

ТИПЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В НЕЛЕГИРОВАННЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОМ МОНОКРИСТАЛЛАХ Bi2201

*В. П. Мартовицкий**

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 февраля 2006 г.

Проведено сравнительное рентгенодифракционное исследование совершенных по средней структуре нелегированных и легированных лантаном монокристаллов Bi2201. В нелегированных монокристаллах Bi2201 наблюдаются очень узкие сателлитные рефлексы, полуширина которых в 5–6 раз меньше, чем в монокристаллах Bi2212, полученных тем же самым методом. Это свидетельствует о трехмерном упорядочении дефектов в них. В недодопированных монокристаллах Bi2201 с $T_c = 8\text{--}10$ К, легированных лантаном, наблюдаются очень широкие сателлитные рефлексы с заметным раздвоением их на две системы пиков, разориентированных друг относительно друга. Определены компоненты модуляционных векторов для двух модуляций: $\mathbf{q}_1 = 0.237\mathbf{b}^* + 0.277\mathbf{c}^*$ и $\mathbf{q}_2 = 0.238\mathbf{b}^* + 0.037\mathbf{c}^*$. Совершенные по средней структуре монокристаллы с равномерным средним распределением легирующего лантана состоят из чередующихся вдоль оси c пластинок толщиной 70–80 Å каждая с двумя различными типами модулированных сверхрешеток. Менее совершенные по средней структуре кристаллы также состоят из чередующихся пластинок, но с различной концентрацией лантана. Пониженные значения T_c в нелегированных монокристаллах Bi2201 (9.5 К) коррелируют с трехмерным упорядочением дефектов в них, тогда как повышение T_c до 33 К при легировании лантаном может быть связано с тонкопластинчатым строением этих кристаллов и с частичным замещением позиций висмута лантаном.

PACS: 74.72.Hs, 74.62.Dh, 61.10.Nz

1. ВВЕДЕНИЕ

Структурные дефекты того или иного типа непременно присутствуют в материалах высокотемпературных сверхпроводников. Они являются необходимым условием для появления носителей на слоях CuO_2 , и от их типа, количества и распределения существенно зависят как нормальные, так и сверхпроводящие свойства ВТСП-материалов. Универсальная зависимость T_c от концентрации носителей [1], имеющая колоколообразную форму при катионных замещениях, одновременно в неявном виде несет информацию и о влиянии различных дефектных позиций на максимальное значение $T_{c\text{max}}$. В купратах с одним слоем Cu-O_2 в ячейке $T_{c\text{max}}$ не превышает 40 К, если индуцирующий дырку дефект расположен в слое, непосредственно примыкающем

к слою, содержащему медь. Если же дефект расположен в слое через один от содержащего медь, то значения $T_{c\text{max}}$ существенно выше (93 К для монокристаллов TlBaCuO [2] и 98 К для монокристаллов PbBaCuO [3]). Очевидно, что чем меньше взаимодействие между дефектом и индуцируемой им дыркой, тем более высокие значения T_c могут быть достигнуты. Но даже при расположении дефекта в примыкающем к содержащему медь слою значение $T_{c\text{max}}$ в совершенных нелегированных монокристаллах Bi2201 (9.5 К) в несколько раз ниже, чем в легированных лантаном монокристаллах с той же самой структурой ($T_{c\text{max}} = 33$ К). Важно также подчеркнуть, что такие низкие значения $T_{c\text{max}}$ наблюдаются только в монокристаллах, тогда как для поликристаллических образцов с теми же самыми составом и структурой $T_c = 22$ К [4]. Следовательно, в нелегированных монокристаллах Bi2201 должна существовать какая-то особенность реальной структуры, при-

*E-mail: martov@okb.lpi.troitsk.ru

водящая к понижению в них значений T_c .

Авторы работы [5] связали плавное понижение T_c в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{Ln}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ (BSLCO) в ряду $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Bi}$ с увеличением разницы в ионных радиусах стронция и замещающего его элемента, т. е. с возрастанием локальной неоднородности в позиции стронция. Однако они использовали устаревшие значения ионных радиусов из работы 1952 года. Согласно общепринятым значениям ионных радиусов из работы Шэннона 1976 года [6], сравнивать значения ионных радиусов можно только для одного и того же координационного числа (к. ч.). Например, для к. ч. = $8r(\text{La}^{3+}) = 1.30 \text{ \AA}$, $r(\text{Bi}^{3+}) = 1.31 \text{ \AA}$. Поэтому в следующей работе на эту же тему [7] авторы исключили из рассмотрения нелегированные монокристаллы $\text{Bi}2201$, поскольку значение ионного радиуса висмута по Шэннону выпадает из предложенной авторами закономерности. По нашему мнению, причины понижения $T_{c \text{ max}}$ в системах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_y\text{Nd}_{x-y}\text{CuO}_4$ (LSCO) и BSLCO могут быть различными. Система LSCO легко разбивается на страйпы, размеры, структура и ориентация которых (равно как и сверхпроводящие свойства) существенно зависят от легирующей примеси. А в кристаллах $\text{Bi}2201$ и BSLCO наблюдается модулированная сверхструктура без разбиения на страйпы в ab -плоскости. Зато в них дефекты могут располагаться в двух различных слоях по отношению к содержащему медь слою: в непосредственно примыкающем слое Sr-O и в более удаленном слое Bi-O , что в принципе невозможно в системе LSCO в силу простоты ее структуры. По нашему мнению, слабое место попытки связать понижение T_c с возрастанием локальной неоднородности в монокристаллах BSLCO [5, 7] связано с допущением, что легирующие примеси входят в решетку исключительно в позиции стронция. Точно так же долгое время считалось, что замещающий свинец входит только в позиции висмута, тогда как детальные структурные исследования монокристаллов $\text{Bi}2201$, легированных Pb, показали примерно равное распределение свинца между позициями висмута и стронция [8].

