

УДК 548.4:537.312

ПЛАСТИНЧАТОЕ СТРОЕНИЕ ВТСП КРИСТАЛЛОВ Bi , ВЫРОСШИХ В КАВЕРНАХ РАСТВОРА-РАСПЛАВА ШИХТЫ В KCl

В. П. Мартовицкий, В. В. Родин

Структурные исследования не самых совершенных кристаллов Bi_{2201} , Bi_{2212} и Bi_{2223} показали, что все они состоят из набора макропластин, параллельных базисной плоскости (ab). Эти пластины в случае фазы Bi_{2223} с узкой областью гомогенности состоят из чередующихся прослоек фаз Bi_{2223} и Bi_{2212} , а в кристаллах Bi_{2201} с широкой областью гомогенности – из прослоек двух типов модуляционных двойников. Расщепление кристаллов на ряд тонких пластин с преимущественной разориентацией их вокруг оси, перпендикулярной компоненте модуляционного вектора в ab -плоскости, после нескольких циклов термоциклирования от комнатной температуры до гелиевой также является проявлением пластинчатого строения. Эти факты позволяют предположить быстрый нетангенциальный механизм роста кристаллов в кавернах раствора-расплава KCl , при котором дефекты концентрируются между относительно совершенными независимо нарастающими пластинами толщиной примерно несколько сотен ангстрем каждая.

ВТСП кристаллы Bi_{2201} , 2212 и 2223 -фаз, выращенные в кавернах раствора-расплава шихты в KCl [1 – 3], более восьми лет успешно используются для изучения механизма высокотемпературной сверхпроводимости [4 – 7]. KCl при этой технологии служит не только растворителем, но и буфером между стенками алундового тигля и каверной, уменьшая количество примесей в ростовой зоне, а свободный рост

и отсутствие контакта с раствором–расплавом обеспечивают высокое структурное совершенство кристаллов. Однако, по нашему мнению, существует еще одна причина высокого качества кристаллов, полученных по данной технологии: высокая скорость их образования и связанное с нею пониженное содержание примесей в совершенных участках кристалла. В теории роста кристаллов известны два основных механизма роста кристаллов: медленный классический (слоевой) рост с последовательным нарастанием мономолекулярных слоев по основным граням кристаллов и быстрый нетангенциальный рост, который может реализоваться либо в виде пучков параллельных волокон, либо толстых пакетов слоев (макрослоев) толщиной в несколько сотен или даже тысяч ангстрем [8]. В последнем случае дефекты кристаллической решетки и примеси концентрируются между макрослоями по механизму Тиллера [9], а сами макропластины имеют повышенное структурное совершенство. Такие кристаллы имеют ярко выраженное пластинчатое строение, которое наблюдается даже в кристаллах с изометричной структурой, например, природных алмазах кубического габитуса [10].

Высокое качество кристаллов, полученных по данной технологии, было многократно подтверждено в ходе исследований механизма сверхпроводимости [4 – 7]. Однако особенности роста и структуры этих кристаллов наиболее ярко проявились при "неудачных", то есть не полностью оптимизированных процессах выращивания, проведенных при отработке технологии. В настоящей работе представлены данные структурных исследований и измерения характеристик переходов в сверхпроводящее состояние ряда таких кристаллов и кристаллов, изменивших структуру либо после нескольких циклов термоциклирования от комнатной температуры до гелиевой, либо просто после выдержки кристаллов при комнатной температуре в течение нескольких лет. Представленные результаты позволяют утверждать, что ВТСП кристаллы Bi всех трех фаз состоят из макрослоев, параллельных базисной плоскости (001) с толщиной отдельных слоев в несколько сотен ангстрем. Это свидетельствует в пользу быстрого нетангенциального роста кристаллов в кавернах раствора–расплава KCl .

Исследовались кристаллы $Bi2201$, $Bi2212$ и $Bi2223$, полученные по разработанной в нашей лаборатории технологии роста в специально сформированных кавернах в растворе–расплаве шихты в KCl [1 – 3]. Образцы отбирались по внешнему виду: отсутствию видимых поверхностных дефектов и изгиба кристаллов. Средний размер кристаллов $1 \times 0.5 - 0.7 \times 0.002 - 0.005 \text{ м.м}^3$. Структурные характеристики кристаллов изучались по разработанной авторами методике, позволяющей выявлять тонкие особенности основной и модулированной структур кристаллов [2]. Кривые переходов были

получены измерением магнитной восприимчивости на переменном токе.

