

## Существование двух типов совершенных монокристаллов



В. П. Мартовицкий<sup>1)2)</sup>, А. Крапф<sup>+2)</sup>, Л. Дюди<sup>+2)</sup>

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>+</sup>Humboldt Universitat, Institut für Physik, Newtonstrasse 15, 12489 Berlin, Germany

Поступила в редакцию 19 февраля 2007 г.

Установлено существование двух типов совершенных монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  с одной и той же концентрацией лантана  $x = 0.64$  и избыточного кислорода  $\delta = 0.237$ . В монокристаллах первого типа, полученных при медленном охлаждении (время синтеза 90–105 ч), наблюдается моноклинная сверхрешетка и отсутствует сверхпроводящий переход вплоть до 2 К. Кристаллы второго типа были получены при быстром охлаждении (время синтеза 30–40 ч) и характеризуются ромбической сверхрешеткой и  $T_c = 18$  К. Таким образом, температура сверхпроводящего перехода определяется не только концентрацией носителей, но и конфигурацией дефектов. В монокристаллах, полученных при медленном охлаждении, в диапазоне концентраций лантана  $x = 0.3–0.5$  преобладает ромбическая сверхрешетка, тогда как в диапазоне  $x = 0.75–0.85$  доминирующей является моноклинная сверхрешетка. Это объясняет высокие значения  $T_c$  при оптимальном легировании ( $x = 0.4$ ) и отсутствие сверхпроводимости при  $p < 0.10$ .

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

Отличительной структурной особенностью всех известных материалов высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) является слоистое строение с чередованием вдоль оси  $c$  двух различных структур. В более мягкой структуре (называемой иногда “резервуаром заряда”) всегда присутствует тот или иной тип структурных дефектов, которые приводят к появлению носителей на слоях  $\text{CuO}_2$ . Дефекты возникают из-за несоответствия сильнейших длин связей в двух структурах. Анализ максимальных значений  $T_c$  ( $T_c^{\text{max}}$ ) в системах ВТСП с одним слоем меди приводит к выводу, что значение  $T_c^{\text{max}}$  не превышает 40 К при расположении дефекта в слое, непосредственно прилегающем к слою  $\text{CuO}_2$ , тогда как оно может достигать 98 К в тех системах, в которых дефекты расположены в более отдаленном слое [1]. Однако этот вывод был получен при сравнении разных систем ВТСП, тогда как для окончательного ответа на вопрос о влиянии дефектов на сверхпроводящие свойства необходимо сравнивать различные дефектные конфигурации в рамках одной и той же системы. Если значение  $T_c$  зависит не только от концентрации носителей ( $p$ ), но также и от различных регулярных дефектных конфигураций в решетке, то диаграмма состояния ВТСП неизбежно должна быть трехмерной. Важно подчеркнуть, что речь идет не

о различных вариантах упорядочения носителей заряда в слоях  $\text{CuO}_2$  и так называемых “магических” числах [2, 3] (что также оказывает влияние на  $T_c$ ), а о более грубом эффекте расположения дефектов в “резервуарах заряда”, например, катионов стронция в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CO}_4$  (LSCO) или катионов лантана в системе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (BSLCO).

Система BSLCO является идеальной для ответа на вопрос о возможном влиянии различных дефектных конфигураций на температуру сверхпроводящего перехода, поскольку в ее структуре имеется два различных слоя по отношению к медь-содержащему слою: непосредственно примыкающий слой  $\text{SrO}$  и более удаленный слой  $\text{BiO}$ . Кроме того, из-за внедрения избыточного кислорода в слой  $\text{BiO}$  и частичного замещения позиций стронция как лантаном, так и висмутом, в этих кристаллах наблюдается несоразмерная модулированная сверхрешетка [4, 5], параметры которой очень чувствительны к концентрации и положению дефектов. В предыдущей работе одного из авторов [6] было показано, что в совершенных монокристаллах BSLCO наблюдается два типа модулированных сверхрешеток: с моноклинной симметрией, как в нелегированных монокристаллах  $\text{Bi}2201$ , и с практически ромбической симметрией, как в монокристаллах  $\text{Bi}2212$ .

