

УДК 548.4:537.312

МЕЖСЛОЕВЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В КУПРАТНЫХ ВТСП р-ТИПА

В. П. Мартовицкий

Анализ межслоевых напряжений в слоистых структурах ВТСП $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) и $Bi_{2+x}Sr_{2-x}CuO_{6+\delta}$ (Bi2201) проведен с учетом анизотропии катионных окружений Cu^{2+} (эффект Яна-Теллера) и Bi^{3+} (присутствие свободной электронной пары). В структуре LSCO эти сжимающие слой CuO_2 напряжения закономерно снижаются с увеличением концентрации стронция вплоть до полного исчезновения при $x = 0.2$, определяя способ достижения электронейтральности либо Cu^{3+} в присутствии напряжений, либо вакансии кислорода в слое CuO_2 . Модулированная сверхрешетка, появляющаяся вследствие анизотропии катиона Bi^{3+} , в монокристаллах Bi2201 моноклинная и имеет тенденцию к трехмерному упорядочению в отличие от монокристаллов Bi2212, в которых сверхрешетка ромбическая.

Характерной особенностью структур всех высокотемпературных сверхпроводников является чередование вдоль оси с двух различных структурных мотивов, из-за разницы в длинах связей которых в них присутствуют межслоевые напряжения. В сверхпроводниках р-типа связь $Cu-O$ в слоях $Cu-O_2$ внутри перовскитового структурного мотива сжата, что способствует переходу части катионов Cu^{2+} в Cu^{3+} для достижения электронейтральности кристаллической "молекулы". Для анализа внутренних напряжений используется система ионных радиусов, введенная Гольдшмидтом и развитая Полингом [1], которая исходит из предположения, что ионы представляют собой почти несжимаемые сферы и длина связи с точностью до 2 – 3% равна сумме ионных радиусов катиона

и аниона. Тогда критерием стабильности перовскитовой структуры является толеранс-фактор (t), отношение длины связи большого катиона к длине связи малого катиона, помноженной на корень из двух, поскольку связи повернуты на 45° друг относительно друга. Этот толеранс-фактор хорошо применим к изометричным перовскитовым структурам, но в меньшей степени подходит для анализа слоистых структур, во-первых, из-за одной степени свободы в длинах связей, перпендикулярных к слоям, и во-вторых, из-за присутствия в ВТСП структурах слоев с анизотропными катионами, ориентированными определенным образом относительно плоскости срастания слоев.

В настоящей работе для расчета межслоевых напряжений вместо стандартных значений ионных радиусов использованы значения длин связей в плоскости слоев анизотропных катионов, взятые из структурных работ. В результате на примере системы $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) было показано, что межслоевые напряжения закономерно снижаются с ростом x вплоть до полного их исчезновения при $x = 0.2$. То есть по уровню внутренних напряжений *underdoped* область и область оптимального легирования принципиально отличаются от *overdoped* области. В *Bi*-ВТСП появление модулированной сверхрешетки связано с внедрением дополнительного кислорода в слой *BiO* из-за слишком коротких длин связей *Bi-O*, параллельных плоскости срастания слоев. Эта модулированная сверхрешетка в монокристаллах $Bi_{2+x}Sr_{2-x}CuO_{6+\delta}$ (*Bi2201*) имеет моноклинную структуру и трехмерно упорядочена в отличие от монокристаллов $Bi_{2+x}Sr_{2-x}CaCu_2O_{8+\delta}$ (*Bi2212*), в которых сверхрешетка имеет ромбическую структуру и существенно двумерна.

На рис. 1а приведен полиэдр катиона Cu^{2+} , вершины которого соответствуют центрам шести ближайших кислородов в структуре *CuO* [2]. Из-за эффекта Яна-Теллера для этого катиона более стабильной является искаженная конфигурация полиэдра. Поэтому вместо средних расстояний в 2.13 \AA , согласно сумме ионных радиусов катионов Cu^{2+} (0.87 \AA) и O^{2-} (1.26 \AA) [3], в нем наблюдаются четыре укороченных до 1.94 \AA связи и две удлинённых до 2.52 \AA связи. Поскольку полиэдры Cu^{2+} в структурах ВТСП всегда ориентированы удлинёнными вершинами вдоль оси *c*, то для анализа межслоевых напряжений в слоистых соединениях следует брать длину связи *Cu-O* в *ab*-плоскости, то есть 1.94 \AA .

