

УДК 548.4; 537.312

**КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ИЛИ МОДУЛЯЦИОННОЕ  
РАССЛОЕНИЕ СОВЕРШЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ** **$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  И  $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$** В. П. Мартовицкий, А. Крапф<sup>1</sup>

Прецизионные структурные исследования расслоения совершенных монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (BSLCO) толщиной около 10 мкм, выросших свободным ростом внутри пустот закристаллизованного расплава, выявляют макрослоистое строение с толщиной каждого слоя до 0.1 мкм. В диапазоне концентраций лантана  $x = 0.6-0.8$  наблюдается расслоение только по модуляции. В области концентраций  $x = 0.3-0.5$  наблюдаются либо слои с двумя различными концентрациями лантана, но с одним и тем же типом модулированной сверхрешетки, либо слои с одной и той же концентрацией лантана, но двумя различными типами модулированных сверхрешеток. При малых концентрациях лантана ( $0 < x < 0.26$ ) практически всегда наблюдается расслоение на два или даже три типа слоев с различной концентрацией лантана. Подавление модуляции при добавлении в шихту свинца приводит к такому же слоистому строению образцов, но с заметным колебанием параметров решетки в аб-плоскости отдельных слоев и закручиванием в этих слоях осей **a** и **b** на несколько градусов друг относительно друга. Таким образом, сверхрешетка в монокристаллах BSLCO стабилизирует состав кристаллов в аб-плоскости, а неизбежные колебания ростовых условий приводят к слоистому строению таких кристаллов.

<sup>1</sup>Humboldt Universitat, Institut fur Physik, Newtonstrasse 15, 12489 Berlin, Germany.



Одной из главных трудностей экспериментального изучения механизма высокотемпературной сверхпроводимости является сложный состав всех известных купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В сверхпроводниках с проводимостью  $p$ -типа вдоль оси  $c$  чередуются два различных структурных мотива: более жесткий перовскитовый мотив с общими вершинами у полиэдров меди и более мягкий мотив со структурой каменной соли, в котором катионные полиэдры соединены по ребрам. Для появления носителей заряда на слоях  $\text{CuO}_2$  необходимо ввести дефекты либо в катионную, либо в кислородную подрешетки более мягкого структурного мотива, который называют по этой причине "резервуаром заряда". При этом внутренние напряжения из-за несоответствия сильнейших длин связей двух мотивов и конкретная история выращивания монокристаллов приводят к неоднородному распределению этих дефектов по объему кристалла. Даже в простейшем соединении ВТСП  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) наблюдается разбиение кристаллов на домены или страйпы с различными вариантами упорядочения замещающих катионов [1]. Дополнительные осложнения в системе LSCO связаны со слабо контролируемым внедрением междоузельного кислорода между слоями лантана для компенсации напряжений несоответствия между двумя структурными мотивами. Это затрудняет однозначную корреляцию между структурными и сверхпроводящими свойствами ВТСП.

Неоднозначность связи структурных и сверхпроводящих свойств материалов ВТСП привела к тенденции рассматривать эти материалы в упрощенной форме, полагая, что основные свойства определяются особенностями поведения носителей в слоях  $\text{CuO}_2$ . Ряд авторов считает, что рассмотрение процессов в плоскости  $\text{CuO}_2$  вполне достаточно для объяснения вопросов спаривания и появления псевдощели [2]. У такого подхода к пониманию ВТСП, на наш взгляд, имеются существенные слабости. Главная из них заключается в хорошо известном факте, что максимальное значение  $T_c$  ( $T_c^{\text{max}}$ ) в однослойных купратах различается на порядок (9.5 К в  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$  (Bi2201) и 98 К в  $\text{HgBaCuO}$ ) и существенно зависит от положения дефекта, индуцирующего дырку в слое  $\text{CuO}_2$ . Когда дефект расположен в слое, непосредственно примыкающем к слою  $\text{CuO}_2$ , значение  $T_c^{\text{max}}$  не превышает 40 К, тогда как при расположении дефекта в слое через один от медьсодержащего слоя значение  $T_c^{\text{max}}$  достигает 93–98 К [3]. Еще один хорошо известный факт, свидетельствующий о важности влияния межслоевого взаимодействия на значение  $T_c^{\text{max}}$ , связан с понижением этой величины при увеличении числа слоев меди в элементарной ячейке свыше трех. Даже в структурах с числом слоев  $n = 3$  внутренний слой  $\text{CuO}_2$  всегда имеет меньший уровень допирования по сравнению



с двумя внешними слоями  $\text{CuO}_2$ , непосредственно контактирующими с резервуарами заряда [4].