В структурах ВТСП-соединений висмута наблюдается модулированная сверхрешетка из-за периодического вставления в двойные слои Bi-O вдоль оси b дополнительного кислорода [9, 10]. На рентгенограммах таких кристаллов помимо рефлексов от усредненных позиций атомов наблюдаются также сателлитные рефлексы из-за смещений атомов со своих средних позиций. В низкотемпературной фазе $\text{Bi}2201$ величина смещений настолько велика (до 0.4 \AA для атомов Bi и O в слое BiO при сред-

нем расстоянии между ними 2.1 \AA [11]), что интенсивность сателлитных рефлексов всего на 10–20 % ниже интенсивности основных рефлексов. В отличие от фаз $\text{Bi}2212$ и $\text{Bi}2223$ с ромбической сверхрешеткой, в низкотемпературной фазе $\text{Bi}2201$ наблюдается моноклинная сверхрешетка [11, 12] из-за сдвига вдоль оси b одного слоя BiO относительно другого и упорядочения вдоль оси c дефектов замещения позиций стронция атомами висмута [13]. Нами обнаружена линейная зависимость между углом моноклинной сверхрешетки и T_c [14], которая за 8 лет исследований ни разу не отклонялась более чем на 10 %. Это подтверждает связь между параметрами модулированной сверхрешетки и сверхпроводимостью, хотя ранее авторы работы [15] пришли к выводу об отсутствии такой связи. Этот вывод был сделан при изучении монокристаллов $\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{CuO}_6$ с двойным легированием, в которых подавление модуляции сопровождалось повышением T_c до 27 К [15]. По нашему мнению, двойное легирование в таких больших концентрациях не может не приводить к локальным неоднородностям состава. В настоящее время воспроизводимые результаты в системе Bi-Sr-Cu-O получаются только на совершенных нелегированных или легированных лантаном монокристаллах $\text{Bi}2201$, в которых всегда присутствует модулированная сверхрешетка. Из-за малой длины когерентности в ВТСП-материалах ($\xi < 30 \text{ \AA}$) сверхпроводящие свойства должны коррелировать в них не с параметрами усредненной структуры, а с особенностями локальной структуры, как это было показано в кристаллах LSCO [16]. Поэтому в кристаллах с модулированной сверхрешеткой, параметры которой гораздо точнее отражают локальную координацию меди, чем параметры усредненной структуры, изучение сателлитных рефлексов от сверхрешетки может дать дополнительную информацию о структурных особенностях таких кристаллов.

Результаты настоящей работы позволяют предположить, что понижение T_c в нелегированных монокристаллах $\text{Bi}2201$ связано с трехмерным упорядочением дефектов в них, тогда как более высокие значения T_c в кристаллах BSLCO, наоборот, связаны с разбиением кристалла на тончайшие пластинки и возможным разупорядочением замещающих атомов лантана между позициями стронция и висмута.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 на $K\alpha$ -излучении Cu с гра-

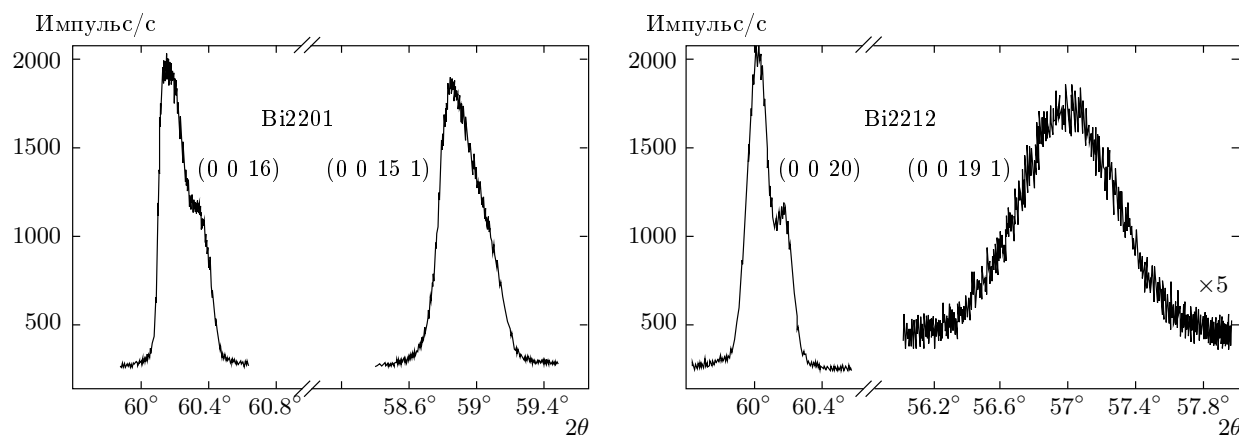


Рис. 1. Профили рефлексов в режимах $\theta - 2\theta$ -сканирования для средней решетки и модулированной сверхрешетки монокристаллов Bi2201 и Bi2212, полученных одним и тем же методом свободного роста в кавернах раствора-расплава KCl

фитовым монохроматором путем записи на отражение профилей основных и сателлитных рефлексов в режимах $(\theta \pm \Delta) - 2\theta$ сканирования, а также кривых качания (θ -сканирование) этих рефлексов с узкой щелью на неподвижном счетчике импульсов. Исследовались кристаллы Bi2201 и Bi2212, полученные свободным ростом в кавернах раствора-расплава KCl [14, 17], а также кристаллы BSLCO, выращенные из собственного флюса [18]. Для кристаллов Bi2201 и BSLCO использовались рефлексы (0016) средней структуры и сателлитные рефлексы (00151), (0017 $\bar{1}$), а для используемых в качестве сравнения кристаллов Bi2212 рефлексы (0020) и (00191), расположенные в том же самом угловом интервале, что и рефлексы низкотемпературной фазы. Рефлексы средней структуры приведены в обычном трехиндексном обозначении, тогда как сателлитные рефлексы — в принятом в литературе четырехиндексном обозначении, в котором последний индекс описывает компоненту вектора модулированной сверхрешетки. Из кристаллов BSLCO под микроскопом тщательно выкалывались наиболее совершенные области размерами до $0.6 \times 0.4 \times (0.003-0.004)$ мм³ без заметных поверхностных дефектов. В каждой из трех исследованных серий кристаллов BSLCO встречаются как изометричные кристаллы, так и удлиненные вдоль оси, не содержащей компонент модуляционного вектора. После определения параметров решетки средней структуры параметры модулированной сверхрешетки определялись по разработанной ранее методике [17].

