

## Связь модулированной структуры и $T_c$ в монокристаллах Bi-2201

В.П. Марговицкий, В.В. Родин,

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

Монокристаллы Bi-2201 с температурой перехода 2-10 К являются идеальным объектом для изучения механизма ВТСП, поскольку при таких низких температурах удается подавить сверхпроводимость магнитным полем и изучать как нормальные, так и сверхпроводящие свойства при одной и той же температуре. Однако, в большинстве опубликованных работ на этих монокристаллах преобладает «физический» подход к изучению механизма ВТСП, для которого характерно стремление отобрать для исследований как можно более совершенные кристаллы и интерполировать полученные результаты для кристаллов с более высокими  $T_c$ . Bi-2212 и Bi-2223, мотивируя это однотипным характером структур всех трех фаз, отличающихся только числом слоев  $\text{SiO}_2$  в элементарной ячейке.

Если учитывать только средние позиции атомов, то структуры всех трех фаз действительно очень похожи: жесткие блоки с перовскитовой структурой переложены вдоль оси  $c$  блоками с мягкой структурой типа NaCl. Внедрение дополнительного кислорода в слои Bi-O и частичная замена Sr на Bi в слоях SrO для компенсации несоответствия а параметрах двух типов решеток приводят к появлению носителей на слоях  $\text{SiO}_2$  (концентрация которых тесно связана со значением  $T_c$ ) и к модулированной сверхрешетке. Из-за малой толщины перовскитового блока фазы Bi-2201 ее модулированная сверхрешетка моноклинная, тогда как сверхрешетки фаз Bi-2212 и Bi-2223 – ромбические.

Наши исследования в течение последних 10 лет монокристаллов Bi-2201, выращенных из раствора-расплава KCl [1,2], показали наличие линейной зависимости величины угла  $\beta_{\text{mod}}$  моноклинной сверхрешетки и  $T_c$ . В монокристаллах с  $T_c \approx 2$  К  $\beta_{\text{mod}} = 122.5^\circ$ , тогда как в кристаллах с  $T_c \approx 13$  К  $\beta_{\text{mod}} = 129.5^\circ$ . В отличие от большинства опубликованных работ по этим монокристаллам, изменение угла моноклинной сверхрешетки в исследованных нами кристаллах сопровождается обратной линейной зависимостью компонентов модуляционного вектора вдоль осей  $b$  и  $c$ . В интервале значений  $T_c$  2–13 К компонента модуляционного вектора вдоль оси  $b$  изменяется от 0.210 до 0.180, а компонента вдоль оси  $c$  – от 0.500 до 0.750, соответственно. Параметры сверхрешетки несверхпроводящих кристаллов также ложатся на ту же самую прямую линию. На кристаллах Bi-2201, выращенных из расплава при быстром охлаждении [3], нами наблюдалась такая же закономерность.

Еще одним подтверждением корреляции между значением  $T_c$  и параметрами модулированной структуры является изучение не самых совершен-

ных кристаллов с уширенным переходом [4]. В них наблюдаются прослойки с модуляционными двойниками. В одних слоях вектор модулированной структуры  $q = q_b \mathbf{b}^* + q_c \mathbf{c}^*$ , тогда как в других –  $q = q_b \mathbf{b}^* - q_c \mathbf{c}^*$ . При этом если среднее значение  $T_c$  больше 5К, то компоненты модулированной структуры подчиненного двойника имеют значения, характерные для кристаллов с более высокими значениями  $T_c$ . И наоборот, для кристаллов с  $T_c < 3$ К параметры модулированной структуры подчиненного двойника сдвинуты в сторону более низких температур.

