

УДК 548.4:537.312

СЛОИСТОЕ СТРОЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОМ МОНОКРИСТАЛЛОВ Bi2201

В. П. Мартовицкий

Рентгенодифракционное исследование легированных лантаном совершенных по средней структуре монокристаллов Bi2201 показало, что в них наблюдаются очень широкие сателлитные рефлексы с заметным раздвоением 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 $\mathbf{q}_2 = 0.238\mathbf{b}^* + 0.037\mathbf{c}^*$. Повышение T_c до 33 K при легировании лантаном по сравнению с нелегированными монокристаллами Bi2201 (9.5 K) может быть связано как с тонкопластинчатым строением этих кристаллов, состоящих из чередующихся прослоек толщиной 70 – 80 Å двух типов модулированных сверхрешеток, так и с частичным замещением позиций висмута лантаном.*

Легированные лантаном монокристаллы Bi2201 (BSLCO) имеют максимально высокое значение T_c (33 K) по сравнению с другими легирующими лантанидами или с нелегированными монокристаллами (9.5 K). Плавное понижение T_c в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{Ln}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ в ряду $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Bi}$ было связано с увеличением разницы в ионных радиусах стронция и замещающего его элемента, то есть с возрастанием локальной неоднородности в позиции замещения [1]. Однако авторы использовали устаревшие значения средних ионных радиусов из работы 1952 года ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.12\text{Å}$, $r_{\text{La}^{3+}} = 1.14\text{Å}$, $r_{\text{Bi}^{3+}} = 0.96\text{Å}$). Поскольку в 60-х годах выяснилось, что значения ионных радиусов зависят от координационного числа полиэдра, в котором находится каждый конкретный катион, то значения ионных радиусов были пересмотрены

и в окончательной редакции были опубликованы Шэнноном в 1976 году [2]. Согласно этим данным, например, для восьмерной координации ($r_{Sr^{2+}} = 1.40 \text{ \AA}$, $r_{La^{3+}} = 1.30 \text{ \AA}$, $r_{Bi^{3+}} = 1.31 \text{ \AA}$) или для девятерной координации ($r_{Sr^{2+}} = 1.45 \text{ \AA}$, $r_{La^{3+}} = 1.36 \text{ \AA}$), в которой реально находится ион стронция в искомой структуре, приведенная авторами работы [1] закономерность становится неочевидной. Линейное понижение параметра решетки вдоль оси *c* монокристаллов BSLCO с ростом концентрации лантана *x* [3, 4], а также повышение параметра решетки вдоль оси *c* в монокристаллах $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ с увеличением концентрации стронция [5] свидетельствуют в пользу правильности значений ионных радиусов по Шеннону. Причем авторы работы [5] показывают, что экспериментальное увеличение параметра решетки вдоль оси *c* складывается из двух составляющих: сжимающего действия дырок в *ab*-плоскости и разницы в ионных радиусах стронция и лантана. Еще одно противоречие с идеей авторов работы [1] состоит в том, что максимальное значение T_c в монокристаллах Bi2201 достигается при значениях $x = 0.2$, а не $x = 0.4$, как для других замещающих катионов. По нашему мнению, разница в значениях T_c монокристаллов Bi2201 и BSLCO может быть вызвана не только локальной неоднородностью в позициях замещения, но и другими причинами.

В структурах Bi-ВТСП соединений наблюдается модулированная сверхрешетка из-за периодического вставления в двойные Bi-O слои вдоль оси **b** дополнительного кислорода [6, 7]. В отличие от фаз Bi2212 и Bi2223 с ромбической сверхрешеткой в низкотемпературной фазе Bi2201 наблюдается моноклинные сверхрешетки [8, 9] из-за сдвига вдоль оси **b** одного слоя *BiO* относительно другого и упорядочения вдоль оси *c* дефектов замещения позиций стронция атомами висмута [10]. Мы не согласны с точкой зрения авторов [11], что между модуляцией и сверхпроводимостью не существует никакой связи. Конечно, модуляцию можно подавить при одновременном двойном легировании кристаллов свинцом и лантаном при сохранении сверхпроводимости и даже возрастании T_c до 27 K. Но это означает добавление в систему двух дополнительных степеней свободы, а как показывают результаты настоящей работы, даже при добавлении в систему только одного лантана локальные структуры кристаллов Bi2201 и BSLCO разительно различаются. Мы можем лишь утверждать, что когда модуляция в структуре присутствует, то ее параметры в кристаллах Bi2201 гораздо точнее отражают локальную координацию меди, чем средняя структура. Наши успешные предсказания значений T_c с отклонением $\pm 10\%$ от реально измеренных значений в нелегированных монокристаллах Bi2201 по существующей линейной зависимости между значением угла моноклинные сверхрешетки и T_c [12] являются прямым подтверждением такой связи.