Полиэдр катиона Bi^{3+} также имеет искаженную конфигурацию (рис. 1б), но по другой причине. Элемент *Bi* находится в пятой группе периодической системы Д. И. Менделеева, то есть у него пять внешних электронов. Следовательно, у катиона Bi^{3+} имеется свободная электронная пара, которая занимает определенное пространство, и поэтому

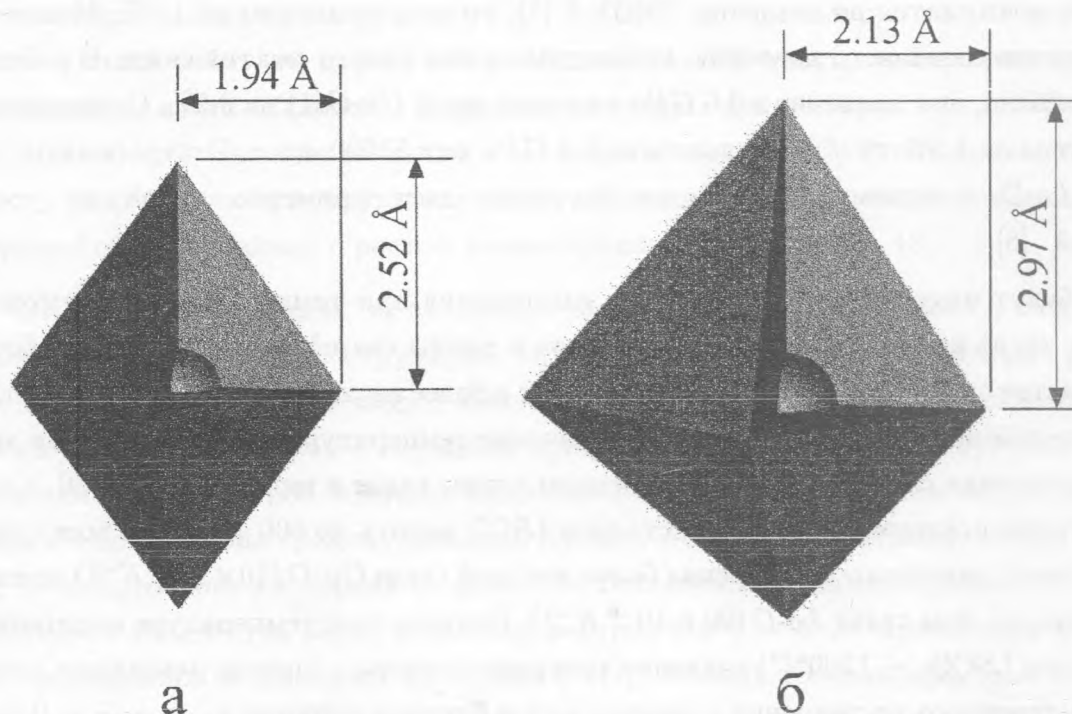


Рис. 1. а) Искажение полиэдра $Cu^{2+}O_6$ из-за эффекта Яна-Теллера. б) Искажение полиэдра $Bi^{3+}O_6$ из-за присутствия у катиона висмута свободной электронной пары.

из шести кислородных связей в структурах ВТСП три связи укорочены до среднего расстояния 2.13 \AA , а три связи удлинены до 2.97 \AA [4, 5]. В слоях $Bi-O$ расположены две короткие связи иона висмута, тогда как свободные электронные пары соседних слоев $Bi-O$ в структурах Bi -ВТСП расположены в пространстве между слоями, приводя к возрастанию расстояния между ними от 2.5 \AA до 3.2 \AA [6].

Толеранс-фактор t для простейшей слоистой системы ВТСП p -типа La_2CuO_4 (LCO) с использованием значений стандартных ионных радиусов:

$$t = \frac{La - O(2)}{\sqrt{2} \times (Cu - O(1))} = 0.87.$$

Это предельно низкое значение, из которого можно только заключить, что связь $Cu-O(1)$ сильно сжата и при охлаждении должен наблюдаться фазовый переход из тетрагональной в менее симметричную ромбическую фазу. Если же подставить в эту формулу значение длины связи $Cu-O$ с учетом эффекта Яна-Теллера, то есть 1.94 \AA , тогда $t = 0.955$. Из-за межслоевых напряжений длина связи $Cu-O(1)$ в легированном

La_2CuO_4 понижается до значения 1.9053 \AA [7], то есть примерно на 1.8%. Можно оценить величину внешнего давления, необходимого для такого сжатия связи. В работе [8] было показано, что давление в 0.6 GPa сжимает связь $Cu-O(1)$ на 0.2%. Следовательно, для сжатия на 1.8% требуется давление 5.4 GPa или 53000 атм . Экстраполяция длин связей $La-O$ к одному и тому же значению дает примерно такой же уровень давлений [8].