3. ЭКСПЕРИМЕНТ

На рис. 1 приведены профили рефлексов (основных и сателлитных), записанных в режиме $\theta - 2\theta$ -сканирования, для монокристаллов Bi2201 и Bi2212, полученных одним и тем же методом свободного роста в кавернах раствора-расплава KCl. Оба типа кристаллов успешно используются для изучения механизма ВТСП [19–22]. Узкие кривые рефлексов (0016) для Bi2201 и (0020) для Bi2212 с наметившимся разделением дуплета $K_{\alpha 1}-K_{\alpha 2}$ говорят о высоком совершенстве средних решеток этих кристаллов. В то же время сателлитный рефлекс (00191) кристалла Bi2212 существенно шире сателлитного рефлекса (00151) кристалла Bi2201. По физическому уширению рефлексов ($\Delta(2\theta)$) можно определить длину L области когерентного рассеяния рентгеновских лучей с длиной волны λ вдоль вектора дифракции согласно формуле Селякова [23]:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta \times \Delta(2\theta)}.$$

Такая оценка для области когерентного рассеяния сверхрешетки в монокристаллах Bi2212 дает значение $L = 90-100$ Å. Если учесть, что параметр основной решетки вдоль оси c составляет 30.7 Å, а вектор дифракции рефлекса (00191) отклоняется от этой оси всего на 3.6°, то можно сделать вывод, что примерно через каждые три периода средней решетки наблюдается сбой в закономерностях сдвигов атомов в этих кристаллах. Возможные варианты таких дефектов рассмотрены в работе [24]. Подчеркнем,

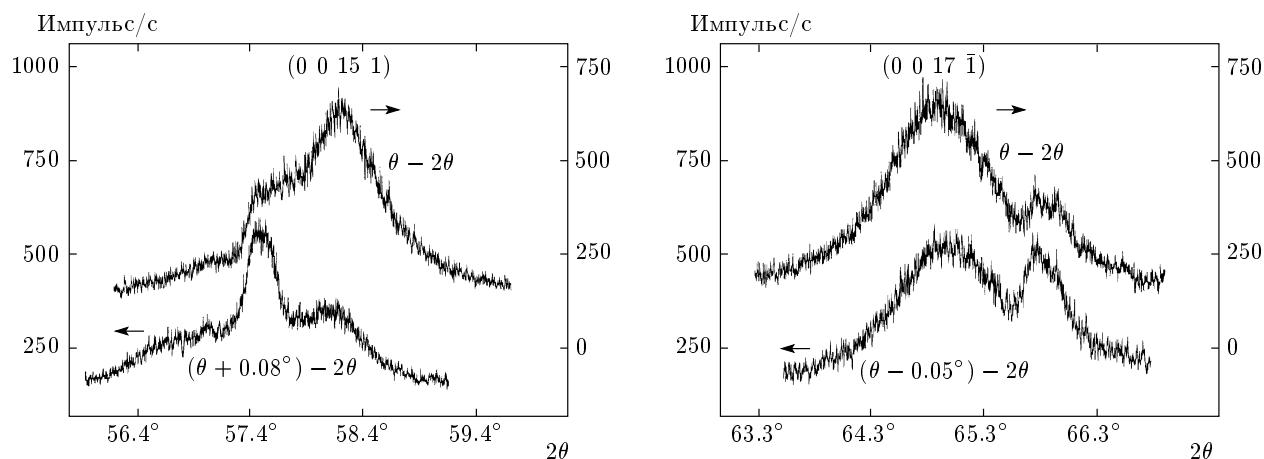


Рис. 2. Уширенные сателлитные рефлексы $(0\ 0\ 15\ 1)$ и $(0\ 0\ 17\ \bar{1})$ монокристалла BSLCO ($x_{La} = 0.7$, $T_c = 8$ К) с двумя пиками, разориентированными друг относительно друга. Знак разориентации и положения пиков меняются на противоположные при переходе от рефлекса $(0\ 0\ 15\ 1)$ к рефлексу $(0\ 0\ 17\ \bar{1})$

что присутствие сбоев в смещениях атомов со своих средних позиций никак не отражается на уширении рефлексов от средней решетки, размеры области когерентного рассеяния вдоль оси c для которой более $1000\ \text{\AA}$ (верхний предел оценки при использовании рентгеновских методов). Такая же оценка этой области по сателлитным рефлексам для кристаллов Bi2201 дает значение $L = 500\text{--}550\ \text{\AA}$. Поскольку период основной решетки фазы Bi2201 вдоль оси c равен $24.6\ \text{\AA}$, это означает, что примерно в 20–25 элементарных ячейках сохраняется совершенная модулированная сверхрешетка. Поскольку компонента модуляционного вектора вдоль оси c связана с упорядочением дефектов замещения Bi/Sr вдоль оси c [13], можно сделать вывод об упорядоченном расположении этих дефектов в монокристаллах Bi2201. Вывод о том, что структурные характеристики монокристаллов Bi2201 и Bi2212 различны с преобладанием трехмерного упорядочения в кристаллах Bi2201, был получен еще в 1993 году при изучении лауэграмм этих кристаллов [25], но без связи с модулированной сверхрешеткой.

На рис. 2 приведены сателлитные рефлексы $(0\ 0\ 15\ 1)$ и $(0\ 0\ 17\ \bar{1})$ кристалла BSLCO с $T_c = 8$ К и концентрацией лантана $x = 0.7$ и с параметрами средней решетки этого кристалла: $a = 5.405\ \text{\AA}$, $b = 5.450\ \text{\AA}$, $c = 24.150\ \text{\AA}$. Эти рефлексы состоят из двух уширенных пиков с небольшой разориентацией между ними по шкале углов θ , хотя рефлексы от усредненной структуры этого кристалла такие же узкие, как и для нелегированных кристаллов Bi2201. Для выявления угловой разориентации

между пиками профили рефлексов прописывались дважды: сначала находилось положение максимальной интенсивности для одного из пиков, а затем — для второго пика с подъюстировкой кристалла на угол $\Delta\theta$, и оба раза прописывался весь угловой диапазон рефлекса в режиме $(\theta \pm \Delta) - 2\theta$ -сканирования. Хорошо видно, что уширенный максимум со стороны больших углов по шкале 2θ на рефлексе $(0\ 0\ 15\ 1)$ разориентирован по сравнению с другим максимумом на меньший угол по шкале θ (-0.08°) относительно направления $[001]$. А на рефлексе $(0\ 0\ 17\ \bar{1})$ этот же уширенный максимум расположен со стороны малых углов и разориентирован на больший угол ($+0.05^\circ$) по сравнению с другим максимумом.