В обзоре экспертов, посвященном 20-летию открытия высокотемпературной сверхпроводимости [5], высокотемпературная сверхпроводимость названа “кладбищем” для теорий. По нашему мнению, это является следствием попыток построения теорий на основе представлений об идеальной структуре ВТСП, тогда как реальные материалы всегда содержат ансамбли тех или иных структурных дефектов. Поэтому, с нашей точки зрения, нужно не игнорировать, а максимально тщательно исследовать особенности расположения дефектов в “резервуаре заряда” для того, чтобы понять, как ансамбль локальных дефектов влияет на температуру открытия как псевдощели, так и сверхпроводящей щели. В этом плане соединение  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (BSLCO) является наиболее перспективным благодаря двум структурным особенностям: 1) наличию сверхструктурного упорядочения дефектов, очень чувствительного к малейшим колебаниям дефектов, и 2) существованию двух слоев, в которых могут располагаться дефекты: слою  $\text{SrO}$ , непосредственно примыкающему к медьсодержащему слою, и слою  $\text{BiO}$ , расположенного через один от слоя  $\text{CuO}_2$ . В последние годы методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии было показано, что ширина сверхпроводящей щели в монокристаллах  $\text{Bi}2212$  и  $\text{Bi}2201$  изменяется на наноуровне и тесно связана с периодом модуляции [6, 7]. Междоузельный кислород в  $\text{Bi}$ -ВТСП, являющийся главной причиной появления модулированной сверхструктуры, существенно менее подвижен по сравнению с вакансиями кислорода, что повышает воспроизводимость результатов при исследовании монокристаллов этой системы по сравнению со всеми другими известными системами ВТСП.

В настоящей работе методом прецизионного рентгеноструктурного анализа показано, что все свободно выросшие монокристаллы BSLCO имеют макрослоистое строение с толщиной отдельных слоев до 0.1 мкм при общей толщине кристаллов до 10 мкм. Для кристаллов с  $x_{\text{La}} = 0.6-0.8$  характерна совершенная средняя структура со слоистой неоднородностью из чередующихся двух различных типов сверхрешеток. В области составов с  $x = 0.3-0.5$  обнаружены как кристаллы с одной и той же концентрацией лантана, но с двумя различными типами модулированной сверхрешетки, так и кристаллы с чередованием слоев с различной концентрацией лантана, но одним и тем же типом модулированной сверхрешетки. При малых концентрациях лантана  $x = 0.03-0.26$  практически всегда присутствует два или даже три типа слоев с различной концентрацией лантана. В свободно выросших монокристаллах  $\text{Bi}2201$  с двойным легированием



La+Pb подавление модуляции сопровождается появлением неоднородности состава в  $ab$ -плоскости. Таким образом, модуляция в монокристаллах BSLCO не только связана со сверхпроводящими свойствами, но и служит дополнительным стабилизатором структуры, понижая вероятность разбиения кристаллов на домены в  $ab$ -плоскости.

Монокристаллы BSLCO были выращены в тиглях  $ZrO_2$  из расплавов номинального состава с добавлением 10% избытка висмута. Темп охлаждения варьировался от 1 до 6 град/час. Свободно выросшие в пустотах кристаллы отделялись от закристаллизованного расплава простым скалыванием и из них для исследований отбирались образцы без заметных в оптическом микроскопе дефектов. Типичные размеры бездефектных образцов были  $1 \times 1 \times 0.01$  мм<sup>3</sup>. Катионный состав определялся методом EDX, температура и ширина сверхпроводящего перехода определялись по магнитной восприимчивости.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2.0 с первичным графитовым монохроматором. Лучшие образцы исследовались также в геометрии с дополнительной вертикальной щелью 0.1 мм, установленной непосредственно перед исследуемым образцом, и с ограниченной до 2 мм по высоте щелью на счетчике импульсов. Сравнение дифракционных картин от всего кристалла и от узкой полоски ( $1 \times 0.1$  мм<sup>2</sup>), а также с обратной стороны кристалла, позволяли судить об их слоистом строении. Фазовый состав и степень однородности образцов оценивались при записи в режимах  $(\varphi - 2\theta)$ - и  $\varphi$ -сканирований рефлексов от средней структуры  $(0 \ 0 \ 16)$ ,  $(0 \ 0 \ 28)$ ,  $(0 \ 2 \ 16)$  и  $(2 \ 0 \ 16)$ . Поскольку во всем диапазоне концентраций лантана в кристаллах BSLCO присутствует модулированная сверхрешетка, нами записывались также сателлитные рефлексы  $(0 \ 0 \ 15 \ 1)$  и  $(0 \ 0 \ 17 \ \bar{1})$ . Индексы сателлитных рефлексов приводятся в четырехиндексном обозначении с нечетным третьим индексом, который учитывает соразмерную компоненту модуляционного вектора вдоль оси  $c$  согласно работе [8]. В таких обозначениях ромбическая сверхрешетка имеет нулевую компоненту модуляционного вектора вдоль оси  $c$ , а угол моноклинной сверхрешетки пропорционален компоненте  $q_c$  модуляционного вектора.

