер миграции определяется по следующему выражению:

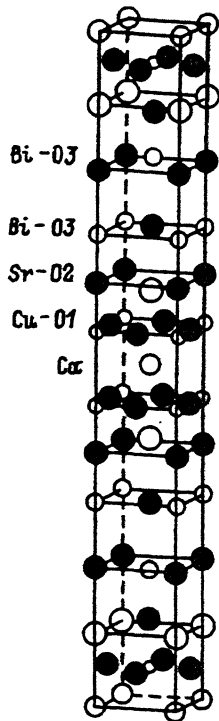
$$E_m = E_s - E_D,$$

где E_s — энергия дефекта в седловой точке, E_D — энергия дефекта в позиции равновесия.

2. Результаты расчетов и обсуждение

На рисунке изображена элементарная ячейка $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, определенная экспериментально в [3]. Черным цветом показаны ионы кислорода. Из рисунка видно, что существуют три типа неэквивалентных плоскостей металл-кислород: Cu-O1, Sr-O2, Bi-O3. Ионы кислорода могут совершать перескоки как в этих плоскостях, так и между ближайшими плоскостями: Cu-O1 \rightleftharpoons Sr-O2, Sr-O2 \rightleftharpoons Bi-O3, Bi-O3 \rightleftharpoons Bi-O3 (по вакансионному и межузельному механизмам), поскольку расстояния между ближайшими ионами кислорода внутри плоскостей сравнимы с расстояниями между ионами кислорода в различных плоскостях.

Мы вычислили энергетические барьеры миграции ионов кислорода при перескоках по вакансионному механизму внутри и между указанными выше плоскостями. Величины барьеров и координаты седловых точек в единицах постоянной решетки a приведены в таблице. Путь миграции $a) \text{O3} \rightarrow \text{O3}$ означает перескок иона O3 внутри плоскости Bi-O3,



Элементарная ячейка $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [3].

а путь миграции б) $\text{O3} \rightarrow \text{O3}$ — между плоскостями Bi-O3 . Из таблицы видно, что внутри плоскостей металл-кислород наименьший энергетический барьер миграции вакансии кислорода существует в плоскости Cu-O1 ($E_m(\text{O1} \rightarrow \text{O1}) \simeq 0.9 \text{ eV}$). Эта величина близка к экспериментально определенной в [2] энергии активации диффузии кислорода в плоскости ab ($\simeq 0.93 \text{ eV}$). Для межплоскостных перескоков наименьшим оказался барьер для миграции вакансии из плоскости Sr-O2 в плоскость Cu-O1 ($E_m(\text{O2} \rightarrow \text{O1}) \simeq 0.6 \text{ eV}$). Остальные межплоскостные барьеры имели гораздо большую величину, чем барьер в плоскости Cu-O1 .

Энергии миграции ионов кислорода в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

Путь миграции	Энергетический барьер E_m , eV	Координаты седловой точки (a)		
$\text{O1} \rightarrow \text{O1}$	0.9	0.26	0.26	0.44
$\text{O2} \rightarrow \text{O2}$	2.0	-0.20	0.50	1.19
а) $\text{O3} \rightarrow \text{O3}$	5.4	0.50	0.00	1.90
б) $\text{O3} \rightarrow \text{O3}$	3.5	0.25	0.25	2.00
$\text{O2} \rightarrow \text{O1}$	0.6	0.10	0.50	0.61
$\text{O1} \rightarrow \text{O2}$	11.0	0.10	0.50	0.61
$\text{O3} \rightarrow \text{O2}$	1.7	0.32	0.33	1.23
$\text{O2} \rightarrow \text{O3}$	15.3	0.32	0.33	1.23
$\text{O4} \rightarrow \text{O4}$	4.5	0.25	0.25	2.00
$\text{O5} \rightarrow \text{O5}$	4.8	0.50	0.00	0.00