В настоящей работе путем анализа модулированных сверхрешеток монокристаллов BSLCO сделан вывод о том, что повышение T_c в них связано с разбиением кристаллов на тончайшие ламели и с возможным разупорядочением замещающих атомов лантана между позициями стронция и висмута.

Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 на $CuK\lambda$ -излучении с графитовым 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 BSLCO, выращенные из собственного флюса [13]. Использовались рефлексы $(0\ 0\ 16)$ средней структуры и сателлитные рефлексы $(0\ 0\ 15\ 1)$, $(0\ 0\ 17\ \bar{1})$. Рефлексы средней структуры приведены в обычном трехиндексном обозначении, тогда как сателлитные рефлексы – в принятом в литературе четырехиндексном обозначении, в котором последний индекс описывает вектор модулированной сверхрешетки в четырехмерном пространстве. Из кристаллов BSLCO под микроскопом тщательно выкалывались наиболее совершенные области размерами до $0.4 \times 0.4 \times 0.003 - 0.004\ \text{мм}^3$ без заметных поверхностных дефектов. После определения параметров решетки средней структуры, параметры модулированной сверхрешетки определялись по разработанной ранее методике [14].

На рис. 1 приведены профиль симметричного рефлекса $(0\ 0\ 16)$, полученный в режиме $\Theta - 2\Theta$ сканирования, и кривая качания этого же рефлекса для underdoped кристалла BSLCO с $T_c = 8\ \text{K}$. Разрешение дублета $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$ на таких малых углах, а также малое значение полуширины кривой качания (0.1°), близкое к пределу разрешения метода при использовании графитового монохроматора, позволяют сделать вывод о высоком совершенстве средней структуры этого кристалла. Параметры средней решетки этого кристалла: $a = 5.405\ \text{\AA}$, $b = 5.450\ \text{\AA}$, $c = 24.150\ \text{\AA}$.

Сателлитные рефлексы $(0\ 0\ 15\ 1)$ и $(0\ 0\ 17\ \bar{1})$ этого кристалла BSLCO, приведенные на рис. 2, очень уширены и состоят из двух основных пиков с небольшой разориентацией между ними. 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 $\Theta - 2\Theta$ сканирования. Хорошо видно, что уширенный максимум со стороны больших углов на рефлексе $(0\ 0\ 15\ 1)$ находится со стороны малых углов на рефлексе $(0\ 0\ 17\ \bar{1})$. При этом максимум другого пика разориентирован относительно максимума первого пика на угол $+0.08^\circ$ на

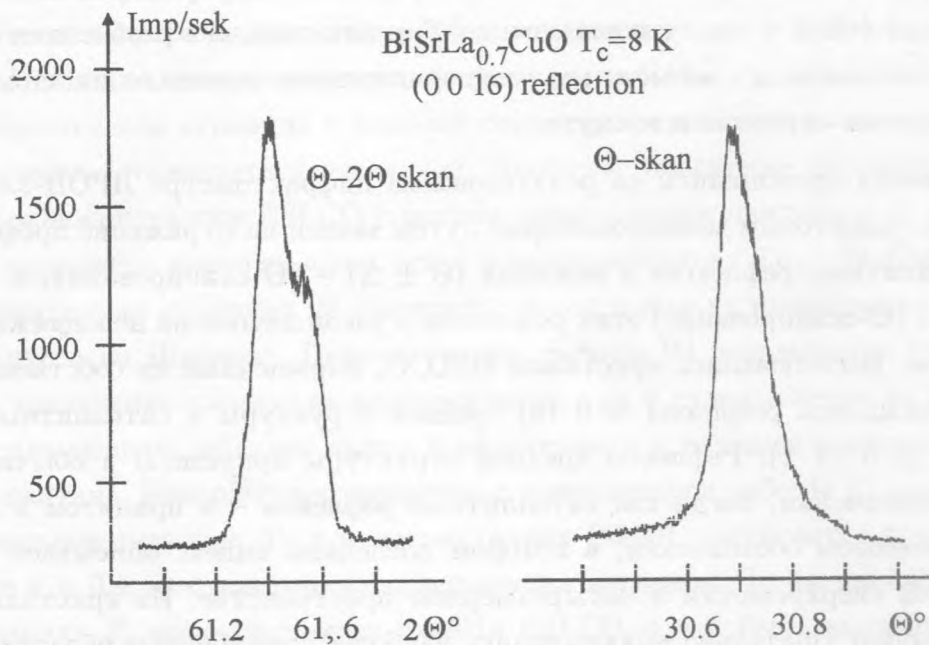


Рис. 1. Разрешение дублета $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ в режиме $\Theta - 2\Theta$ сканирования и малая ширина кривой качания рефлекса средней структуры (0016) монокристалла BSLCO с $T_c = 8$ K, свидетельствующие о высоком совершенстве средней структуры кристалла.