На рис. 1 приведен профиль рефлекса  $(0 \ 0 \ 28)$  одного из лучших по структурному совершенству монокристаллов BSLCO La-0.45-1 # 1. Несмотря на малую интенсивность рефлекса  $(0028)$ , сам факт записи рефлекса с такими большими индексами и хорошее разделение дублета  $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$  свидетельствуют о высоком структурном совершенстве этого кристалла. Другим подтверждением высокого структурного совершенства является очень узкая полуширина кривой качания, равная всего  $0.1^\circ$  (вставка на рис. 1),



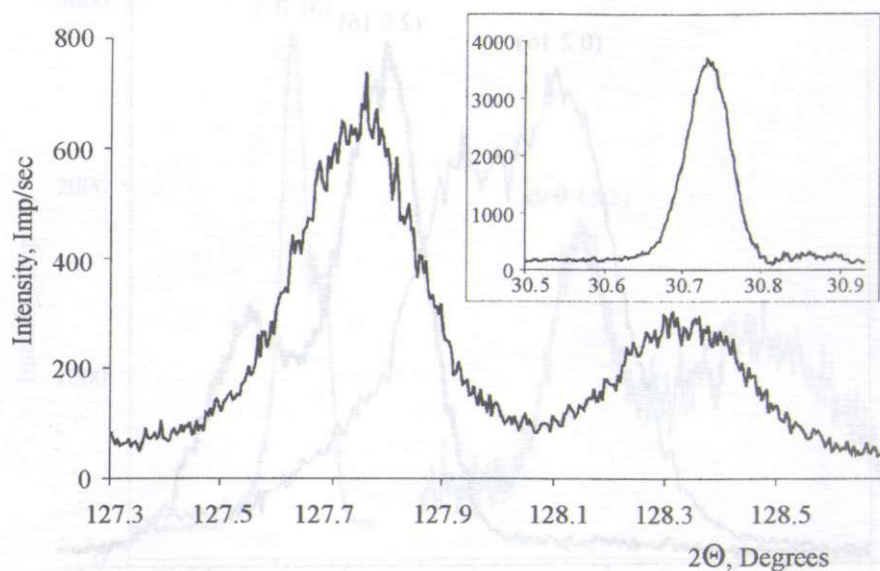


Рис. 1. Хорошее разделение дублета  $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$  на рефлексе  $(0\ 0\ 28)$  из-за высокого структурного совершенства монокристалла BSLCO La-0.45-1 #1. На вставке приведена кривая качания, записанная на рефлексе  $(0\ 0\ 16)$ , показывающая, что кристалл состоит из одного-единственного блока.

что близко к пределу разрешения дифрактометра при использовании графитового монохроматора. Как правило, такие совершенные по средней структуре монокристаллы образуются в диапазоне составов  $x = 0.64 - 0.82$ . Вычисленное значение параметра решетки  $c = 24.025 \text{ \AA}$  соответствует концентрации лантана  $x_{La} = 0.8$ .

