

УДК 548.73

©1995

## РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИЛЬНОДЕФЕКТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_z$

*Л.А.Новомлинский, Б.Ж.Нарымбетов, С.А.Зверьков, В.Ш.Шехтман,  
А.А.Буш, Б.Н.Романов, С.А.Иванов, В.В.Журов*

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область  
(Поступила в Редакцию 4 февраля 1994 г.)

В окончательной редакции 14 сентября 1994 г.)

Проводятся результаты рентгенодифракционных исследований кристаллов ВТСП фазы  $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_z$  (4413). Дифрактограммы кристаллов характеризуются смещениями дифракционных рефлексов  $00l$  с  $l = 9n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) относительно рассчитанных положений до  $0.6^\circ$  по  $2\Theta$  и их заметным уширением, что свидетельствует о наличии в слоистой структуре изучаемых кристаллов большого количества дефектов упаковок. Структурная интерпретация возникновения в кристаллах 4413 дефектов упаковок типа внедрения проведена на основе выявленной возможности построения структур фаз 2201, 4413, 2212 и 2223 из упаковок слоев двух типов: полуячейки фазы 2201 (блок *B*) и  $\text{CaCuO}_2$ -атомных плоскостей (блок *D*). Наблюдаемые особенности дифрактограмм указывают на то, что в качестве дефектов типа внедрения в структуре 4413 выступают блоки *D*. По несмещенным  $00l$  рефлексам с  $l = 9n$  рассчитан средний *c*-параметр решетки (*c*). Величины отклонения рефлексов от расчетных значений охарактеризованы введением параметра разброса  $\sigma$  (в координатах обратного пространства). Измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости показывают, что наличие дефектов упаковок не разрушает сверхпроводящее состояние в фазе 4413; более того, с увеличением внедренных блоков *D* наблюдается тенденция к улучшению их сверхпроводящих свойств.

После обнаружения на образцах системы  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) эта система и образующиеся в ней фазы стали предметом многочисленных исследований. В системе выявлены три сверхпроводящие (СП) фазы с составами, близкими к  $\text{Bi}_4(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{n+2}\text{Cu}_n\text{O}_z$ , где  $n = 2$ ,  $x \sim 0$  (фаза 2201),  $n = 3$ ,  $x \sim 0.2$  (4413),  $n = 4$ ,  $x \sim 0.33$  (2212),  $n = 6$ ,  $x \sim 0.5$  (2223), переходящие в СП состояние ниже  $\sim 10, 80, 90$  и  $110$  К соответственно  $^{[1-3]}$ . Элементарные ячейки кристаллов этих фаз имеют псевдотетрагональную симметрию с близкими параметрами по  $a, b \sim 5.4 \text{ \AA}$  и с параметрами  $c$ , равными  $\sim 24.6, 27.7, 30.8$  и  $37 \text{ \AA}$  для  $n = 2, 3, 4$  и  $6$  соответственно  $^{[2-5]}$ . Общей особенностью этих фаз является то, что их структуры состоят из последовательных упаковок двойных  $\text{BiO}$ -слоев и перовскитоподобных слоев на основе  $\text{CuO}_2$ -плоскостей. Количество

$\text{CuO}_2$ -плоскостей характеризует каждую фазу, определяет характер упаковки и параметр  $c$  элементарной ячейки. Реальные структуры фаз, с одной стороны, усложнены несоразмерной модуляцией с волновым вектором  $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \gamma\mathbf{c}^*$ , лежащим в плоскости  $(0k0)$ ; для всех фаз  $\alpha \approx 0.21$ , компонента  $\gamma = 0.61$  ( $n = 2$ ),  $0.8$  ( $n = 3$ ) и  $1.0$  ( $n = 4, 6$ ) [3,4,6-11]. С другой стороны, существует проблема в получении кристаллов идеально стехиометрического состава. Все фазы имеют широкие области гомогенности по химическому составу и характеризуются заметным дефицитом содержания  $(\text{Sr} + \text{Ca})$  [3,12]. Исследования на электронном микроскопе высокого разрешения (ЭМВР) [12-14] свидетельствуют о том, что кристаллы этих фаз имеют большое количество ростовых дефектов, в особенности в фазе с  $n = 6$ , заключающихся в чередовании ячеек с различными периодами идентичности вдоль направления  $[001]$ . Эйбл [12] наблюдал на ЭМВР изображения ячеек, в которых количество  $\text{CuO}_2$ -плоскостей достигало семи. Такие структурные дефекты должны, очевидно, определенным образом воздействовать на физические свойства материалов. В частности, предполагается [12,15,16], что они ответственны за разброс значений  $T_c$  для данных фаз, сообщаемых различными авторами.