рефлексе (0 0 15 1) и на угол -0.05° на рефлексе (0 0 17 $\bar{1}$). Это означает, что компоненты модуляционных векторов у них различны.

На рис. 3 приведен фрагмент обратной решетки, с помощью которой обычно описывается дифракционная картина вблизи симметричного рефлекса (0 0 16). Для наглядности значения углов, образуемых сателлитными рефлексами с направлением [001] несколько преувеличены. 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. Полученные значения векторов для двух модуляций: $q_1 = 0.237b^* + 0.277c^*$ и $q_2 = 0.238b^* + 0.037c^*$. Первая модулированная сверхрешетка моноклинная, как и в нелегированных монокристаллах Bi2201, хотя компоненты вектора в этих двух типах кристаллов существенно различаются. Второй модуляционный вектор имеет почти нулевую компоненту вдоль обратной оси c^* , что характерно для модулированной сверхрешетки монокристаллов Bi2212. Отметим примерно одинаковые значения компонент векторов двух модуляций вдоль оси b^* , что

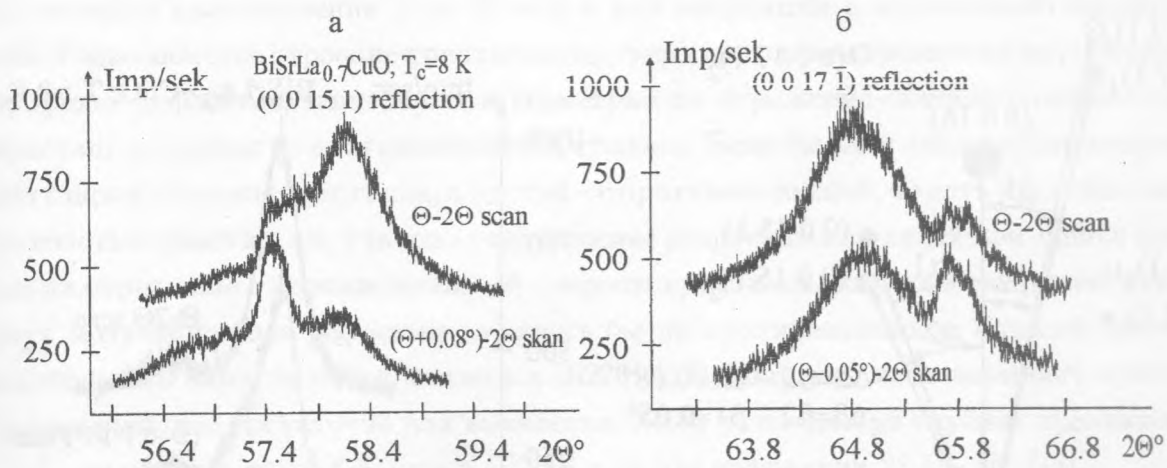


Рис. 2. Уширенные сателлитные рефлексы (00151) и $(0017\bar{1})$ монокристалла BSLCO с двумя пиками, разориентированными друг относительно друга. Знаки разориентации и положения пиков меняются на противоположные при переходе от рефлекса (00151) (а) к рефлексу $(0017\bar{1})$ (б).

означает примерно равное содержание междуузельного кислорода в слоях BiO . 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. 2а). Угловые положения других сателлитных 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).

Существование двух модуляций в одном и том же монокристалле с совершенной средней структурой ставит два вопроса: находятся ли эти модуляции в одном и том же фрагменте решетки либо же они пространственно разделены, а также с каким типом дефектов может быть связана каждая из модуляций. Ответ на первый вопрос был получен в монокристаллах $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_y$, в которых наблюдаются в зависимости от величины x либо одна, либо две модуляции в одном и том же фрагменте структуры [15, 16]. Когда в одной и той же области кристалла присутствуют две модуляции с дифракционными векторами \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 , то в дифракционной картине таких кристаллов кроме сателлитных рефлексов с векторами \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 появляются дополнительные сателлитные рефлексы, положение которых описывается векторами $(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)$