На рис. 3 приведен фрагмент обратной решетки вблизи симметричного рефлекса $(0\ 0\ 16)$, с помощью которой обычно описываются дифракционные явления. Для наглядности масштаб углов, образуемых сателлитными рефлексами с направлением $[001]$, несколько преувеличен. Четыре параметра, извлекаемых из анализа пары сателлитных рефлексов $(0\ 0\ 15\ 1)$ и $(0\ 0\ 17\ \bar{1})$ для каждой сверхрешетки: две длины дифракционных векторов и два угла, образуемых этими векторами с направлением оси c , позволяют рассчитать обе компоненты модуляционного вектора. Для одной сверхрешетки, рефлексы от которой обозначены черными кружками на рис. 3, получено следующее значение компонент модуляционного вектора $\mathbf{q}_1 = 0.237\mathbf{b}^* + 0.277\mathbf{c}^*$, тогда как для другой сверхрешетки эти значения равны $\mathbf{q}_2 = 0.238\mathbf{b}^* + 0.037\mathbf{c}^*$. Первая модулированная сверхрешетка моноклиническая, как и в нелегирован-

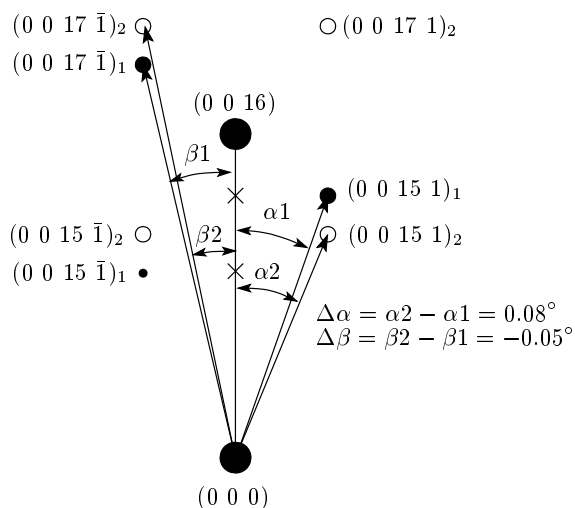


Рис. 3. Фрагмент обратного пространства для дифракционной картины монокристалла BSLCO с положениями пиков для двух модуляционных векторов $\mathbf{q}_1 = 0.237\mathbf{b}^* + 0.277\mathbf{c}^*$ (малые черные кружки) и $\mathbf{q}_2 = 0.238\mathbf{b}^* + 0.037\mathbf{c}^*$ (светлые кружки). Рефлексы для двойника по модуляции $\mathbf{q}_1 = 0.237\mathbf{b}^* - 0.277\mathbf{c}^*$ не показаны

ных монокристаллах Bi2201. Второй модуляционный вектор имеет почти нулевую компоненту вдоль обратной оси c^* , что характерно для модулированной сверхрешетки монокристаллов Bi2212. Отсутствие компоненты модуляционного вектора вдоль оси c^* для второй модуляции приводит на рефлексе (00151) к меньшему углу дифракции и большей величине угла отклонения максимума этого рефлекса от направления оси c^* (рис. 2, вверху). Угловые положения других спутных рефлексов хорошо совпадают с расчетными значениями. Реальная дифракционная картина немного усложнена из-за присутствия двойника по модуляции с вектором $\mathbf{q}_3 = 0.237\mathbf{b}^* - 0.277\mathbf{c}^*$ (на рис. 3 дифракционные рефлексы от двойника не показаны). Поскольку значение компоненты модуляционного вектора вдоль обратной оси \mathbf{b}^* связано с концентрацией межузельного кислорода в слоях BiO [9, 10], примерно равные значения компонент векторов двух модуляций вдоль этой оси означают, что основная причина появления двух модуляций не связана с неравномерным распределением кислорода.

Существование двух модуляций в одном и том же монокристалле с совершенной средней структурой ставит два вопроса: 1) находятся ли эти модуляции в одном и том же фрагменте решетки либо же они пространственно разделены, а также 2) с ка-

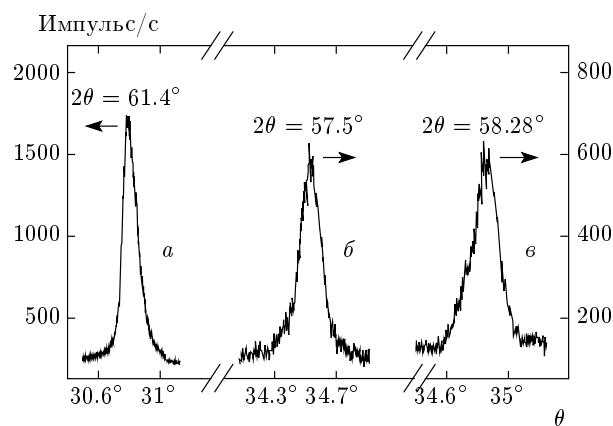


Рис. 4. Кривые качания рефлекса (0016) (а) и спутного рефлекса (00151) монокристалла BSLCO ($x_{La} = 0.7$, $T_c = 8$ К) для первого (б) и второго (в) типов модуляционных решеток

ким типом дефектов может быть связана каждая из модуляций. Ответ на первый вопрос был получен в монокристаллах $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, в которых в зависимости от величины x наблюдается либо одна, либо две модуляции в одном и том же фрагменте структуры [26, 27]. Когда в одной и той же области кристалла присутствуют две модуляции с дифракционными векторами \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 , в дифракционной картине таких кристаллов кроме спутных рефлексов с векторами \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 появляются дополнительные спутные рефлексы, положение которых описывается векторами $(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)$ и $(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)$ [26]. Поскольку в исследованном кристалле компоненты модуляционных векторов вдоль оси \mathbf{b}^* примерно равны, особый интерес представляет поиск рефлексов с модуляционным вектором $(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)$, расположенных вблизи запрещенного рефлекса (0015) средней структуры. Рассчитанные положения максимумов для возможных рефлексов (0015 $\bar{1}$) и (00151) указаны крестиками на рис. 3. Тщательный анализ этой области обратного пространства показал отсутствие таких рефлексов. Следовательно, каждая из наблюдаемых модуляций принадлежит пространственно-разнесенным фрагментам кристалла.