В связи с получением новой фазы (4413), которая упаковывается как комбинация  $(2212) + (2201)$  [3,5,11,17,18], несомненный интерес представляет изучение структурных особенностей этого представителя  $\text{Bi}$ -семейства ВТСП оксидов и их влияния на физические свойства.

## 1. Экспериментальная часть и результаты

Синтез кристаллов осуществлялся раствор-расплавным методом, а также методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом в условиях высокого температурного градиента. Данные об исходных составах и деталях методов синтеза приведены в [3,11,17-19].

Для исследований использовали выделенные из перекристаллизованных слитков тонкопластинчатые кристаллы размером  $0.5 \times 0.5 \times 0.1$  мм. Осуществлялся отбор кристаллов, имеющих наименьшую блочность, которая контролировалась в съемках по схеме Лауэ и качания. Были отобраны четыре образца (обозначения ниже по тексту № 1-4), на которых были измерены химический состав, магнитная восприимчивость и проведены рентгенодифракционные исследования.

Катионный состав образцов контролировался методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) на рентгеновском микроанализаторе JXA-5, оснащенный энергодисперсионным спектрометром «Link AN 10/85». В качестве аналитических использовали  $\text{BiM}_{\alpha}$ -,  $\text{SrL}_{\alpha}$ -,  $\text{CaK}_{\alpha}$ - и  $\text{CuK}_{\alpha}$ -линии. Ускоряющее напряжение  $20 \text{ kV}$  было выбрано из соображений достаточно эффективного возбуждения  $\text{CuK}_{\alpha}$ -линии ( $E_{K_{\text{Cu}}} = 8.980 \text{ keV}$ ). Ток зонда составлял  $0.7 \text{ nA}$  на металлическом кобальте (многоканальный анализатор калибровался по  $\text{CoK}_{\alpha}$ -линии). Опорные спектры записывались от металлических висмута и меди, а также от  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ . Результаты количественных определений состава представлены в виде значений формульных коэффициентов в таблице.

Результаты измерений катионного химического состава образцов, среднего параметра  $\langle c \rangle$  и параметра разброса  $\sigma$

Номер образца	Bi	Sr	Ca	Cu	(Sr + Ca)/Cu	$\langle c \rangle$ , Å	$\sigma$
1 *	4.40	3.56	0.96	3.00	1.51	27.754	0.044
						27.792	0.092
2	4.41	3.62	1.03	3.00	1.55	27.743	0.082
3	4.33	3.27	1.07	3.00	1.45	27.722	0.066
4	4.09	3.47	1.05	3.00	1.51	27.761	0.079

\* Измерения  $\chi(T)$  и рентгенографические данные от образца № 1 свидетельствуют о наличии двух фаз с различными  $T_c$ ,  $\langle c \rangle$  и параметрами разброса  $\sigma$ , в то время как ЭЗМА не различает эти фазы. Представленные в таблице данные о составе для этого образца являются, по всей видимости, усредненными значениями.

Для определения температуры СП перехода были проведены измерения температурной зависимости действительной части магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ , пропорциональной магнитному моменту образца. Измерения были выполнены при частоте  $10^5$  Hz и амплитуде переменного магнитного поля в катушке 0.15 Oe. Результаты представлены на рис. 1.

Определение сингонии и пространственной группы производилось традиционными рентгенографическими методами. Оценки параметров решетки по рентгенограммам качания дают псевдотетрагональную ячейку с параметрами:  $a \approx b \sim 5.4$  Å,  $c = 27.7$  Å. На рентгенограммах, полученных в камере фотографирования обратной решетки (КФОР) и камере Вейссенберга, наблюдаются систематические погасания основных рефлексов  $hkl$  с  $h + k = 2n + 1$ ,  $hk0$  с  $k = 2n + 1$ , соответствующие двум ромбическим пространственным группам  $Cmmb$  и  $Cm2b$ . Для уточнения параметров элементарной ячейки проводились дифрактометрические съемки тонкопластинчатых кристаллов на дифрактометре SIEMENS D500 (CuK $\alpha$ -излучение), оснащенный вторичным изогнутым графитовым монохроматором. Параметры решетки, полученные