В настоящей работе установлено существование двух типов монокристаллов BSLCO с совершенной средней структурой и концентрацией лантана  $x =$

<sup>1)</sup>e-mail: martov@okb.lpi.troitsk.ru

<sup>2)</sup>V.P. Martovitsky, A. Krapf, L. Dudy.

0.64–0.70, но с различными сверхрешетками. Монокристаллы с моноклинной сверхрешеткой растут преимущественно при медленных скоростях кристаллизации (время синтеза 90–105 ч) и имеют значение  $T_c < 2$  К, тогда как монокристаллы с ромбической сверхрешеткой образуются при быстрой кристаллизации (время синтеза 30–40 ч) и имеют значение  $T_c = 12–18$  К. Это означает, что общепринятая в настоящее время двумерная диаграмма состояния  $T_c$ - $x$  на самом деле является трехмерной, поскольку  $T_c$  зависит также от регулярных дефектных конфигураций в “резервуарном” слое. При медленной кристаллизации в диапазоне концентраций лантана = 0.3–0.5 преобладает ромбическая сверхрешетка, тогда как для  $x = 0.7–0.85$  – моноклинная сверхрешетка. Это объясняет высокие значения  $T_c$  при оптимальном легировании ( $x = 0.4$ ) и отсутствие сверхпроводимости при  $p < 0.10$  на известной двумерной диаграмме состояния [7].

**Эксперимент.** Монокристаллы BSLCO были получены методом кристаллизации из собственного флюса [8] с различными скоростями охлаждения (от 0.5 град/ч до 5 град/ч) и суммарным временем синтеза от 30 до 105 ч. При этом лучшие по структурному совершенству кристаллы выростали внутри газовых камер, образующихся внутри расплава [9]. В таких кристаллах были узкими не только кривые качания рентгеновских рефлексов, но и наблюдалось более однородное распределение лантана и междуузельного кислорода между блоками кристалла. Именно такие образцы в большинстве случаев использовались для исследований. Состав кристаллов определялся методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, температура сверхпроводящего перехода измерялась по магнитной восприимчивости.

Структурные исследования монокристаллов проводились на рентгеновском дифрактометре с графитовым монохроматором путем записи рефлексов в режимах ( $\varphi - 2\theta$ ) сканирования и  $\varphi$ -сканирования (кривые качания). Поскольку во всем диапазоне концентраций лантана от  $x = 0$  до  $x = 0.85$  в кристаллах наблюдается модулированная сверхрешетка, нами использованы трехиндексные обозначения для рефлексов от усредненной решетки с четным третьим индексом  $L$ . В то же время сателлитные рефлексы приведены с четырьмя индексами и нечетным значением третьего индекса  $L$  согласно работе [10]. Использование нечетного индекса  $L$  для сателлитных рефлексов учитывает соразмерную компоненту модуляционного вектора вдоль оси  $c$ . В этом случае модуляционный вектор ромбической сверхрешетки записывается как  $[0, q_b, 0]$ , а степень моноклинизации сверх-

решетки пропорциональна значению компоненты  $q_c$ . Ранее на нелегированных монокристаллах Bi2201 была установлена линейная зависимость между углом моноклинной сверхрешетки и температурой сверхпроводящего перехода [11]. Поэтому были все основания предполагать, что и в монокристаллах BSLCO с одной и той же концентрацией лантана и междуузельного кислорода, но с различными типами сверхрешеток, могут наблюдаться различные значения  $T_c$ .