Из двух возможных вариантов — слоистая неоднородность или пространственное разбиение кристалла на блоки — рентгеновские данные указывают на слоистое строение кристалла. На рис. 4 приведены кривая качания основного рефлекса (0016) и две кривые качания спутного рефлекса (00151), полученные при положениях счетчика импульсов в угловых положениях максимумов для двух модуля-

ций. Хорошо видно, что кривые качания сателлитных рефлексов такие же узкие, как и кривая качания средней структуры, и каждая из них состоит из одного-единственного пика. При пространственной неоднородности кристаллы разбиваются на блоки, поэтому на кривых качания таких кристаллов наблюдаются либо несколько отдельных пиков, либо уширенные кривые. На слоистую неоднородность указывают также большие ширины сателлитных рефлексов, записанные в режиме $\theta - 2\theta$ -сканирования (рис. 2). Оценка областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей по этим рефлексам дает значение $L = 70\text{--}80 \text{ \AA}$ для модуляции с моноклинной сверхрешеткой.

Тонкослойное строение кристалла подтверждается при сравнении дифракционных профилей рефлексов, записанных в геометрии на отражение сначала с одной стороны кристалла, а затем — с противоположной стороны. Глубина проникновения K_α -излучения Cu в кристаллы Bi2201 при угле дифракции $28.5^\circ\text{--}30^\circ$ составляет около 6.5 мкм [28]. Если бы один тип модуляции преобладал с одной стороны кристалла, а другой — с противоположной, т. е. кристалл состоял бы из толстых пластин, то соотношение интенсивностей двух модуляционных рефлексов менялось бы на противоположное с разных сторон кристалла. Такой эффект действительно наблюдался нами на нелегированных монокристаллах Bi2201 толщиной $3\text{--}5 \text{ мкм}$ [29]. В исследованных же в настоящей работе кристаллах BSLCO соотношение интенсивностей каждой пары сателлитных рефлексов остается одинаковым.

Еще одним свидетельством независимости модуляций друг от друга является варьирование интенсивностей пиков двух сателлитных рефлексов в различных кристаллах. На рис. 5 приведены профили рефлекса (00151) еще одного кристалла из того же самого ростового процесса, но имеющего удлиненную морфологию в отличие от практически квадратной формы первого кристалла. Хорошо видно почти десятикратное преобладание второго типа модуляции над первым. При этом наблюдается небольшое изменение компонент модуляционных векторов вдоль оси c^* , тогда как компоненты вдоль оси b^* остаются такими же, как и в кристаллах квадратной формы. В других, менее совершенных по средней структуре, кристаллах наблюдались самые различные соотношения интенсивностей рефлексов от двух различных модуляционных сверхрешеток, кроме случая заметного преобладания интенсивности рефлексов от модуляции первого типа.

Второй вопрос касается того, с каким типом

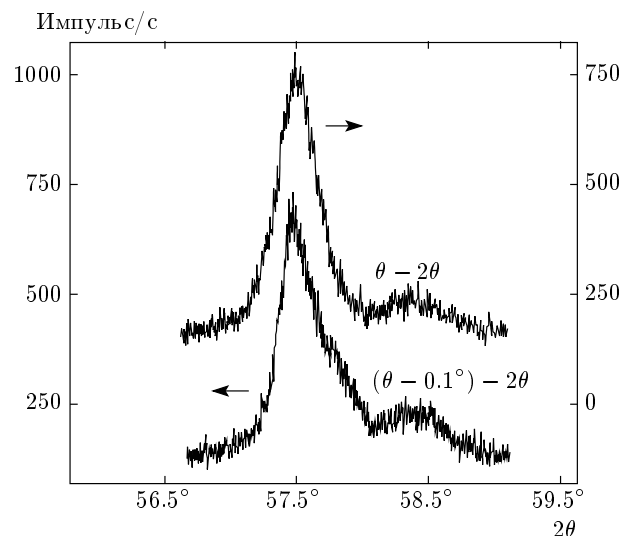


Рис. 5. Профили сателлитного рефлекса (00151) для монокристалла BSLCO ($x_{La} = 0.7$) удлиненной морфологии, в котором наблюдается преобладание второго типа модуляции над первым

дефектов может быть связана каждая из модуляций. Детальные исследования монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, легированных свинцом [8], позволяют сделать определенные предположения. Хотя считается общепринятым, что свинец входит в позицию висмута, авторы работы [8] приводят следующую структурную формулу изученного монокристалла: $(\text{Bi}_{1.82}\text{Pb}_{0.18})(\text{Sr}_{1.84}\text{Pb}_{0.16})\text{CuO}_6$, из которой следует, что свинец распределяется почти равномерно между позициями висмута и стронция. По аналогии можно предположить, что в кристаллах с двумя типами модуляции и лантан может входить не только вместо стронция, но также и вместо висмута. Распределение лантана по двум структурным позициям наиболее вероятно в монокристаллах BSLCO с большим количеством лантана ($x > 0.8$) и с аномально высокими значениями T_c в них (36 К) [30]. Об этом также свидетельствует наличие двойного перехода в кристаллах BSLCO [31]. Правда, сами авторы работы [31] связывают появление двойного перехода в одном и том же монокристалле с неоднородностью по кислороду, но наши данные показывают, что компоненты двух модуляционных векторов вдоль оси b^* , связанные с концентрацией межузельного кислорода, одинаковы.