Нас будут интересовать межслоевые напряжения при температуре роста монокристаллов, тогда как система ионных радиусов и длины связей в структурных работах в большинстве своем приводятся для комнатных и более низких температур. Существуют эмпирические выражения, связывающие значение температурного коэффициента линейного расширения связи со средним значением длины связи и заряда катиона [9], а также структурные исследования монокристаллов LSCO вплоть до 500 K [7]. Во всех случаях коэффициент линейного расширения более жесткой связи $Cu-O$ ($10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) примерно вдвое меньше, чем связи $La-O$ ($20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Поэтому при температуре выращивания кристаллов LSCO ($\sim 1200^\circ\text{C}$) значение толеранс-фактора с учетом различных коэффициентов линейного расширения становится еще ближе к единице: $t_{x=0} 1200^\circ\text{C} = 0.964$.

При замещении части лантана на стронций на слоях CuO_2 появляются дырки, которые дополнительно сжимают связь $Cu-O$ в ab -плоскости. Величина сжатия составляет 0.0118 \AA на $\Delta x = 0.01$ [7]. Одновременно с этим возрастает длина связи большого катиона из-за большего значения радиуса иона стронция по сравнению с радиусом лантана. В результате при $x = 0.1$ толеранс-фактор при комнатной температуре еще больше приближается к единице: $t_{x=0.1} 1200^\circ\text{C} = 0.991$, а при $x = 0.2$ он сравнивается с единицей: $t_{x=0.2} 1200^\circ\text{C} = 1.001$. Это означает, что в *overdoped* области межслоевые напряжения отсутствуют, тогда как в *underdoped* области они закономерно снижаются с ростом концентрации стронция. Интересно отметить, что температура открытия псевдощели также закономерно понижается с увеличением концентрации носителей с исчезновением псевдощели при $n = 0.19$ [10]. Таким образом, можно сказать, что температура открытия псевдощели коррелирует с уровнем внутренних напряжений в ВТСП материалах. По нашему мнению, систематическое отклонение в *underdoped* области от закона Видемана-Франца [11] также связано с межслоевыми напряжениями, и этот закон выполняется в *overdoped* области монокристаллах, где напряжения отсутствуют.

В *overdoped* области системы LSCO, начиная с $x = 0.15$, наблюдается возрастание концентрации вакансий кислорода в слоях CuO_2 [12, 13]. Таким образом, при легировании стронцием межслоевые напряжения в *underdoped* области способствуют достижению

электронейтральности путем реакции $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{3+}$, тогда как при отсутствии напряжений начинает работать другой механизм достижения электронейтральности путем образования вакансий кислорода. Поскольку октаэдры меди в структуре LSCO связаны по вершинам, то появление вакансий кислорода в слоях CuO_2 будет приводить к локальному разрушению структуры перовскита. Поэтому процент сверхпроводящей фазы в *overdoped* области падает с ростом концентрации носителей [12, 13].

В *Bi*-ВТСП соединениях из-за малых значений длин связей *Bi-O*, лежащих в плоскости слоя, построение структуры типа *LCO* невозможно, хотя ионные радиусы Bi^{3+} (1.31 Å) и La^{3+} (1.30 Å) имеют близкие значения. Поэтому в эти слои внедряется междоузельный кислород с периодом примерно $4.75 \times b$ [14]. Это приводит к возникновению несоразмерной модулированной сверхрешетки из-за почти синусоидальных сдвигов атомов со своих средних позиций. Кроме того, дополнительный отрицательный заряд от избыточного кислорода не может быть полностью компенсирован окислением необходимого количества меди, поскольку реакция $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{3+}$ происходит в присутствии сжимающих напряжений для слоев CuO_2 . Анализ толеранс-фактора позволяет рассчитать минимальную концентрацию избыточного висмута в позициях стронция. Увеличение средней длины связи *Bi-O* за счет междоузельного кислорода составляет $1.26 / (2 \times 4.75) = 0.133$ Å с учетом того, что один дополнительный атом кислорода приходится на 9.5 ионов висмута в каждом слое *BiO*. Тогда, приравняв единице значение толеранс-фактора: $t = \frac{2.13 + 0.133}{\sqrt{2 \times (1.94 - n \times 1.18)}} = 1$, можно определить предельную концентрацию носителей $n = 0.29$ на один атом меди, образующуюся за счет окисления части ионов Cu^{2+} в условиях сжимающих напряжений. Поскольку избыточный заряд от междоузельного кислорода составляет $2/4.75 = 0.42$, то разница между двумя последними значениями компенсируется избыточным висмутом $x = 0.13$ в позициях стронция, то есть брутто формула *Bi2201* запишется как $Bi_{2.13}Sr_{1.87}CuO_{6.21}$. С увеличением количества замещающего висмута концентрация носителей на слоях CuO_2 будет падать. Однако линейной зависимости между ними, как в случае системы LSCO, здесь не наблюдается из-за двух побочных процессов: частичной замены позиций висмута ионами меди и появлением вакансий кислорода в слое *SrO* [5].