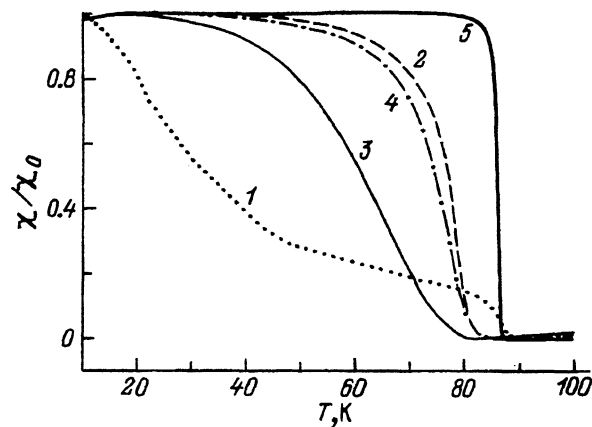


Рис. 1. Изменения действительной части магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (нормированные на значение  $\chi_0$  ( $T = 10$  K)) образцов фазы 4413 (1-4) в зависимости от температуры. Для сравнения приведена кривая для образца фазы 2212 (5).

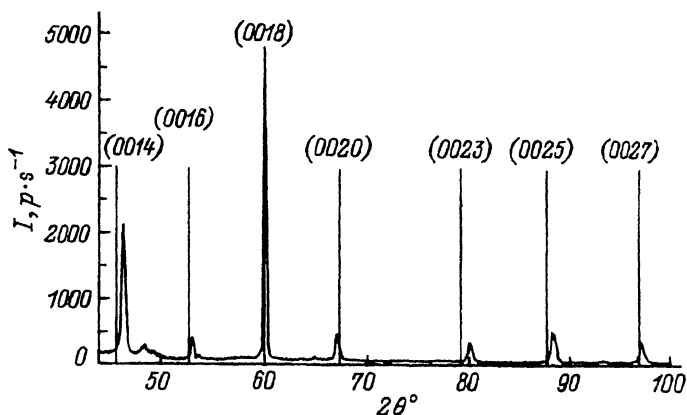


Рис. 2. Рентгенодифракционная картина вдоль узлового ряда  $\langle 00l \rangle$  для образца № 2.

Положения пиков, определенные параметром  $\langle c \rangle = 27.75 \text{ \AA}$ , показаны вертикальными линиями с указанием индексов отражения.

в результате дифрактометрических измерений, равны  $a = 5.409 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.416 \text{ \AA}$ . Параметр  $c$  можно принять в среднем равным  $27.72 \text{ \AA}$ , но имеется некоторая особенность в расположении рефлексов  $00l$ , на которой более подробно остановимся далее.

Важной особенностью дифрактограмм всех образцов является то, что серия рефлексов  $00l$  может быть проиндексирована с параметром  $c = 27.7 \text{ \AA}$  только в первом, грубом приближении. Если мы попытаемся, исходя из точного значения центра тяжести одного рефлекса (с учетом его индекса), вычислить точные значения центров тяжести других рефлексов, то для многих рефлексов вычисленные значения не совпадут с наблюдаемыми. Наглядно это иллюстрируется на рис. 2, где приведена рентгенодифракционная картина вдоль узлового ряда  $\langle 00l \rangle$  от образца № 2. Если самый интенсивный рефлекс при  $2\theta = 60.002^\circ$  принять за рефлекс  $0018$ , то точные расчетные положения центров тяжести других рефлексов, показанные на рисунке вертикальными линиями с индексами, не совпадают в реально наблюдаемыми. Такая ситуация сильно затрудняет выбор параметра  $c$  для индексирования. Но нами было замечено, что для всех образцов по крайней мере три рефлекса ( $l = 9, 18, 27$ ) дают при расчете один и тот же параметр  $c$ . Именно эти рефлексы стали основой для расчета среднего параметра  $c - \langle c \rangle$  для каждого кристалла. Остальные рефлексы смещены относительно рассчитанных по  $\langle c \rangle$  положений на разные расстояния (максимально до  $0.6^\circ$  по  $2\theta$ ). Смещения пиков наблюдаются для всех образцов, но с разными значениями величин смещений. В таблице приведены данные о средних параметрах  $\langle c \rangle$  и параметрах разброса для каждого из образцов.