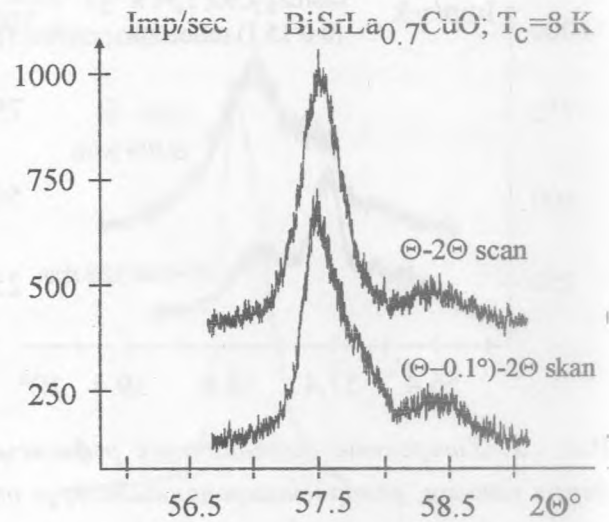
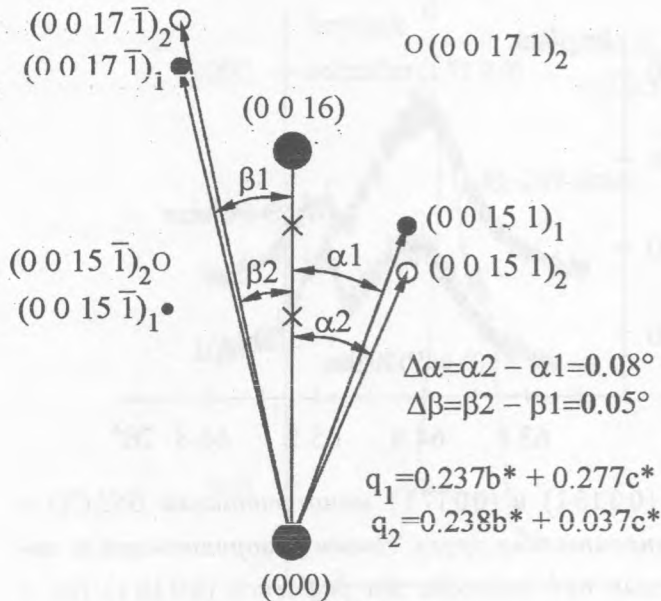


Рис. 3. Фрагмент обратного пространства для дифракционной картины кристалла BSLCO с положениями пиков для двух модуляционных векторов $q_1 = 0.237b^* + 0.277c^*$ (малые черные кружки) и $q_2 = 0.238b^* + 0.037c^*$ (светлые кружки). Рефлексы для двойника по модуляции $q_1 = 0.237b^* - 0.277c^*$ не показаны.

Рис. 4. Профили сателлитного рефлекса (00151) для монокристалла BSLCO удлиненной морфологии, в котором наблюдается преобладание второго типа модуляции над первым.

и $(q_1 - q_2)$ [15]. Поскольку в исследованном кристалле компоненты модуляционных векторов вдоль оси b^* примерно равны, то особый интерес представляет поиск рефлексов с модуляционным вектором $(q_1 - q_2)$, расположенных вблизи запрещенного рефлекса (0 0 15) средней структуры, рассчитанные положения максимумов которых 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 – предпочтительным представляется первый тип неоднородности, поскольку кривые качания сателлитных рефлексов такие же узкие, как и для средней структуры, что было бы маловероятным при существовании пространственной неоднородности. На слоистую неоднородность указывают также большие ширины сателлитных рефлексов, оценка областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей

по которым дает значение $L = 70 - 80 \text{ \AA}$ для модуляции с моноклинной сверхрешеткой. Тонкослоистое строение кристалла подтверждается при сравнении дифракционных профилей рефлексов, записанных в геометрии на отражение сначала с одной стороны кристалла, а затем – с противоположной стороны. Если бы один тип модуляции преобладал с одной стороны кристалла, а другой – с противоположной, то есть кристалл состоял из толстых пластин, то, учитывая поглощение рентгеновских лучей при записи рефлексов на отражение с противоположной стороны кристалла, соотношение интенсивностей двух модуляционных рефлексов менялось бы на противоположное, что действительно наблюдалось нами на монокристаллах Bi2201 [17]. Толщины исследованного кристалла 3–4 мкм вполне достаточно для выявления такой разницы при глубине проникновения $\text{CuK}\alpha$ -излучения около 6.5 мкм в Bi2201 с углом дифракции $28.5 - 30^\circ$ [18].