С целью повышения точности измерения компонент модуляционного вектора для пары сателлитных рефлексов  $(0\ 0\ 15\ 1)$  и  $(0\ 0\ 17\ \bar{1})$  прописывались кривые  $\varphi - 2\theta$  сканирования для определения межплоскостных расстояний ( $d$ ), а также кривые качания для определения углов  $\varphi$  между направлением средней структуры  $[001]$  и нормалью к плоскости дифракции каждого рефлекса. Компоненты модуляционного вектора  $q_b$  и  $q_c$  определяются из совместного решения уравнений кристаллографии для ромбической решетки:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{(q_b)^2}{b^2} + \frac{(L \pm q_c)^2}{c^2}}};$$

$$\cos \varphi = \frac{L \pm q_c}{c \times \sqrt{\frac{(q_b)^2}{b^2} + \frac{(L \pm q_c)^2}{c^2}}},$$

где  $b$  и  $c$  являются параметрами средней ромбической решетки, а  $L$  – индекс рефлекса вдоль оси  $c^*$ .

На рис.1 приведены фрагменты обратной решетки монокристаллов BSLCO, на которых большие черные кружки относятся к узлам усредненной решетки, а малые черные кружки – к узлам моноклинной сверхрешетки. Белые кружки на рис.1а относятся к ромбической сверхрешетке с почти нулевым значением компоненты  $q_c$ , для рефлекса  $(0\ 0\ 15\ 1)$  которой угол разориентации больше, чем для этого же рефлекса моноклинной сверхрешетки, тогда как для рефлекса  $(0\ 0\ 17\ \bar{1})$  – меньше. А на рис.1б белые кружки соответствуют моноклинной сверхрешетке с большим значением компоненты  $q_b$  и большими углами разориентации на обоих рефлексах. При точности определения углов в  $0.01^\circ$  такая методика позволяет определять значения компонент модуляционного вектора с точностью до одной единицы в третьем знаке после запятой.

На рис.2 приведены профили сателлитных рефлексов  $(0\ 0\ 15\ 1)$  двух кристаллов BSLCO с совершенной средней решеткой, с одной и той же концентрацией лантана ( $x = 0.64$ ) и междуузельного кислорода ( $\delta = 0.237$ ), но полученных при разных скоростях охлаждения. Полуширины кривых качания на ре-

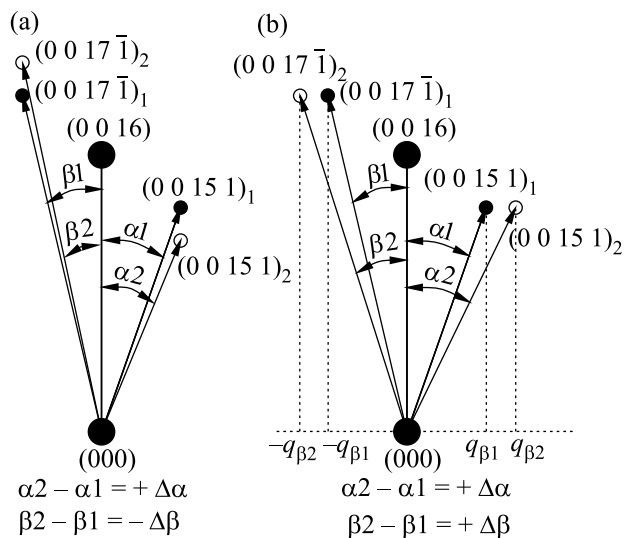


Рис.1. Фрагмент обратного пространства для монокристалла BSLCO с двумя различными значениями компонент модуляционного вектора  $q_c$  (a) или  $q_b$  (b). Масштаб углов отклонения сателлитных рефлексов от направления [001] для наглядности преувеличен (реальные значения  $3.2-4^\circ$ )