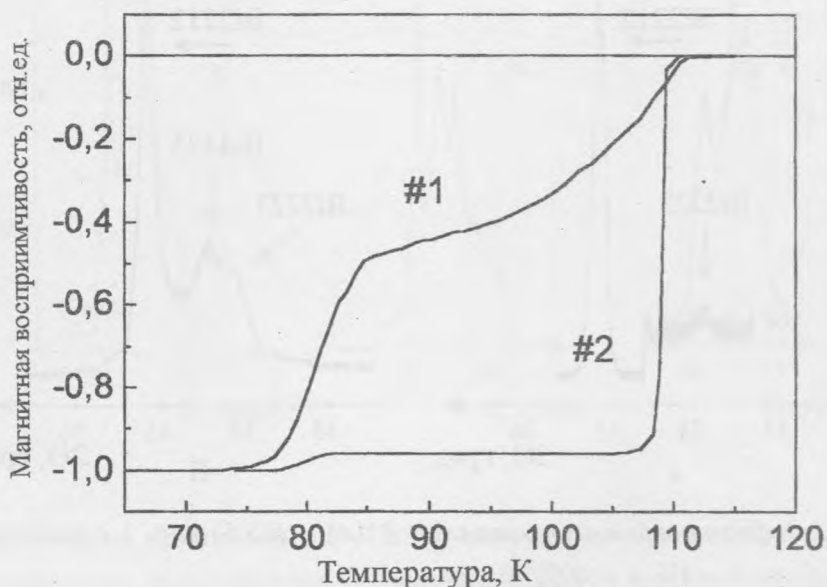


Рис. 1. Кривые магнитной восприимчивости кристаллов из серии III-159, состоящих из чередующихся прослоек фаз $Bi2223$ и $Bi2212$.

На рис. 1 приведены кривые перехода двух кристаллов из процесса III-159, состоящих из смеси фаз $Bi2212$ и $Bi2223$, нормированные на единицу. Для этих же кристаллов на рис. 2 приведены фрагменты дифрактограмм в области углов $33 - 36^\circ$, которые представляются нам наиболее информативными с точки зрения анализа фазового состава кристаллов Bi -ВТСП. В этом угловом диапазоне глубина проникновения рентгеновских лучей $Cu-K_\alpha$ составляет $3,4 - 3,7$ микрона [11]. В используемой для съемок геометрии на отражение лучей по Брэггу–Брентано размеры падающего на кристалл рентгеновского пучка равны 12×4 мм². Поскольку размеры исследованных кристаллов не превышали $1 \times 1 \times 0,003$ мм³, то можно утверждать, что на представленных фрагментах дифрактограмм отражен полный фазовый состав кристаллов.

Величина сигнала магнитной восприимчивости для фазы $Bi2223$ кристалла #1 на рис. 1 составляет примерно $25 - 30\%$ от общего сигнала, тогда как по рентгеновским данным содержание высокотемпературной фазы в этом кристалле не превышает двух-трех процентов. Примерно такая же разница наблюдается и для кристалла #2. Если по амплитуде сигнала магнитной восприимчивости содержание высокотемпературной фазы может быть оценено в $95 - 97\%$, то по рентгеновским данным ее содержание