На рис. 2 приведены профили рефлексов  $(2\ 0\ 16)$  и  $(0\ 2\ 16)$  для этого же самого кристалла. В полном соответствии с литературными данными [9], максимум рефлекса  $(2\ 0\ 16)$  сдвинут в сторону больших углов по сравнению с положением максимума рефлекса  $(0\ 2\ 16)$  из-за меньшего значения параметра решетки вдоль оси  $a$ . На рефлексе  $(0\ 2\ 16)$  интенсивность линии  $K_{\alpha 2}$  повышена из-за дополнительного пика, тогда как на рефлексе  $(2\ 0\ 16)$  никаких аномалий не наблюдается. Тщательное сравнение интенсивностей рефлексов  $(0\ 2\ 16)$  и  $(0\ \bar{2}\ 16)$  показало, что угловые положения пиков с большой и малой интенсивностью на них меняются местами из-за небольшой моноклинной деформации основной решетки ( $\beta_{\text{main}} = 90.05^\circ$ ). В монокристаллах с такой большой концентрацией лантана преобладает моноклинная сверхрешетка [10], которая слегка деформирует и основную решетку. А присутствие двойников по модуляции с векторами  $(\mathbf{q} = \mathbf{q}_b + \mathbf{q}_c)$  и  $(\mathbf{q} = \mathbf{q}_b - \mathbf{q}_c)$  приводит к противоположным направлени-

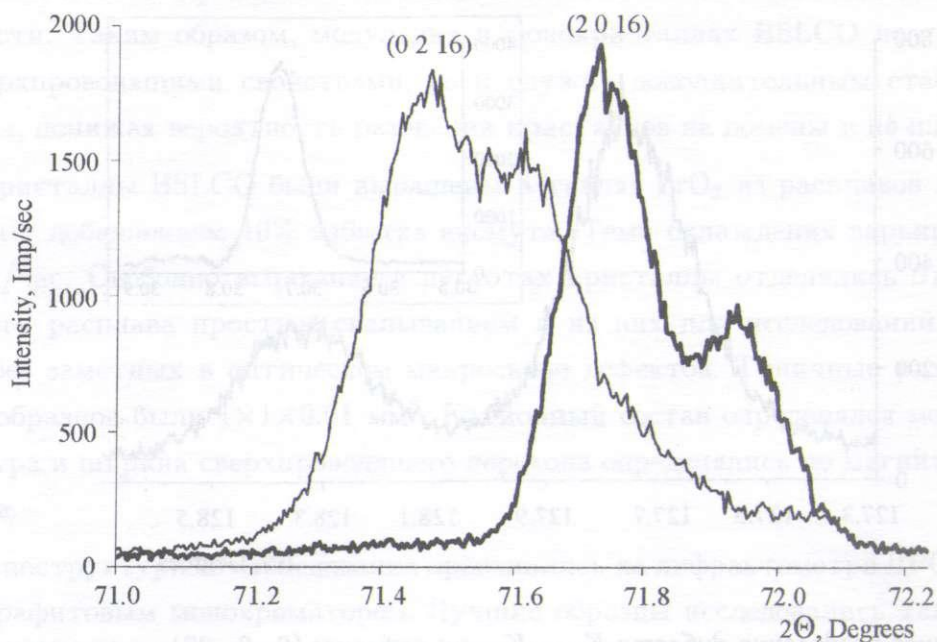


Рис. 2. Искажение профиля рефлекса (0 2 16) из-за присутствия двойников по модуляции, приводящих к небольшой моноклинной деформации основной решетки в том же кристалле.

ям деформации основной решетки в отдельных слоях кристалла. В монокристаллах BSLCO с концентрацией лантана  $x = 0.64-0.7$  также преобладает слоистое строение с чередованием двойников по модуляции с ромбической и моноклинной симметрией [11].

На рис. 3 приведены профили кривых рефлексов средней структуры (0 0 16) и сателлитного рефлекса (0 0 15 1) для кристаллов с оптимальной концентрацией лантана  $x \approx 0.4$ . При этой концентрации лантана еще встречаются кристаллы с совершенной средней решеткой. Но тогда в них наблюдается слоистое строение с двумя типами модулированных сверхрешеток, как и в кристаллах с большей концентрацией лантана. Одновременно с этим в том же самом процессе выделены кристаллы с двумя различными концентрациями лантана, что проявляется в раздвоении рефлекса (0 0 16) основной решетки (рис. 4). Отметим, что ширина кривых качания для каждого из пиков не превышает  $0.1^\circ$ , что свидетельствует о высоком структурном совершенстве этого кристалла. Соотношение интенсивностей двух пиков меняется при записи кривых с обратной стороны кристалла, что является хорошим подтверждением его слоистого строения. Самое интересное заключается в том, что независимо от колебания в концентрации лантана в этом кристалле на сателлитном рефлексе (0 0 15 1) виден только один пик от моноклинной сверхрешетки (рис. 4, справа).