Еще одним свидетельством независимости модуляций друг от друга является различное соотношение интенсивности их пиков в исследованных кристаллах. На рис. 4 приведены профили рефлекса 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 параметры модуляционных векторов изменяются, но их компоненты вдоль оси \mathbf{b} остаются одинаковыми. В других, менее совершенных по средней структуре кристаллах, наблюдались самые различные соотношения интенсивностей рефлексов от двух различных модуляционных сверхрешеток, но заметного преобладания интенсивности рефлексов от модуляции первого типа до сих пор не наблюдалось. Вероятно, это связано с большой концентрацией лантана в исследованных *underdoped* образцах ($x = 0.64 - 0.72$).

Второй вопрос касается того, с каким типом дефектов может быть связана каждая из модуляций. Пока дать однозначного ответа не представляется возможным, но некоторые варианты можно предположить после детальных исследований монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, легированных свинцом [19]. Хотя считается общепринятым, что свинец входит в позицию висмута, но авторы этой работы приводят 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. Поскольку у лантана отсутствует свободная пара, то при замещении им висмута должно происходить существенное локальное искажение двойного слоя BiO . Это может приводить к различным

значениям критической температуры в кристаллах с одной и той же концентрацией лантана, но распределяющегося в различной степени по позициям висмута и стронция. 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 K) [20].

Таким образом, в настоящей работе показано, что реальное строение монокристаллов Bi2201, легированных лантаном, сложнее, чем это представлялось до сих пор. Совершенные по средней структуре монокристаллы BSLCO состоят из тончайших ламелей с двумя различными параметрами модулированных сверхрешеток. Это может быть причиной более высоких значений T_c в них по сравнению с нелегированными монокристаллами Bi2201.

Автор выражает благодарность Dr. A. Krapf (Berlin Institute of Physics, 12489, Berlin, Germany), вырастившей образцы BSLCO, и А.И. Головашкину, предоставившему эти образцы для исследований. 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] Eisaki H., Kaneko N., Feng D. L., et al. Phys. Rev., **B69**, 064512 (2004).
- [2] Shannon R. D. Acta Crystallogr., **A32**, 751 (1976).
- [3] Wang N. L., Buschinger B., Geibel C., and Steglich F. Phys. Rev., **B54**, 7449 (1996).
- [4] Yang W. L., Wen H. H., Ni Y. M., et al. Physica, **C308**, 294 (1998).
- [5] Ganguly P., Shah N., Phadke M., et al. Phys. Rev., **B47**, 991 (1993).
- [6] LePage Y., McKinnon W. R., Tarascon J.-M., and Barbour P. Phys. Rev., **B40**, 6810 (1989).
- [7] Hewat E. A., Capponi J. J., and Marezio M. Physica, **C157**, 502 (1989).
- [8] Gao Y., Lee P., Ye J., et al. Physica, **C160**, 431 (1989).
- [9] Beskrovnyi A. I., Durcok S., Hejtmanek J., et al. Physica, **C222**, 375 (1994).
- [10] Fleming R. M., Sunshine S. A., Schneemeyer L. F., et al. Physica, **C173**, 37 (1991).

- [11] Tarascon J. M., McKinnon W. R., LePage Y., et al. *Physica*, **C172**, 13 (1990).
- [12] Gorina J. I., Kaljushnaia G. A., Martovitsky V. P., et al. *Solid State Commun.*, **108**, 275 (1998).
- [13] Крафт А. et al. Письма в ЖЭТФ, **80**, 819 (2004).
- [14] Martovitsky V. P., Gorina J. I., and Kaljushnaia G. A. *Solid State Commun.*, **96**, 893 (1995).
- [15] Pierre L., Schneek J., Toledano J. C., and Daguet C. *Phys. Rev.*, **B41**, 766 (1990).
- [16] Jakubowicz N., Grebille D., Hervieu M., and Leligny H. *Phys. Rev.*, **B63**, 214511 (2001).
- [17] Мартовицкий В. П., Родин В. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 7, 13 (2003).
- [18] Blanton T. N., Barnes C. L., and Lelental M. *Physica*, **C173**, 152 (1991).
- [19] Ito Yoshiaki, Vlaicu Aurel-Mihai, Mukoyama Takeshi, et al. *Phys. Rev.*, **B58**, 2851 (1998).
- [20] Yang W. L., Wen H. H., Ni Y. M., et al. *Physica*, **C308**, 294 (1998).

Поступила в редакцию 20 июня 2005 г.