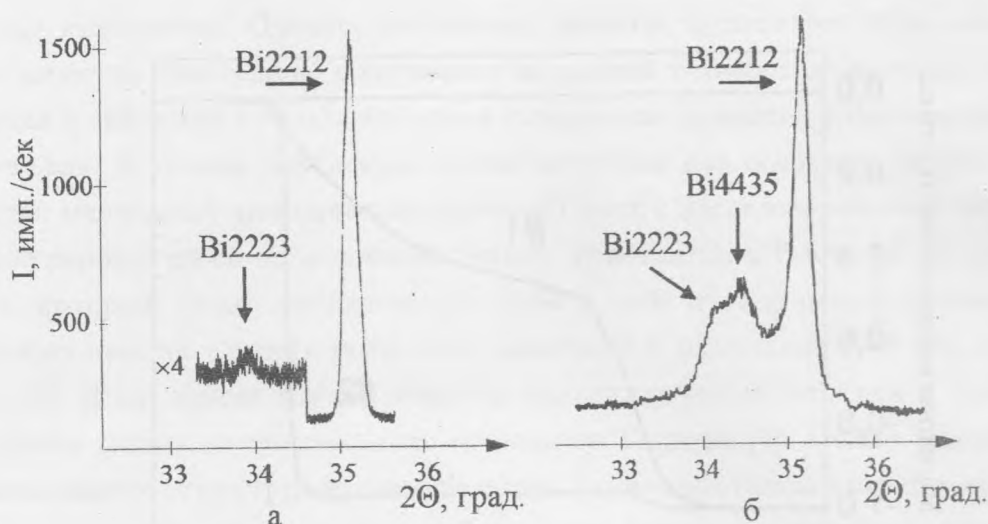


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм кристаллов #1(а) и #2(б) рис. 1 с содержанием высокотемпературной фазы 2 – 3% и ~ 40%.

не превышает 40%. Отметим, что пик высокотемпературной фазы на рентгенограмме существенно уширен и может быть интерпретирован как состоящий из двух близко расположенных пиков фаз $Bi2223$ и $Bi4435$. Структура последней фазы имеет одну половину элементарной ячейки, как у $Bi2223$, а вторую – как у $Bi2212$.

Такое расхождение между данными магнитной восприимчивости и рентгеновскими данными может объясняться расположением высокотемпературной ($T_c = 110\text{ K}$) $Bi2223$ фазы: тонкие слои этой фазы покрывают всю поверхность кристалла, приводя к выталкиванию магнитного потока практически из всего объема образца при $T < 110\text{ K}$, и экранированию $Bi2212$ фазы. Подобное слоистое строение кристаллов было подтверждено при исследовании кристаллов под малыми углами ($4 - 7^\circ$). Глубина проникновения рентгеновских лучей в кристалл в этом диапазоне углов составляет $0.5 - 0.6\text{ мкм}$ [11]. В результате этих исследований нами было установлено, что большая часть слоев высокотемпературной фазы сконцентрирована в центральной по толщине области кристалла, а ближе к поверхности преобладают прослойки фазы $Bi2212$ [12].

Таким образом, макрослоистый рост фазы $Bi2223$ с узкой областью гомогенности приводит к чередованию пластин либо с тремя, либо с двумя слоями CuO в элементарной ячейке.

Такой же механизм роста фазы $Bi2201$ с широкой областью гомогенности приводит к чередованию пластин одной и той же фазы, но двух различных модуляционных

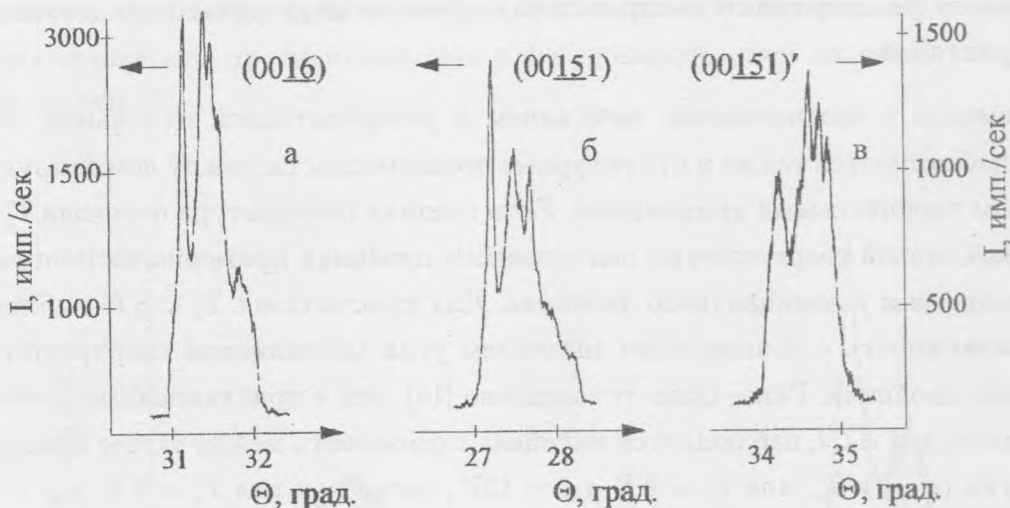


Рис. 3. Кривые качания кристалла АН-71 N 1, записанные для основного рефлекса (0016) и спутных рефлексов доминирующего двойника (00151) и подчиненного двойника (00151)'.