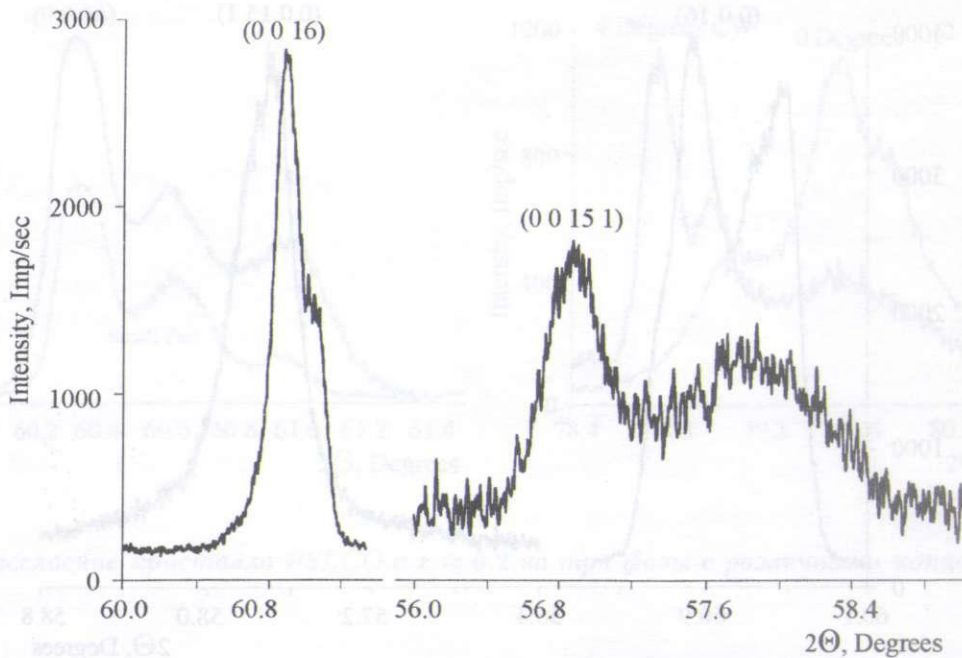


Рис. 3. Кривые (0 0 16) и (0 0 15 1) монокристалла BSLCO La-0.12-2 #2 с совершенной средней структурой и двумя типами модулированной сверхрешетки.

На рис. 5 приведен профиль рефлекса (0 0 16) кристалла BSLCO с малой концентрацией лантана  $x \approx 0.2$ , соответствующий overdoped области диаграммы состояния. Хорошо видно, что он состоит из трех фаз с различной концентрацией лантана, соотношение интенсивностей между которыми почти не изменяется при уменьшении области освещения кристалла. Это говорит в пользу слоистого расположения фаз, так как в случае их пространственного распределения соотношение фаз изменялось бы при уменьшении области освещения. О том, что кристалл состоит из слоев с различной концентрацией лантана, свидетельствуют и узкие кривые качания, записанные на всех трех угловых положениях максимумов рис. 5, которые в точности совпадают друг с другом за вычетом разницы в брэгговских углах отражения.

На рис. 6 приведены профили рефлекса (2 0 18) кристалла Bi2201 (BSCO с двойным легированием Pb+La, в котором подавлена модуляция). Кривые были записаны с ограниченной до 2 мм по высоте щелью на счетчике для повышения чувствительности к разориентации в **ab**-плоскости осей отдельных слоев кристалла друг относительно друга. Хорошо видно, что рефлекс не только состоит из нескольких пиков, но и максимумы их интенсивности наблюдаются при различных углах поворота образца вокруг