Кроме совершенных по средней структуре недопированных монокристаллов BSLCO с концентрацией лантана $x = 0.7$ и $T_c = 8\text{--}10 \text{ К}$ нами были исследованы образцы с концентрацией лантана $x = 0.36$

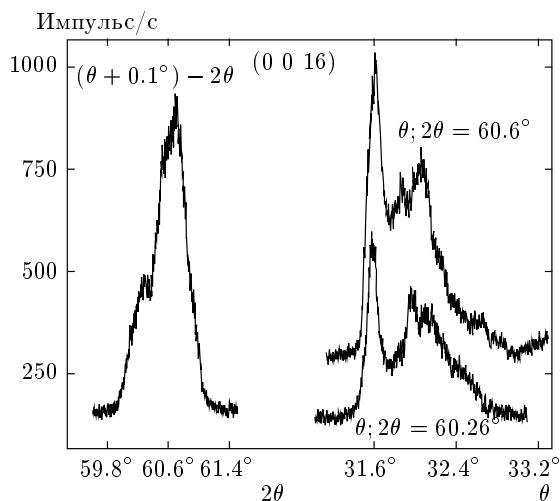


Рис. 6. Профиль рефлекса (0016) в режиме $(\theta + 0.1^\circ) - 2\theta$ -сканирования и кривые качания для двух максимумов этого рефлекса кристалла BSLCO ($x_{La} = 0.36, T_c = 27\text{ K}$)

и $T_c = 27\text{ K}$. На рис. 6 слева приведен профиль рефлекса (0016) в режиме $(\theta + 0.1^\circ) - 2\theta$, на котором отчетливо видны два максимума на углах $2\theta = 60.26^\circ$ и $2\theta = 60.6^\circ$. Это свидетельствует о присутствии в кристалле двух фаз: подчиненной с концентрацией лантана $x = 0.10$ ($c = 24.55\text{ \AA}$) и основной фазы с концентрацией лантана $x = 0.38$ ($c = 24.43\text{ \AA}$). Кривые качания, записанные в положениях счетчика, соответствующих обнаруженным максимумам, приведены на рис. 6 справа. Они состоят из нескольких узких пиков, что свидетельствует о разбиении кристалла на блоки. В каждом из блоков присутствуют обе фазы, поскольку кривые качания подобны, но небольшая разница в интенсивностях отдельных блоков говорит о незначительных колебаниях соотношения двух фаз от блока к блоку. Соотношение интенсивностей двух фаз меняется при записи кривых с обратной стороны кристалла. Все эти факты свидетельствуют о послойном нарастании фаз с различной концентрацией лантана. Таким образом, в исследованных кристаллах BSLCO с совершенной средней структурой наблюдаются прослойки с двумя различными модулированными сверхрешетками, но с одной и той же концентрацией лантана, а в менее совершенных кристаллах появляются прослойки уже с различной концентрацией лантана.

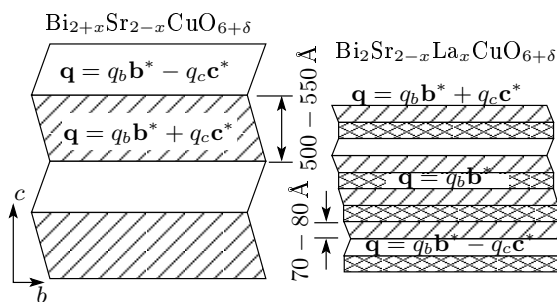


Рис. 7. Слоистое строение кристаллов Bi2201 и BSLCO. Кристаллы Bi2201 состоят из относительно толстых, чередующихся вдоль оси c пластинок с двойниками по модуляции. Кристаллы BSLCO состоят из тонких пластинок трех типов: двойников по модуляции с моноклинной сверхрешеткой и модулированной сверхрешеткой ромбической симметрии. Направление оси c указано перпендикулярно слоям и соответствует псевдотетрагональной симметрии средних позиций атомов в решетке

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе показано, что в нелегированных монокристаллах Bi2201 смещения ионов со своих средних позиций трехмерно упорядочены вдоль оси c на расстояниях $500\text{--}550\text{ \AA}$ (рис. 7). В таких кристаллах наблюдаются только двойники по модуляции с противоположными направлениями смещений вдоль оси b ионов со своих средних позиций и компонентами векторов модуляции $\mathbf{q} = q_b \mathbf{b}^* + q_c \mathbf{c}^*$ и $\mathbf{q} = q_b \mathbf{b}^* - q_c \mathbf{c}^*$. Такое упорядочение, по нашему мнению, является следствием самой методики выращивания кристаллов с медленным охлаждением тиглей со скоростью 1 K/час , при которой образовавшиеся кристаллы неизбежно подвергаются длительному отжигу при температурах всего на несколько десятков градусов ниже температуры их кристаллизации. При упорядоченных смещениях атомов со своих средних позиций дефекты замещения также будут располагаться упорядоченным образом. В настоящее время хорошо известны два факта: 1) максимальное значение $T_{c\text{ max}}$ в купратах с проводимостью p -типа зависит от положения дефекта, приводящего к появлению дырки в слое CuO_2 , что было хорошо систематизировано в работе [5], а также 2) заряд в содержащем медь слое локализован, что было показано многими методами, в том числе и структурными методами диффузного рассеяния рентгеновских лучей [32] и нейтронографии [33]. Опираясь на проведенный в работе [5] анализ, мож-

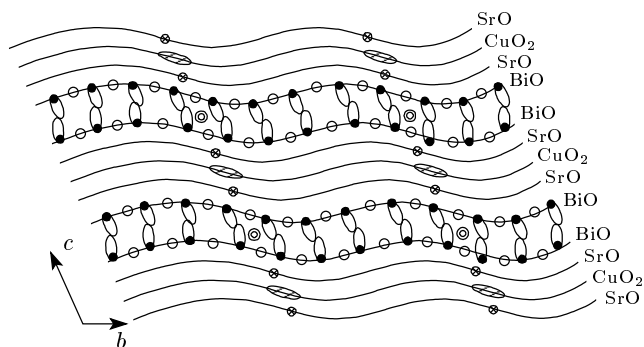


Рис. 8. Появление анионов кислорода (двойные светлые кружки) между слоями Bi–O из-за моноклинного сдвига смещений атомов со своих средних позиций и сближения катионов Bi из соседних слоев, что приводит к возрастанию вероятности замещения позиций Sr в слое SrO непосредственно выше и ниже позиции межузельного кислорода (кружки с крестиками). Трехмерное упорядочение смещений атомов приводит к возрастанию силы взаимодействия между дыркой в слое CuO₂ (заштрихованный эллипс) и двумя дефектами замещения

но констатировать, что в материалах с одним слоем CuO₂ расположение дефекта в непосредственно прилегающем к нему слое не позволяет достигнуть в них критических значений температур выше 40 К. В то же время значение T_c повышается до 45 К в La₂CuO_{4+δ} при введении в него межузельного кислорода, который располагается между двумя слоями лантана, т. е. немного дальше от слоя CuO₂ [34]. Еще существеннее значение T_c повышается при расположении дефекта в слое, расположенном через один от слоя CuO₂, как это наблюдается в монокристаллах Tl₂Va₂CuO_{6+δ} (93 К) [2] и HgBa₂CuO_{4+δ} (98 К) [3]. Таким образом, в ВТСП с одним слоем меди повышение $T_{c\max}$ коррелирует с ослаблением связи между дырками и индуцирующими их дефектами.