двойников. Только у фазы $Bi2201$ у вектора модулированной сверхрешетки имеется компонента несоразмерной модуляции вдоль оси c [13]. Из-за этой компоненты упаковка слоев вдоль положительного направления оси c сдвинута либо в положительном направлении оси a ($\mathbf{q} = \mathbf{a} \times q_a + \mathbf{c} \times q_c$), либо в отрицательном ($\mathbf{q} = \mathbf{a} \times q_a - \mathbf{c} \times q_c$). При росте макрослоями в плоскости ab и вхождении примесей и дефектов между этими слоями границы между слоями превращаются в малоугловые границы наклона с разориентацией в несколько десятых градуса. Ранее нами было установлено [2], что между кривыми качания модуляционных двойников существует небольшая разориентация решеток даже в том случае, когда кривая качания рефлекса основной решетки состоит из одного очень узкого пика. В менее совершенных кристаллах наблюдается картина, показанная на рис. 3. На нем видно, что суммарное соотношение интенсивностей кривых качания спутных рефлексов (00151) и (00151)' модуляционных двойников относится примерно как 2:1. При этом интенсивности отдельных блоков на кривой качания основного рефлекса (0016) не соответствуют интенсивностям тех же самых блоков на кривых качания спутных рефлексов. Кроме того, наблюдается дополнительный характер распределения интенсивностей между двумя спутными рефлексами: если для одного из пиков на кривой (00151) наблюдается максимум интенсивности, то для этого же пика на кривой (00151)' обнаруживается пониженная интенсивность. Это свидетель-

ствуует в пользу неоднородного распределения прослоек двух различных двойников по толщине кристалла.

Одновременно с неоднородным залеганием и разориентацией отдельных пластин двойников наблюдаются также и структурные неоднородности между доминирующим и подчиненным двойниковыми индивидами. Если средняя температура перехода $T_c > 5 K$, то угол моноклинной сверхрешетки подчиненного двойника примерно на полградуса – градус больше, чем у доминантного двойника. Для кристаллов с $T_c < 3 K$ наблюдается обратная зависимость с пониженным значением угла моноклинной сверхрешетки для подчиненного двойника. Ранее было установлено [14], что в кристаллах, полученных из раствора–расплава KCl , наблюдается линейная зависимость между углом моноклинной сверхрешетки (α_M) и T_c : для $T_c = 9 K$ $\alpha_M = 127^\circ$, тогда как для $T_c = 0 K$ $\alpha_M = 121.8^\circ$. Поскольку в течение восьми лет нам не встретилось ни одного исключения из этого правила, то можно предположить: 1) двойникование при макрослоистом росте с различными параметрами у двойников и малоугловыми границами между ними является следствием компенсации колебаний состава компонентов вблизи ростовой поверхности; 2) наиболее совершенные кристаллы $Bi2201$ при росте из раствора–расплава KCl имеют значение $T_c \sim 3 - 5 K$.

Еще одна особенность двойниковой структуры в кристаллах $Bi2201$ относится к неравномерности распределения двойников с двух сторон кристаллов. В используемой нами геометрии по Брэггу–Брентано падающий и отраженный рентгеновские лучи находятся с одной стороны кристалла, а толщины исследуемых кристаллов соизмеримы с глубиной проникновения рентгеновских лучей в кристалл. Поэтому в силу экспоненциального спада интенсивности пучка по мере проникновения в кристалл приповерхностные слои кристалла с освещаемой рентгеном стороны имеют большую интенсивность отражения по сравнению с участками кристалла, прилегающими к обратной стороне. Естественно, что после переклейки кристалла обратной стороной к рентгеновскому пучку вклады приповерхностных участков в суммарную интенсивность меняются местами. При этом нами было установлено, что доминирующий двойник с одной стороны кристалла становится подчиненным с противоположной стороны. Если принять модель последовательного нарастания макрослоев с обеих сторон первоначальной тонкой свободно выросшей пластинки, то тогда на каждой стороне преимущественно растет двойник с одним и тем же знаком сдвига слоев вдоль положительного направления оси c , тогда как другой двойниковый индивид появляется только для компенсации нестехиометрии состава. При учете не только направления модуляционного вектора,