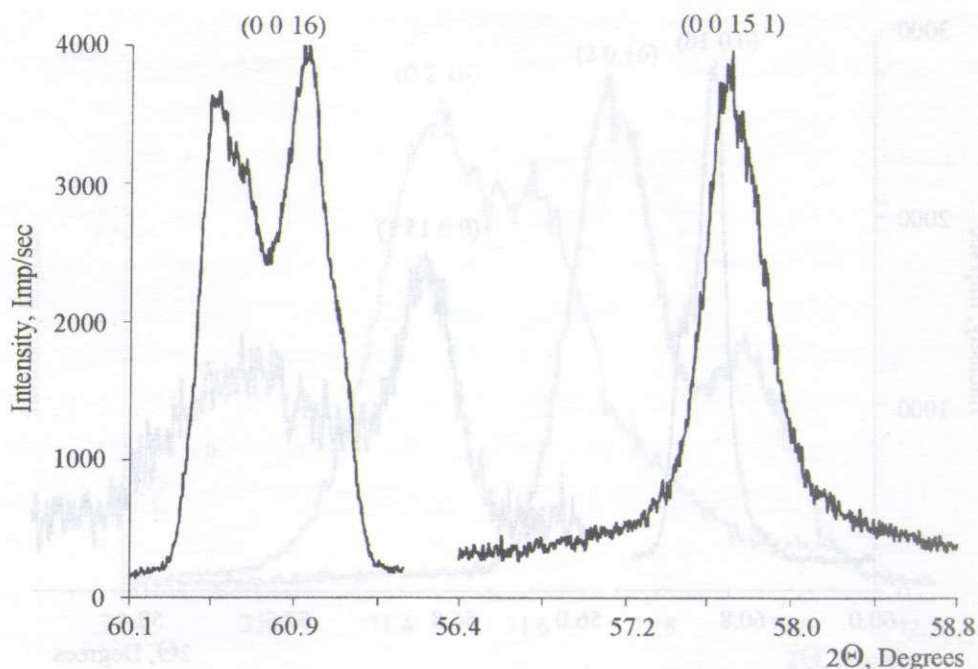


Рис. 4. Кривые (0 0 16) и (0 0 15 1) монокристалла BSLCO La-0.12-2#3 с расслоением на два типа слоев с различными концентрациями лантана, но одним и тем же типом моноклинной сверхрешетки.

нормали к ростовой поверхности. Отметим, что в этом кристалле, полученном на той же ростовой установке, что и La-0.45-1#1, наблюдается точно такой же рефлекс (0 0 28) с узкой кривой качания, как и на рис. 1.

Таким образом, структурное совершенство вдоль оси с монокристаллов BSLCO и Bi2201+La+Pb, выращенных свободным ростом в пустотах, примерно одинаково. Но подавление модуляции при двойном легировании сопровождается появлением неоднородности в параметрах решеток вдоль осей **a** и **b**. Это приводит к закручиванию отдельных слоев друг относительно друга, компенсирующему несоответствие в параметрах решетки близлежащих слоев. В кристаллах без модуляции неизбежные колебания ростовых условий вызывают неравномерное распределение легирующих элементов. Периодическое внедрение междоузельного кислорода в кристаллах BSLCO, приводящего к появлению несоразмерной модулированной сверхрешетки, одновременно повышает вероятность вхождения ионов  $\text{La}^{3+}$  вблизи этих центров дополнительного отрицательного заряда. По нашему мнению, это и является главной причиной колебания величины щели на периоде сверхрешетки [6, 7]. Присутствие дополнительной периодичности снижает вероятность разбиения кристаллов на блоки в *ab*-плоскости. При этом “гофрированная”