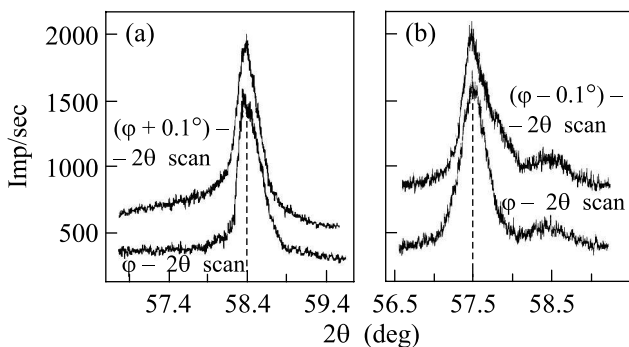


Рис.2. Профили сателлитных рефлексов (00151) для монокристаллов BSLCO с преобладанием моноклинной (a) или ромбической (b) сверхрешеток

флексе (0016) средней структуры для обоих кристаллов не превышали  $0.1^\circ$ . В условиях медленной кристаллизации (время синтеза 100 ч) максимум сателлитного рефлекса наблюдается на угле  $2\theta = 58.4^\circ$  (рис.2a), тогда как при быстрой кристаллизации (время синтеза 40 часов) преобладает максимум на угле  $2\theta = 57.5^\circ$  (рис.2b). Первая сверхрешетка – моноклинная (рис.2a), модуляционный вектор которой равен  $q = 0.237b^* + 0.277c^*$ . В таких монокристаллах не наблюдается сверхпроводящего перехода вплоть до 2 К. При быстрой кристаллизации практически весь объем кристалла имеет ромбическую сверхрешетку с модуляционным вектором  $q = 0.238b^* + 0.037c^*$  (рис.2b). Температура сверхпроводящего перехода

этого кристалла равна 18 К. Отметим, что в каждом кристалле всегда присутствует небольшой объем, имеющий сверхрешетку другого типа. Для точной оценки соотношения объемов с двумя различными типами сверхрешеток каждый профиль рефлекса (00151) прописывался дважды из-за разориентации дифракционных векторов двух сверхрешеток на угол  $\Delta\alpha$  (рис.1a).

При промежуточных временах выращивания (55–80 ч) в кристаллах наблюдаются оба типа модулированных сверхрешеток в примерно равных частях [6]. В этой же работе [6] было предположено, что ромбическая сверхрешетка связана с частичным замещением лантаном позиций висмута. Изменение распределения лантана по структурным позициям при различных скоростях роста согласуется с общей закономерностью смены механизма роста с возрастанием пересыщения. При медленной кристаллизации атомы лантана успевают занять наиболее выгодные с энергетической точки зрения структурные позиции. Однако с увеличением скорости роста повышается вероятность вхождения замещающих примесей в менее вероятные позиции в структуре [12].

Хорошо известно также, что в монокристаллах BSLCO на температуру сверхпроводящего перехода влияет не только концентрация лантана, но и концентрация междоузельного кислорода. Компонента модуляционного вектора  $q_b$  в точности равна величине избыточного кислорода в одной элементарной ячейке. Однако авторы работ [13, 14] предположили отсутствие связи между параметрами модулированной сверхрешетки и концентрацией междоузельного кислорода в слоях  $BiO$ . Наши данные исследований нелегированных монокристаллов  $Bi2201$  показывают небольшое возрастание компоненты  $q_b$  при отжиге кристаллов в атмосфере кислорода и такое же небольшое уменьшение этой же компоненты модуляционного вектора при отжиге в атмосфере аргона. Структурные исследования монокристаллов BSLCO в настоящей работе также подтверждают связь компоненты  $q_b$  с концентрацией междоузельного кислорода.