но и относительной разориентации двойников в таких условиях реализуется кристалл с четырьмя основными прослойками, что и наблюдалось нами на очень совершенном кристалле $Bi2201$ [2].

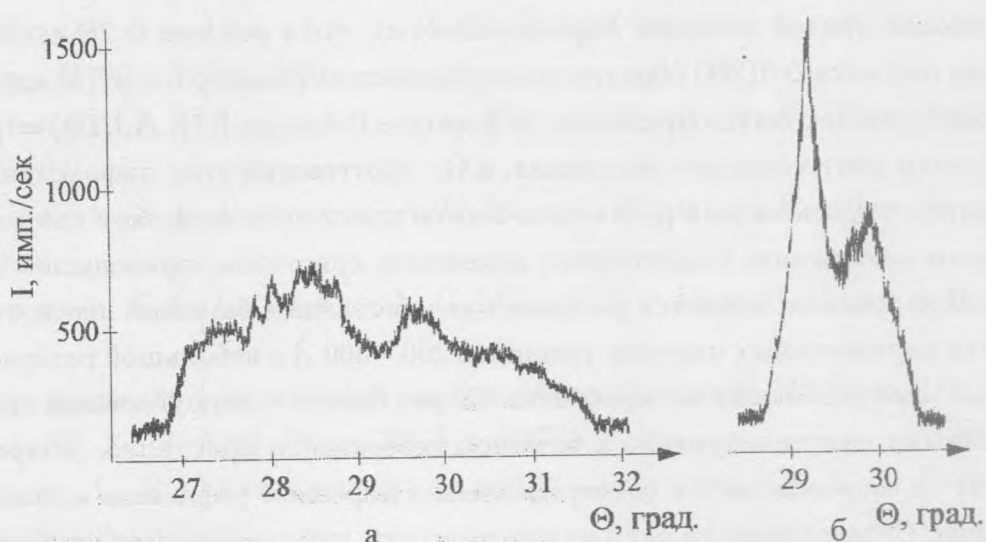


Рис. 4. Кривые качания кристалла АН-71 N 6, записанные после нескольких циклов термоциклирования от комнатной температуры до гелиевой. Кривая (а) получена при качании кристалла вокруг оси \mathbf{b} , не содержащей модуляционную компоненту в \mathbf{ab} -плоскости кристалла, а кривая (б) – после поворота кристалла на 90° вокруг нормали к плоскости пластины.

Еще одним проявлением пластинчатого строения ВТСП кристаллов Bi является особенность изменения структуры некоторых кристаллов либо после нескольких циклов термоциклирования от комнатной температуры до гелиевой, либо просто после выдержки кристаллов при комнатной температуре в течение нескольких лет после получения. На рис. 4 приведены кривые качания кристалла $Bi2201$ (АН-71 N 6) после проведения серии измерений в магнитном поле до $28T$ в Гренобле. Кривые, записаны при качании вокруг двух осей: не содержащей модуляционную компоненту (а) и после поворота кристалла вокруг нормали к пластине на 90° (б). Хорошо известно, что рентгеновские методики чувствительны к разориентациям только вокруг оси, перпендикулярной к плоскости дифракции (вертикальной в дифрактометре ДРОН 2.0). Нужно подчеркнуть, что кривые качания кристаллов этой серии, прописанные сразу после выращения, по ширине не превышали одного градуса и состояли из нескольких острых