Для «физического» подхода характерно рассмотрение взаимосвязи  $T_c$  с концентрацией носителей на слоях  $\text{SiO}_2$ . При этом не учитываются возможные изменения структуры для кристаллов с различной концентрацией носителей. Фаза  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x-y}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{6+\delta}$  характеризуется широкой областью гомогенности с двойным автолегированием: часть позиций стронция (0.1-0.4) занята висмутом, а часть позиций висмута (0-0.2) занята медью [5]. Кроме междоузельного кислорода в слоях BiO обнаружен также кислород с заселенностью позиции 0.8 между слоями BiO [6], а также отмечены вакансии кислорода в слоях SrO [5]. Линейная зависимость  $T_c$  с углом моноклинной сверхрешетки, а также обратная линейная зависимость между двумя компонентами модуляционного вектора позволяют предположить, во-первых, взаимозависимость концентраций дефектов замещения ионов стронция на ионы висмута и междоузельного кислорода в слоях BiO, а также преобладающее влияние на  $T_c$  концентрации дефектов первого типа, поскольку с ростом  $T_c$  концентрация междоузельного кислорода уменьшается. По-видимому, при росте кристаллов в кавернах раствора-расплава KCl на фазовой диаграмме Bi-2201 вместо одного большого минимума наблюдается сразу нескольких близких локальных минимумов для фаз, в которых каждой конкретной концентрации избыточного висмута в позициях стронция соответствует своя, определенная концентрация избыточного кислорода в слоях Bi-O. Это подтверждается безуспешными попытками изменить температуру перехода более чем на один градус при отжиге кристаллов в атмосферах аргона или кислорода без ухудшения структурного совершенства. В кристаллах, выращенных из собственного флюса, а также в поликристаллических образцах, соотношение компонент модуляционного вектора не имеет линейной зависимости и находится в другом диапазоне значений [7-9]. В таком случае свойства конкретного кристалла будут определять-

ся не только концентрацией носителей на слоях  $\text{SiO}_2$ , но и его структурными особенностями.

Для слоистых структур весьма характерны дефекты сдвига одних пакетов слоев относительно других в базисной плоскости. Для структур  $\text{Bi-ВТСП}$  сдвиговые дефекты модулированной сверхрешетки проявлены в гораздо большей степени, чем для основной решетки. Поэтому в лучших кристаллах  $\text{Bi-2212}$  размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей вдоль оси  $c$  близок к пределу разрешения метода (800–1000 Å), тогда как для сверхрешетки он составляет всего 100–150 Å. Моноклинный сдвиг сверхрешетки в структуре  $\text{Bi-2201}$  приводит к локальным сближениям в некоторых участках структуры соседних слоев  $\text{Bi-O}$  с образованием между ними перемычек кислорода [6]. В результате в этой структуре появляется дополнительный фактор для упорядочения сдвиговых смещений вдоль оси  $c$ . И действительно, в лучших образцах  $\text{Bi-2201}$  длина ОКР модулированной сверхрешетки достигает 400–500 Å, что в несколько раз больше, чем в кристаллах  $\text{Bi-2212}$ . При этом ширина основных рефлексов для обоих типов кристаллов примерно одинакова. Поэтому, несмотря на близость средних структур фаз  $\text{Bi-2201}$  и  $\text{Bi-2212}$ , слоистый характер структуры в последней фазы проявлен в значительно большей степени, чем для фазы  $\text{Bi-2201}$ .

1. J.I. Gorina, G.A. Kaljushnaia, V.I. Ktitorov, V.P. Martovitsky, V.V. Rodin, V.A. Stepanov and S.I. Vedeneev. *Solid State Commun.* **91** 615 (1994).

2. V.P. Martovitsky, J.I. Gorina, G.A. Kaljushnaia. *Solid State Commun.* **96** 893 (1995).

3. I. P. Kazakov, V. I. Ktitorov and V. A. Stepanov. *Solid State Commun.* **78**, 983 (1991).

4. В.П. Мартовицкий, В.В. Родин. Краткие сообщения по физике ФИАН, №7 (2003).

5. H. Leligny, S. Durčok, P. Labbe, M. Ledesert, and B. Raveau. *Acta Crystallogr.* **B48** 407 (1992).

6. A.I. Beskrovnyi, S. Durčok, J. Heitmanek, Z. Jirak, E. Pollert, I.G. Shelkova. *Physica* **C222** 375 (1994).

7. Y. Gao, P. Lee, J. Ye, P. Bush, V. Petricek and P. Coppens. *Physica* **C160** 431 (1989).

8. R.M. Fleming, S.A. Sunshine, L.F. Schneemeyer, R.V. Van Dover, R.J. Cava, P.M. Marsh, J.V. Waszczak, S.H. Glarum and S.M. Zahurak. *Physica* **C173** 37 (1991).

9. N.R. Khasanova, E.V. Antipov. *Physica* **C246** 241 (1995).