Рассмотрим, как трехмерное упорядочение смещений атомов может приводить к понижению T_c в монокристаллах Bi2201. На рис. 8 в схематическом виде показаны особенности структуры Bi_{2+x}Sr_{2-x}CuO_{6+δ} согласно данным работ [12, 35, 36]. Висмут как элемент пятой группы периодической системы Д. И. Менделеева имеет пять валентных электронов, поэтому у катиона Bi³⁺ имеется пара свободных электронов, которая занимает определенное место в пространстве. По этой причине катион Bi³⁺ асимметричен. Структурные исследования показали, что свободные электронные

пары катионов висмута из соседних слоев BiO ориентированы навстречу друг другу, в результате чего среднее расстояние между этими слоями возрастает до 3.2 Å, тогда как между остальными слоями оно равно примерно 2.5 Å [35]. В самом слое BiO расположены две из трех коротких связей катиона Bi³⁺ с расстояниями Bi–O = 2.13 Å. Эти расстояния слишком малы для образования структуры типа La₂CuO₄, поэтому в слое BiO внедряется один избыточный ион кислорода примерно на пять периодов решетки, что приводит к смещениям ионов со своих средних позиций. В структурах Bi2212 и Bi2223 с толстыми пакетами слоев со структурой перовскита сдвиги ионов висмута и кислорода не приводят к одноосным сдвигам вдоль оси *b* ионов перовскитового блока. А вот в фазе Bi2201 с одним слоем меди ионы стронция смещаются со своих средних позиций вслед за ионами висмута, в результате чего вся решетка сдвигов становится моноклинной. Поэтому, несмотря на подобный характер средних решеток фаз в Bi–ВТСП-системе, локальная структура фазы Bi2201 принципиально отличается от локальных структур фаз Bi2212 и Bi2223. Из-за малой длины когерентности в ВТСП-материалах ($\xi < 30$ Å) сверхпроводящие свойства должны коррелировать в них с особенностями локальной структуры, как это было показано в кристаллах LSCO [16].

Моноклинный сдвиг вместе с почти синусоидальными смещениями ионов со своих средних позиций, согласно нейтронографическим данным [12], приводит к сближению ионов висмута из соседних слоев BiO на такие расстояния, что между ними образуются короткие связи с мостиковым кислородом, расположенным между слоями BiO, который обозначен на рис. 8 двойными светлыми кружками. Но у катиона Bi³⁺ всего три коротких связи Bi–O, две из которых насыщены в самом слое BiO. Таким образом, появление мостикового кислорода с заселенностью позиции 0.8 приводит к неизбежному ослаблению связи висмута с кислородом из слоя SrO. В результате позиции стронция, расположенные непосредственно под или над позицией мостикового кислорода (обозначены кружками с крестиками на рис. 8), становятся наиболее вероятными для замещения их катионами с большим зарядом Bi³⁺ или La³⁺. Очевидно, что когда обе позиции замещения, расположенные по обе стороны от содержащего медь слоя, сближаются между собой, локализация дырки (заштрихованные эллипсы на рис. 8) в слое CuO₂ будет максимальной. Наивысшая степень локализации заряда в монокристаллах Bi2201 среди всех извест-

ных систем ВТСП подтверждается не только самыми низкими значениями T_c для этих кристаллов, но и исчезновением сверхпроводимости в недодопированной области при рекордно высокой концентрации дырок $p = 0.11$ [37], тогда как в других системах сверхпроводимость наблюдается вплоть до $p = 0.05$ [1]. Изменением степени локализации дырок может объясняться также и обнаруженная нами линейная зависимость между углом моноклинной сверхрешетки β и T_c [14], согласно которой значение угла $\beta = 127.4^\circ$ для оптимально допированных монокристаллов с $T_c = 9.5$ К понижается до величины угла $\beta = 122.5^\circ$ для кристаллов с $T_c = 0$ К. На самом деле существует линейная зависимость между компонентами модуляционного вектора, которая не нарушается и в несверхпроводящих кристаллах, что позволяет по структурным данным отбирать для исследований необходимые образцы.

При легировании лантаном системы Bi2201 появляется сразу несколько взаимосвязанных факторов, приводящих к повышению значения $T_{c\max}$ в них. Тонкопластинчатое строение кристаллов с толщиной каждой пластины всего 70–80 Å (рис. 7) с совершенной средней структурой и одинаковой концентрацией лантана, но с двумя различными типами сверхрешеток, фактически разрушает трехмерное упорядочение. Кроме того, одна из модулированных сверхрешеток совсем не имеет моноклинного сдвига. Но главная причина, по нашему мнению, связана с частичным замещением катионами лантана позиций висмута. Когда симметричный катион La^{3+} замещает висмут, то, несмотря на равное или даже чуть большее значение его ионного радиуса по сравнению с ионным радиусом Bi^{3+} (для к.ч. $= 6r(\text{La}^{3+}) = 1.172$ Å, $r(\text{Bi}^{3+}) = 1.17$ Å [7]), он буквально «проваливается» в пространство между двумя слоями BiO. Этим объясняется хорошо известный экспериментальный факт, что при замещениях лантаном в системе BSLCO с ростом концентрации лантана не только линейно понижается параметр решетки вдоль оси c [30], но и возрастает компонента модуляционного вектора вдоль оси b (0.184 – $0.194b^*$ в нелегированных монокристаллах до $0.237b^*$ при $x_{\text{La}} = 0.7$). Большшему значению компоненты модуляционного вектора соответствует меньшее расстояние между атомами межузельного кислорода вдоль оси b в прямом пространстве. Следовательно, при легировании лантаном требуется большая концентрация межузельного кислорода, как если бы ионный радиус лантана был бы меньше, чем ионный радиус висмута. Это косвенно подтверждает присутствие лантана в позициях висмута. Именно повышенной

концентрацией лантана в позициях висмута можно объяснить аномально высокие значения T_c в монокристаллах с концентрацией лантана $x = 0.8$ [30].