На рис.3 приведены кривые качания кристалла, который одним своим концом касался газовой каверны, тогда как другим концом уходил в глубь закристаллизованного слитка. Поскольку при синтезе кристаллов используется избыток окиси меди, которая выше  $650^\circ C$  частично разлагается по реакции  $4CuO \rightarrow 2Cu_2O + O_2$ , то выросшие в кавернах кристаллы всегда имеют оптимальную концентрацию кислорода. А в глубине расплава образование избыточной концентрации кислорода в кристаллах за-

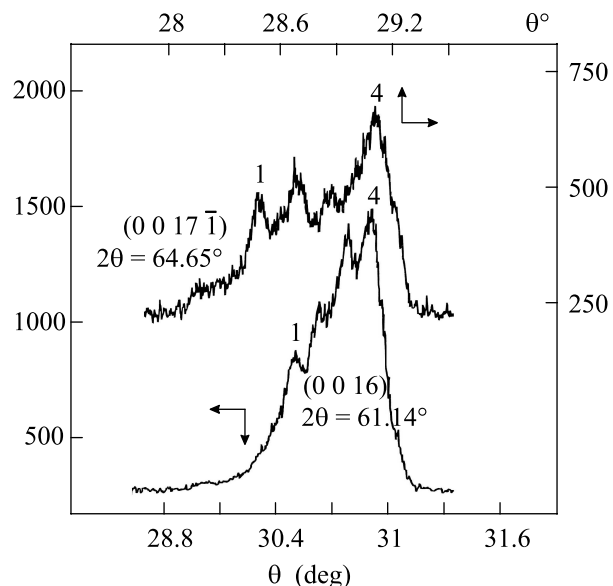


Рис.3. Кривые качания блочного кристалла с различным содержанием кислорода в блоках. Угловое расстояние между блоками 1 и 4 на рефлексе  $(0017\bar{1})$  примерно в полтора раза больше, чем на рефлексе  $(0016)$

трудно. Именно по этой причине монокристаллы BSLCO, полученные методом перекристаллизации с плавающей зоной нагрева, всегда подвергаются длительному отжигу в атмосфере кислорода [1, 15]. На рис.3 хорошо видно, что угловое расстояние между блоками 1 и 4 на кривой качания спутного рефлекса  $(0017\bar{1})$  примерно в полтора раза больше, чем между этими же самыми блоками на кривой качания рефлекса  $(0016)$  средней структуры. Из формул кристаллографии следует, что изменение компоненты  $q_b$  на одну единицу в третьем знаке после запятой приводит к изменению угла  $\Delta\beta$  на  $0.015^\circ$  на рефлексе  $(0017\bar{1})$ , что примерно соответствует точности измерения на дифрактометре. Поскольку диаграммы состояния приводятся с точностью до единицы во втором знаке, оценка концентрации междоузельного кислорода по отклонению кривых качания спутных рефлексов осуществляется с двух-трехкратным запасом. Отметим, что кривые качания спутных рефлексов в исследованных кристаллах такие же узкие, как и кривые качания монокристаллов, приведенных на рис.4 в статье [6].

Нами была предпринята попытка оценить распределение в кристаллах обоих типов сверхрешеток в зависимости от концентрации лантана, для чего были измерены структурные характеристики монокристаллов с концентрацией лантана от  $x = 0.1$  до  $0.85$  с шагом  $x = 0.02-0.03$ . Сразу отметим, что однофазные монокристаллы имели концентрацию лан-

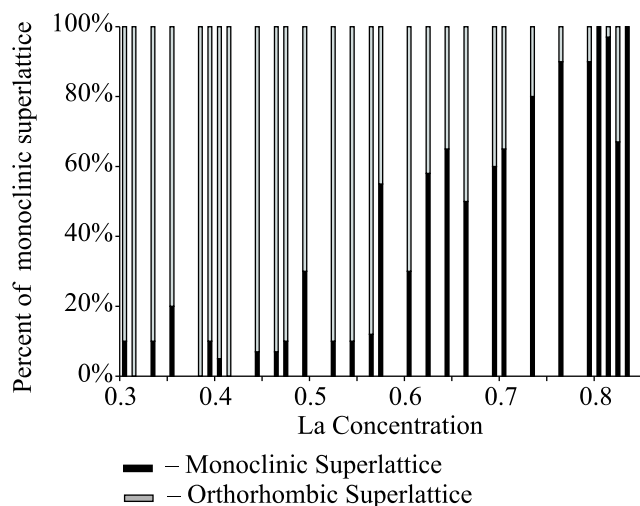


Рис.4. Распределение моноклиной (темный цвет) и ромбической сверхрешеток в кристаллах медленного роста в зависимости от концентрации лантана