Модулированная сверхрешетка в кристаллах *Bi2201* моноклинная в отличие от кристаллов *Bi2212*, в которых она ромбическая. Из-за моноклинного сдвига ионы висмута из близлежащих слоев *BiO* сближаются настолько, что между этими слоями появляется кислородный мостик, связывающий структуру вдоль оси *c* [5]. На рис. 2 приведены профили основных и сателлитных рефлексов для монокристаллов *Bi2201* и *Bi2212*, по-

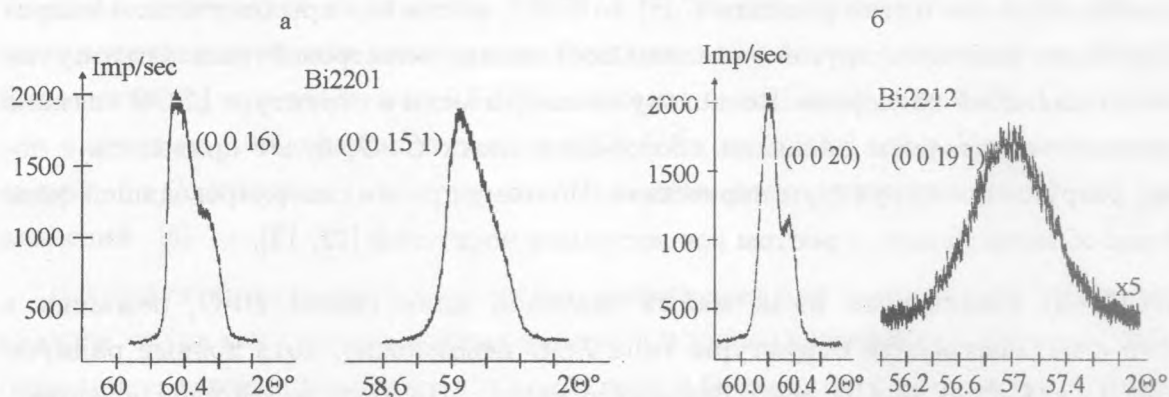


Рис. 2. Профили основных и спутных рефлексов монокристаллов $Bi2201$ и $Bi2212$, полученных одним и тем же методом свободного роста в кавернах раствора-расплава KCl .

лученных одним и тем же методом – свободным ростом в кавернах раствора расплава KCl [15, 16]. Оба типа кристаллов успешно используются для изучения механизма ВТСП [17 – 20]. Узкие кривые рефлексов (0 0 16) для $Bi2201$ и (0 0 20) для $Bi2212$ с наметившимся разделением $K_{\alpha 1}$ – $K_{\alpha 2}$ дуплета говорят о высоком совершенстве средних решеток этих кристаллов. В то же время спутный рефлекс (0 0 19 1) кристалла $Bi2212$ существенно шире спутного рефлекса (0 0 15 1) кристалла $Bi2201$. По физическому уширению рефлексов можно определить размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей вдоль вектора дифракции (L), согласно формуле Селякова [21]: $L = \frac{\lambda}{\cos \Theta \times \Delta(2\Theta)}$. Такая оценка для сверхрешетки в монокристаллах $Bi2212$ дает значение $L = 90 - 100 \text{ \AA}$. Если учесть, что параметр основной решетки вдоль оси c составляет 30.7 \AA , а вектор дифракции рефлекса (0 0 19 1) отклоняется от этой оси всего на 3.6° , то это означает, что примерно через каждые три периода средней решетки наблюдается сбой в закономерностях сдвигов атомов в этих кристаллах. Возможные варианты таких дефектов рассмотрены в работе [22]. Такая же оценка для кристаллов $Bi2201$ дает значение $L = 500 - 550 \text{ \AA}$. Поскольку период решетки фазы $Bi2201$ вдоль оси c равен 24.6 \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 [23], то можно сделать вывод об упорядоченном расположении этих дефектов в монокристаллах $Bi2201$. Такое упорядочение дефектов облегчается из-за длительного отжига кристаллов в процессе их роста. В результате максимальные значения T_c в монокристаллах $Bi2201$ не превышают 9.5 K , тогда как в поликристаллах