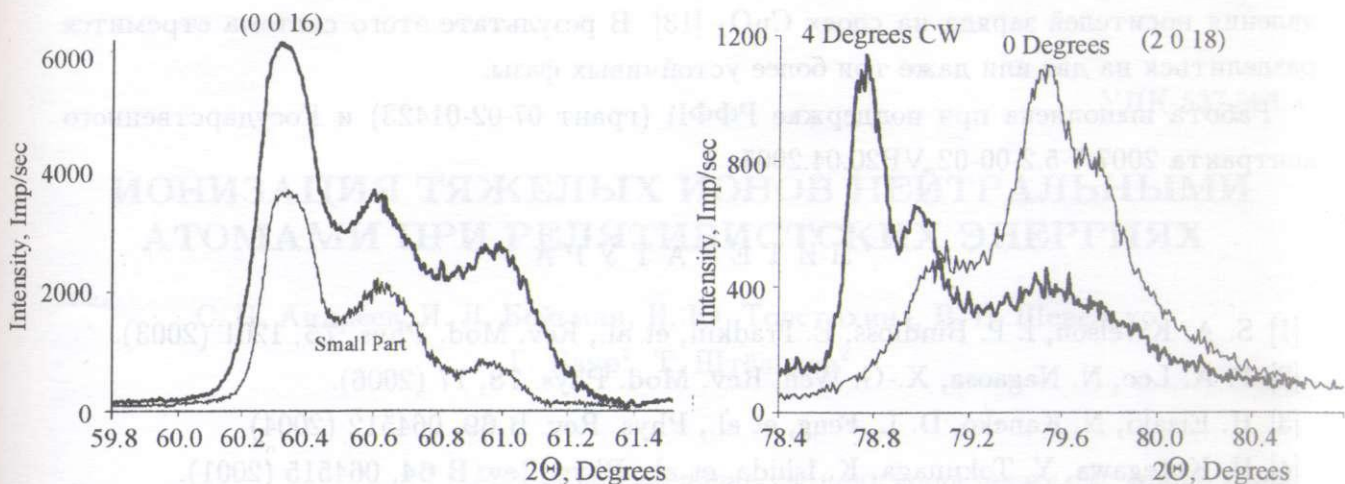


Рис. 5. Расслоение кристалла BSLCO с  $x \approx 0.2$  на три фазы с различными концентрациями лантана.

Рис. 6. Закручивание отдельных слоев кристалла с различными значениями параметров решетки вдоль оси  $a$  в кристалле с двойным легированием  $Pb+La$ , в котором отсутствует модулированная свергрешетка.

поверхность из-за почти синусоидальных смещений атомов со своих средних позиций в кристаллах с модуляцией препятствует также закручиванию отдельных слоев вокруг оси  $c$ . Поэтому неизбежные колебания ростовых условий приводят к слоистой неоднородности монокристаллов BSLCO. Это выгодно отличает данную систему от всех других известных систем ВТСИ, в которых модуляция отсутствует и наблюдается разбиение на блоки или страйпы в  $ab$ -плоскости.

Наблюдающееся в настоящей работе общее увеличение слоистой неоднородности монокристаллов BSLCO при уменьшении концентрации лантана, по нашему мнению, является следствием двух одновременно действующих факторов. С одной стороны, коэффициент вхождения лантана в кристалл возрастает с уменьшением его концентрации в жидкой фазе [12]. При быстром росте диффузионные процессы не успевают выравнять пониженную концентрацию лантана вблизи ростовой поверхности, что приводит к увеличению вероятности чередования слоев с различной концентрацией лантана. С другой стороны, при малых концентрациях лантана ( $x < 0.3$ ) образуются кристаллы, отвечающие overdoped области фазовой диаграммы. Наши оценки показывают, что в этой области исчезают внутренние межслоевые напряжения, необходимые для по-



явления носителей заряда на слоях  $\text{CuO}_2$  [13]. В результате этого система стремится разделиться на две или даже три более устойчивых фазы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-02-01423) и Государственного контракта 2007-7-5.2-00-02 VP20.04.2007.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] S. A. Kivelson, I. P. Bindloss, E. Fradkin, et al., *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1201 (2003).
- [2] P. A. Lee, N. Nagaosa, X.-G. Wen, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 17 (2006).
- [3] H. Eisaki, N. Kaneko, D. L. Feng, et al., *Phys. Rev. B* **69**, 064512 (2004).
- [4] H. Kotegawa, Y. Tokunaga, K. Ishida, et al., *Phys. Rev. B* **64**, 064515 (2001).
- [5] Jan Zaanen, *Nature Physics* **2**, 138 (2006).
- [6] K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, et al., *Nature (London)* **415**, 412 (2002).
- [7] A. Sugimoto, S. Kashiwaya, H. Eisaki, et al., *Phys. Rev. B* **74**, 094503 (2006).
- [8] M. Onoda, A. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa, *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, L833 (1988).
- [9] Mao Zhiqiang, Fan Chenggao, Shi Lei, et al., *Phys. Rev. B* **47**, 14467 (1993).
- [10] В. П. Мартовицкий, А. Крапф, Л. Дюди, *Письма в ЖЭТФ* **85**, 349 (2007).
- [11] В. П. Мартовицкий, *ЖЭТФ* **129**, 1087 (2006).
- [12] W. L. Yang, H. H. Wen, Y. M. Ni, et al., *Physica C* **308**, 294 (1998).
- [13] В. П. Мартовицкий, *Краткие сообщения по физике ФИАН*, No. 5, 3 (2006).

Поступила в редакцию 14 января 2008 г.