Кроме того, были вычислены энергетические барьеры миграции межузельных ионов кислорода. Результаты расчетов приведены также в таблице. Путь миграции $O4 \rightarrow O4$ означает перескок межузельного иона $O4$, расположенного между плоскостями $Vi-O3$, из позиции $[0.5 \ 0.0 \ 2.0]$ в позицию $[0.0 \ 0.5 \ 2.0]$, т.е. в плоскости ab . Путь миграции $O5 \rightarrow O5$ подразумевает перескок межузельного иона $O5$, находящегося между плоскостями $Cu-O1$, из позиции $[0.5 \ 0.5 \ 0.0]$ в позицию $[0.5 \ -0.5 \ 0.0]$, т.е. вдоль оси b . Координаты позиций даны в единицах постоянной решетки a . Из таблицы видно, что энергетические барьеры миграции межузельных ионов значительно превышают барьер миграции вакансий в плоскости $Cu-O1$: $E_m(O5 \rightarrow O5) \simeq 4.8 \text{ eV} > E_m(O4 \rightarrow O4) \simeq 4.5 \text{ eV} > E_m(O1 \rightarrow O1) \simeq 0.9 \text{ eV}$.

Таким образом, проведенные нами расчеты показали, что в $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ диффузия кислорода в плоскости ab с энергетической точки зрения наиболее вероятна в плоскости $Cu-O1$ и происходит по вакансионному механизму. Другими словами, атомный механизм наиболее быстрой диффузии кислорода в $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ оказался аналогичным предложенному нами механизму для $YBa_2Cu_3O_7$ и La_2CuO_4 [9]. Этот результат не согласуется с выводами авторов работы [2] о том, что в $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ наиболее быстрая диффузия кислорода происходит в двойном слое $Vi-O3$ по межузельному механизму. Однако необходимо отметить следующее. Расчеты барьеров миграции были проведены нами для идеального двойного слоя $Vi-O3$. Но экспериментально установлено, что слои $Vi-O3$ в висмутовых соединениях имеют модулированную структуру с изменением расстояний между ионами Vi и $O3$ [10], могут содержать вакансии Vi [11], т.е. их структура не является идеальной. Поэтому для окончательного решения проблемы атомного механизма диффузии кислорода необходимы расчеты барьеров миграции кислорода в висмутовых слоях с учетом их реальной структуры.

В заключение автор выражает благодарность В.Б.Выходцу и А.Я.Фишману за плодотворные дискуссии и обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Niu H., Fukushima N., Ando K. Jap. J. Appl. Phys. **27**, 11442 (1988).
- [2] Runde M., Routbort J.L., Rothman S.J., Goretta K.C., Mundy J.N., Xu X., Baker J.E. Phys. Rev. **B45**, 7375 (1992).
- [3] Tarascon J.M., Le Page J., Barboux P., Bagley B.G., Greene L.H., McKinnon W.R., Hull G.W., Giroud M., Hwang D.M. Phys. Rev. **B37**, 9382 (1988).
- [4] Мосеев Н.В. ФТТ. В печати (1994).
- [5] Выходец В.Б., Куренных Т.Е., Фотиев А.А., Фишман А.Я. ДАН. Сер. физ. химия **328**, 2, 190 (1993).
- [6] Gavartin J.L., Catlow C.R.A., Shluger A.L., Varaksin A.N., Kolmogorov Yu.N. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **1**, 29 (1992).
- [7] Mott N.F., Littleton M.J. Trans. Faraday Soc. **34**, 485 (1938).
- [8] Prade J., Kulkarni A.D., de Wette F.W., Schröder U., Kress W. Phys. Rev. **B39**, 2771 (1989).
- [9] Мосеев Н.В. В сб.: Роль сил межатомного взаимодействия при структурных переходах (моделирование на ЭВМ). Ижевск (1994). С. 34-35.
- [10] Imai K., Nakai I., Kawashima T. Jap. J. Appl. Phys. **27**, L1661 (1988).
- [11] Horiuchi S., Maeda H., Tanaka Y., Matsui Y. Jap. J. Appl. Phys. **27**, L1172 (1988).