$$T_c = 22 K [24].$$

Таким образом, учет анизотропии катионов Cu^{2+} и Bi^{3+} позволяет более реалистично рассмотреть влияние межслоевых напряжений на механизмы достижения электронейтральности и причины возникновения тех или иных структурных дефектов в структурах ВТСП. Влияние внешних напряжений на T_c изучено при выращивании тонких монокристаллических пленок LSCO на различных подложках. Пленки оптимального состава $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ толщиной до 2000 Å на подложках $LaSrAlO_4$ (LSAO) с меньшим параметром решетки ($a = 3.7564 \text{ Å}$) находятся в сжатом состоянии и имеют значение $T_c = 43.8 K$, тогда как на подложках $SrTiO_3$ с большим параметром решетки ($a = 3.905 \text{ Å}$) $T_c = 27.4 K$ [25]. Еще большая разница в значениях T_c наблюдается при выращивании на тех же подложках пленок состава $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ (49 K на LSAO и всего 10 K на $SrTiO_3$ [26]). Эти данные свидетельствуют о том, что общепринятая ныне двумерная диаграмма T_c – концентрация носителей в действительности имеет третье измерение, в котором T_c будет также зависеть от уровня внутренних напряжений, а также типа и степени упорядочения дефектов, приводящих к появлению носителей на слоях CuO_2 .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и технологий (контракт 40.012.1.1.1357) и Президиума РАН (проект “Квантовая макрофизика” комплексной программы Президиума РАН на 2004 г.).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pauling L. The nature of the chemical bond, New York: Cornell Univ. Press (1960).
- [2] Asbrink A. and Norrby L. -J. Acta Crystallogr., **B26**, 8 (1970).
- [3] Shannon R. D. Acta Crystallogr., **A32**, 751 (1976).
- [4] Bordet P., Capponi J. J., Chaillout C., et al. Physica, **C156**, 189 (1988).
- [5] Beskrovnyi A. I., Durcok S., Hejtmánek J., et al. Physica, **C222**, 375 (1994).
- [6] Zanbergen H. W., Groen W. A., Van Tendeloo G., and Amelinckx S. Appl. Phys, **A48**, 305 (1989).
- [7] Braden M., Schweiss P., Heger G., et al. Physica, **C223**, 396 (1994).
- [8] Takahashi H., Shaked H., Radaelli P. G., et al. Phys. Rev., **B50**, 3221 (1994).

- [9] Hazen R. M. and Finger L. W. Comparative Crystal Chemistry, John Wiley & sons (1982).
- [10] Tallon J. L. and Loram J. W. Physica, **C349**, 53 (2001).
- [11] Proust Cyril, Behnia Kamran, Bel Romain, Maude Duncan, and Vedeneev S. I. Cond. Matt.: arXiv 0505551.
- [12] Radaelli P. G., Hinks D. G., Mitchell A. W., et al. Phys. Rev., **B49**, 4163 (1994).
- [13] Nakano T., Tomioka Y., Nakayama Y., et al. Phys. Rev., **B48**, 9689 (1993).
- [14] Le Page Y., McKinnon W. R., Tarascon J. -M., and Barboux P. Phys. Rev., **B40**, 6810 (1989).
- [15] Gorina J. I., Kaljuzhnaia G. A., Martovitsky V. P., et al. Solid State Commun., **108**, 275 (1998).
- [16] Martovitsky V. P., Gorina J. I., and Kaljuzhnaia G. A. Solid State Commun., **96**, 893 (1995).
- [17] Vedeneev S. I. and Maude D. K. Phys. Rev., **B70**, 184524 (2004).
- [18] Vedeneev S. I., Jansen A., Tsvetkov A. A., and Wyder P. Phys. Rev., **B51**, 16380 (1995).
- [19] Vedeneev S. I., Jansen A., Haanappel E., and Wyder P. Phys. Rev., **B60**, 12467 (1999).
- [20] Vedeneev S. I., Jansen A., and Wyder P. Phys. Rev., **B62**, 5997 (2000).
- [21] Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ, М., Металлургия, 1970.
- [22] Budin H., Eibl O., Pongratz P., and Skalicky P. Physica, **C207**, 208 (1993).
- [23] Fleming R. M., Sunshine S. A., Schneemeyer L. F., et al. Physica, **C173**, 37 (1991).
- [24] Michel C., Hervieu M., Borel M. M., et al. Z. Phys., **B68**, 421 (1987).
- [25] Sato H. and Naito M. Physica, **C274**, 221 (1997).
- [26] Locquet J.-P., Perret J., Fompeyrine J., et al. Nature, **394**, 463 (1998).

Поступила в редакцию 20 июня 2005 г.