Разбиение монокристаллов Bi2201, легированных лантаном, на тончайшие пластины либо с одной и той же концентрацией лантана, но с двумя различными типами сверхрешеток, либо с разными концентрациями лантана, позволяет связать повышение T_c в них по сравнению с нелегированными кристаллами не с уровнем локальной неоднородности в позициях стронция, как это было предположено в работах [5, 7], а со структурной неустойчивостью. Поскольку если даже лантан ведет себя в позиции висмута как ион с меньшим ионным радиусом, то вероятность вхождения замещающего катиона лантанида в позицию висмута должна уменьшаться с уменьшением ионного радиуса лантанида. Таким образом, плавное понижение T_c в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{Ln}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ в ряду $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$, на наш взгляд, может быть связано с возрастанием вероятности замещения лантанидом позиций стронция и, соответственно, повышением структурной устойчивости.

Существование кристаллов с различными соотношениями типов модуляции в зависимости от условий получения и уровня легирования позволяет надеяться на возможность выделения сравнительно «чистых» кристаллов с одним типом модуляции. Именно на таких кристаллах можно было бы определить действительные заселенности легирующей примесью структурных позиций стронция и висмута методом прецизионного рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, в настоящей работе при сравнении модулированных сверхрешеток, которые определяют локальную конфигурацию атомов меди в монокристаллах Bi2201 и BSLCO, было показано существование трехмерно упорядоченной сверхрешетки в монокристаллах Bi2201 и разбиение структуры кристаллов BSLCO либо на тончайшие пластины с двумя различными типами модуляций, но с одной и той же концентрацией лантана, либо на пластины с различными концентрациями лантана. По-видимому, упорядочение дефектов сильнее сказывается на значениях T_c , чем локальная неоднородность, вызванная различными значениями ионных радиусов при катионных замещениях.

Автор выражает благодарность А. Крапф (A. Krapf, Berlin Institute of Physics, 12489, Berlin, Germany), вырастившей образцы BSLCO, и А. И. Голлашкину, предоставившему эти образцы для

исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и технологий (контракт 40.012.1.1.1357) и Президиума РАН (проект «Квантовая макрофизика» комплексной программы Президиума РАН на 2005 г.)

ЛИТЕРАТУРА

1. Huanbo Zhang and Hiroshi Sato, Phys. Rev. Lett. **70**, 1697 (1993).
2. J. L. Wagner, O. Chmaissem, J. D. Jorgensen et al., Physica C **277**, 170 (1997).
3. A. Yamamoto, K. Minami, W.-Z. Hu et al., Phys. Rev. B **65**, 104505 (2002).
4. C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel et al., Z. Phys. B **68**, 421 (1987).
5. H. Eisaki, N. Kaneko, D. L. Feng et al., Phys. Rev. B **69**, 064512 (2004).
6. R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
7. F. Fugita, T. Noda, K. M. Kojima et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 097006 (2005).
8. Yoshiaki Ito, Aurel-Mihai Vlaicu, Takeshi Mukoyama et al., Phys. Rev. B **58**, 2851 (1998).
9. Y. Le Page, W. R. McKinnon, J.-M. Tarascon et al., Phys. Rev. B **40**, 6810 (1989).
10. E. A. Hewat, J. J. Capponi, and M. Marezio, Physica C **157**, 502 (1989).
11. Y. Gao, P. Lee, J. Ye, P. Bush et al., Physica C **160**, 431 (1989).
12. A.I. Beskrovnyi, S. Durcok, J. Hejtmanek et al., Physica C **222**, 375 (1994).
13. R. M. Fleming, S. A. Sunshine, L. F. Schneemeyer et al., Physica C **173**, 37 (1991).
14. J. I. Gorina, G. A. Kaljushnaia, V. P. Martovitsky et al., Sol. St. Comm. **108**, 275 (1998).
15. J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, Y. LePage et al., Physica C **172**, 13 (1990).
16. D. Haskel, E. A. Stern, D. G. Hinks et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 439 (1996).
17. V. P. Martovitsky, J. I. Gorina, and G. A. Kaljushnaia, Sol. St. Comm. **96**, 893 (1995).
18. C. Janowitz, U. Seidel, R.-S. T. Unger et al., Письма в ЖЭТФ **80**, 819 (2004).
19. S. I. Vedeneev and D. K. Maude, Phys. Rev. B **70**, 184524 (2004).
20. S. I. Vedeneev, A. Jansen, A. A. Tsvetkov et al., Phys. Rev. B **51**, 16380 (1995).
21. S. I. Vedeneev, A. Jansen, E. Haanappel et al., Phys. Rev. B **60**, 12467 (1999).
22. S. I. Vedeneev, A. Jansen, and P. Wyder, Phys. Rev. B **62**, 5997 (2000).
23. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электроннооптический анализ*, Металлургия, Москва (1970), с. 366.
24. H. Budin, O. Eibl, P. Pongratz et al., Physica C **207**, 208 (1993).
25. Zhou Guien, Shi Lei, Huang Yunlan et al., Physica C **212**, 151 (1993).
26. L. Pierre, J. Schneck, J. C. Toledano et al., Phys. Rev. B **41**, 766 (1990).
27. N. Jakubowicz, D. Grebille, M. Hervieu et al., Phys. Rev. B **63**, 214511 (2001).
28. T. N. Blanton, C. L. Barnes, and M. Levental, Physica C **173**, 152 (1991).
29. В. П. Мартовицкий, В. В. Родин, Краткие сообщения по физике ФИАН № 7, 13 (2003).
30. W. L. Yang, H. H. Wen, Y. M. Ni et al., Physica C **308**, 294 (1998).
31. W. L. Yang, H. H. Wen, and Z. X. Zhao, Phys. Rev. B **62**, 1361 (2000).
32. C. Chaillout, S. W. Chang, Z. Fisk et al., Physica C **158**, 183 (1989).
33. W. Dmowski, R. J. McQueeney, T. Egami et al., Phys. Rev. B **52**, 6829 (1995).
34. E. S. Bozin, G. H. Kwei, H. Takagi et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 5856 (2000).
35. H. W. Zandbergen, W. A. Groen, G. van Tendeloo et al., Appl. Phys. A **48**, 305 (1989).
36. H. Leligny, S. Durcok, P. Labbe et al., Acta Cryst. B **48**, 407 (1992).
37. S. I. Vedeneev and D. K. Maude, Phys. Rev. B **72**, 214514 (2005).