тана  $x > 0.3$ , а при меньших концентрациях наблюдалось как минимум две фазы, одна из которых имела состав с оптимальным легированием ( $x \approx 0.4$ ), тогда как вторая фаза была близка к нелегированному составу. Эта область концентраций лантана с нестабильной структурой соответствует *overdoped* области. Аномалии поведения параметров решетки при концентрации дырок больше 0.2 на один атом меди наблюдаются также и в других системах ВТСП, например LSCO [16].

На рис.4 приведены процентные соотношения двух типов модулированных сверхрешеток в зависимости от концентрации лантана. Подчеркнем, что все исследованные кристаллы, данные о которых приведены на рис.4, были получены при медленной кристаллизации (время синтеза 80–105 ч). Именно для таких медленных скоростей выращивания была построена фазовая диаграмма в работе [7]. Хорошо видно, что модулированная сверхрешетка моноклиной симметрии более устойчива при высоких концентрациях лантана, отвечающих *underdoped* области на диаграмме состояния. В то же время сверхрешетка ромбической симметрии преобладает в кристаллах с оптимальной ( $x = 0.4$ ) и *overdoped* концентрацией носителей. Колебания в процентном соотношении двух типов сверхрешеток зависят как от темпа охлаждения расплава, так и от особенностей роста каждого конкретного кристалла.

Полученные данные позволяют предположить, что высокое значение концентрации носителей  $p = 0.1$ , при которой исчезает сверхпроводимость в монокристаллах BSLCO, может быть связана с преобла-

данием в них моноклинной сверхрешетки. По крайней мере, мы точно знаем, что исчезновение сверхпроводимости при рекордно высоком значении  $p = 0.11$  в нелегированных монокристаллах  $Bi2201$  [17] связано с существованием в них только моноклинной сверхрешетки [9] и значение  $T_c^{max}$  в них не превышает 10 К. Хорошо известно также, что в других системах сверхпроводимость наблюдается вплоть до  $p = 0.05$ . Преобладание модулированной сверхрешетки с ромбической симметрией в кристаллах с оптимальной концентрацией лантана ( $x = 0.4$ ) хорошо объясняет высокие температуры сверхпроводящего перехода (36 К). В монокристаллических пленках BSLCO также отмечено отсутствие прямой связи между концентрацией лантана и  $T_c$  [18]. В этих пленках значения  $T_c^{max}$  наблюдались в целом диапазоне концентраций лантана от 0.2 до 0.4, а на рентгенограммах виден непрерывный переход между двумя крайними типами модулированных сверхрешеток.

Авторы работ [1, 19, 20] связывают понижение  $T_c$  в монокристаллах  $Bi_2Sr_{2-x}Ln_xCuO_{6+\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$  и  $Bi$ ) с увеличением беспорядка из-за возрастания разницы в ионных размерах катиона  $Sr^{2+}$  и замещающих его катионов. С нашей точки зрения эти представления не могут объяснить, почему при практически равных значениях ионных радиусов  $La^{3+}$  (1.30 Å) и  $Bi^{3+}$  (1.31 Å) для одного и того же координационного числа 8, согласно системе ионных радиусов Шеннона [21], значения  $T_c^{max}$  в них различаются в 3.5 раза, а также почему в нелегированных монокристаллах  $Bi2201$  оптимальная концентрация носителей достигается при избытке висмута  $x = 0.2$ , тогда как при легировании лантанидами оптимальная концентрация носителей достигается при  $x = 0.4$ . По нашему мнению, именно возможность частичного замещения лантаном позиций висмута может объяснить повышенные значения  $T_c$  в легированных лантаном монокристаллах  $Bi2201$  и пониженные – в нелегированных монокристаллах.