интенсивных пиков. Анизотропное уширение кривой качания до 5 градусов с одновременным исчезновением острых пиков легко объясняется, если допустить, что кристалл, ранее состоявший из почти параллельных слоев, раскрывается как книжка вокруг одной из осей. Анализ уширений рефлексов в режиме Θ - 2Θ сканирования позволяет оценить толщину области когерентного рассеяния (о.к.р.) рентгеновских лучей для каждого отдельного пика на кривой качания. Хорошо известно, что в режиме Θ - 2Θ сканирования полуширина рефлекса $\Delta\beta(2\Theta)$ обратно пропорциональна размеру о.к.р. (h) вдоль вектора дифракции и может быть определена по формуле Селякова [15]: $\Delta\beta(2\Theta) = \frac{0.94\lambda}{h \cos \Theta}$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, а Θ – брэгговский угол дифракции. Сравнение полуширин рефлексов для различных блоков кристалла позволяет сделать вывод, что основным механизмом структурных изменений кристалла, приводящим к уширению его кривой качания, является расщепление кристалла в базисной плоскости на ряд более тонких параллельных пластин толщиной 200 – 300 Å с небольшой разориентацией между ними. При разбиении же кристалла на ряд блоков с малоугловыми границами, расположенными перпендикулярно к базисной поверхности кристалла, уширение кривой качания не сопровождается одновременным уширением рефлексов в режиме Θ - 2Θ сканирования. Справедливости ради нужно заметить, что степень структурных изменений различна даже для кристаллов из одной и той же серии АН-71. Например, кристалл N 3 почти не изменился, а кристалл N 8 имел промежуточное значение ширины кривой качания в 3 градуса.

Точно такое же анизотропное расщепление с разориентацией пластин вокруг одной оси нами наблюдалось и на кристаллах $Bi2212$, выращенных при избытке меди и кальция после двухлетней выдержки их при комнатной температуре.

Авторы выражают признательность Г. А. Калюжной, под руководством которой выращивались кристаллы, а также Ю. И. Гориной и Н. Н. Сентюриной, принимавших непосредственное участие в выращивании кристаллов. Особая благодарность В. А. Степанову за предоставленные кривые магнитной восприимчивости и критические замечания.

Работа поддержана Министерством Науки и Технологий (программа "Сверхпроводник"), Президиумом РАН (проект "Квантовая макрофизика" комплексной программы Президиума РАН на 2002 г.) и РФФИ гранты N 02-02-16247 и N02-02-17133.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Gorina J. I., Kaljuzhnaia G. A., Ktitorov V. I., et al. Solid State

- Commun., **91**, 615 (1994).
- [2] Martovitsky V. P., Gorina J. I., and Kaljuzhnaia G. A. Solid State Commun., **96**, 893 (1995).
- [3] Gorina J. I., Kaljuzhnaia G. A., Ktitorov V. I., et al. Solid State Commun., **110**, 287 (1999).
- [4] Vedeneev S. I., Jansen A. G. M., Haanappel E., and Wyder P. Phys. Rev., **B 60**, 12467 (1999).
- [5] Vedeneev S. I., Jansen A. G. M., and Wyder P. Phys. Rev., **B 67**, 052202 (2003).
- [6] Vedeneev S. I., Jansen A. G. M., and Wyder P. Phys. Rev., **B 62**, 5997 (1999).
- [7] Vedeneev S. I., Jansen A. G. M., and Wyder P. Physica, **B 300**, 38 (2001).
- [8] Процессы реального кристаллообразования (сборник статей), М., Наука, 1977, 235 с.
- [9] Tiller W. A. J. Appl. Phys., **29**, 611 (1958).
- [10] Orlov Yu. L., Bulienkov N. A., and Martovitsky V. P. Phys. Chem. Minerals, **8**, 105 (1982).
- [11] Blanton T. N., Barnes C. L., and Lelental M. Physica, **C 173**, 152 (1991).
- [12] Мартовичский В. П., Родин В. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 6, 36 (1999).
- [13] Gao Y., Lee P., Ye J., et al. Physica, **C 160**, 431 (1989).
- [14] Gorina J. I., Kaljuzhnaia G. A., Martovitsky V. P., et al. Solid State Commun., **108**, 275 (1998).
- [15] Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электрооптический анализ, М., Металлургия, 1970.

Поступила в редакцию 2 июля 2003 г.