Таким образом, выделение двух различных типов совершенных монокристаллов BSLCO с одной и той же концентрацией лантана и междуузельного кислорода, но с различными значениями  $T_c$  и типами модулированных сверхрешеток, а также целого ряда кристаллов промежуточного типа позволяет предполагать, что двумерная диаграмма состояния  $T_c$ - $p$  на самом деле является трехмерной и зависит от конфигурации дефектов в “резервуаре заряда”. Возможность влияния на эти конфигурации путем изменения скорости кристаллизации или соотношения компонентов  $Bi/Sr$  позволяет надеяться на построение зависимости  $T_c$ - $p$  для каждого типа модулированной

сверхрешетки во всем диапазоне концентраций лантана. А сравнительное изучение свойств специально подобранных пар кристаллов BSLCO с одними и теми же концентрациями лантана и кислорода, но с разными значениями  $T_c$ , может привести к дальнейшему продвижению в понимании механизма высокотемпературной сверхпроводимости.

Работа поддержана грантами “Ведущие научные школы” # НШ-3070.2006.2 и Российского фонда фундаментальных исследований # 07-02-01423 (В.М.), а также German Research Foundation (DFG) # MA2371/3-2 (А.К., L.D.).

1. H. Eisaki, N. Kaneko, D.L. Feng et al., Phys. Rev. B **69**, 064512 (2004).
2. Y. Ando, S. Ono, X. F. Sun et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 247004 (2004).
3. Seiki Komiyama, Han-Dong Chen, Shou-Cheng Zhang et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 207004 (2005).
4. Y. Le Page, W. R. McKinnon, J.-M. Tarascon et al., Phys. Rev. B **40**, 6810 (1989).
5. E. A. Hewat, J. J. Capponi, and M. Marezio, Physica C **157**, 502 (1989).
6. В. П. Мартовицкий, ЖЭТФ **129**, 1087 (2006).
7. Y. Ando, Y. Hanaki, S. Ono et al., Phys. Rev. B **61**, R14956 (2000).
8. I. Matsubara, H. Tanigawa, T. Ogura et al., Appl. Phys. Lett. **58**, 409 (1991).
9. V. P. Martovitsky, J. I. Gorina, and G. A. Kaljushnaia, Solid State Commun. **96**, 893 (1995).
10. M. Onoda, A. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi et al., Jap. J. Appl. Phys. **27**, L833 (1988).
11. J. I. Gorina, G. A. Kaljushnaia, V. P. Martovitsky et al., Solid State Commun. **108**, 275 (1998).
12. *Процессы реального кристаллообразования*, под ред. Н. В. Белова, М.: Наука, 1977.
13. G. J. Xu, Z. Q. Mao, M. L. Tian et al., Physica C **272**, 251 (1996).
14. P. A. Miles, S. J. Kennedy, G. J. McIntyre et al., Physica C **294**, 275 (1998).
15. S. Ono and Yoichi Ando, Phys. Rev. B **67**, 104512 (2003).
16. P. G. Radaelli, D. G. Hinks, A. W. Mitchell et al., Phys. Rev. B **49**, 4163 (1994).
17. S. I. Vedenev and D. K. Maude, Phys. Rev. B **72**, 214514 (2005).
18. Z. Z. Li, H. Raffy, S. Bals et al., Phys. Rev. B **71**, 174503 (2005).
19. F. Fugita, T. Noda, K. M. Kojima et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 097006 (2005).
20. A. Sugimoto, S. Kashiwaya, H. Eisaki et al., Phys. Rev. B **74**, 094503 (2006).
21. R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).