Параметр разброса  $\sigma$  характеризует отклонение положения рефлекса от рассчитанных значений в координатах обратного пространства  $\xi$ . При постоянном параметре решетки с координата обратного пространства  $\xi$  принимает значения, близкие к целым числам  $l$ . В нашем случае из-за смещений пиков относительно положений, рассчитанных по среднему параметру  $\langle c \rangle$ , получаются координаты  $\xi$ , сильно отличающиеся

от целых чисел. Это отклонение рассчитывалось по формуле

$$\Delta\xi_i = \xi_{io} - \xi_{ic} = \frac{2^*(c)}{\lambda} (\sin \Theta_{io} - \sin \Theta_{ic}),$$

где  $\xi_{io}$ ,  $\xi_{ic}$ ,  $\Theta_{io}$  и  $\Theta_{ic}$  — соответственно наблюдаемые и расчетные значения координат обратного пространства и Брэгговского угла,  $\lambda$  — длина волны излучения,  $i = 1, \dots, 7$  соответствует последовательной нумерации наблюдаемых смещенных рефлексов с  $l = 7, 11, 14, 16, 20, 23, 25$ . Первые ближайшие справа и слева рефлексы от несмещенных имеют значения  $\pm\Delta\xi_{1i}$ . Определяя их как отклонения первого порядка, обозначим через  $\sigma_i = |\Delta\xi_{1i}|$ . Тогда вторые ближайшие рефлексы, имеющие отклонения  $\Delta\xi_{2i}$ , представляют вторые порядки и  $\Delta\xi_{2i} \cong \pm 2\sigma_i$ . Поэтому для значения параметра разброса, характеризующего конкретный кристалл, мы взяли среднюю величину  $\sigma_i$ , определяемую как

$$\sigma = \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sigma_i,$$

где  $n = 7$  — общее количество наблюдаемых смещенных рефлексов.

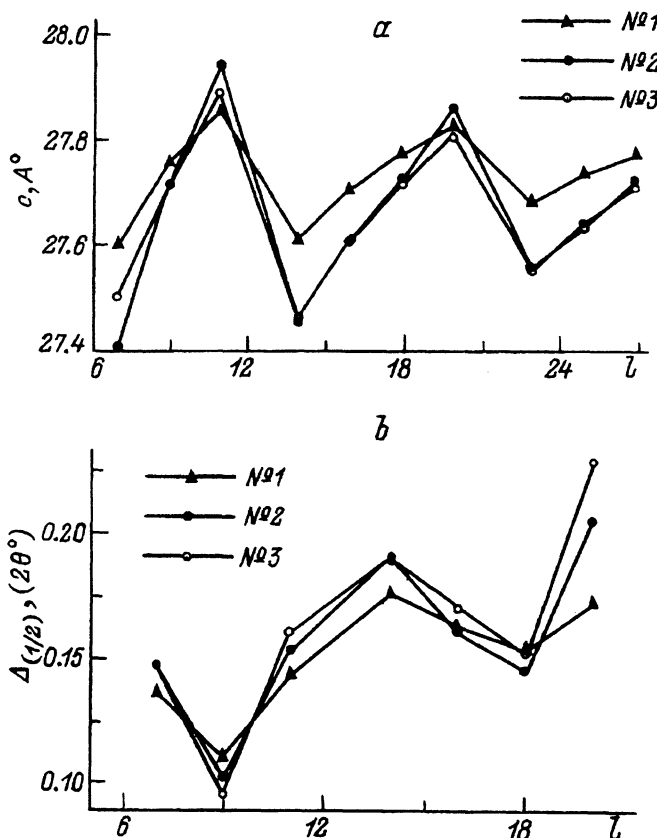


Рис. 3. Зависимости параметра  $c$  (а), полуширин пиков  $\Delta_{(1/2)}$  (б) для образцов № 1-3 от порядка отражения  $l$  для идеальной структуры с параметром  $\langle c \rangle = 27.75$  Å.

На рис. 3,а приведен график, показывающий изменение параметра  $c$  в зависимости от порядков отражений  $l$  в образцах № 1–3.

Было обнаружено, что полуширина дифракционных линий (FWHM) также изменяется регулярным образом в зависимости от индекса  $00l$ , причем эти изменения скоррелированы со смещениями линии. На рис. 3,б приведен график зависимости полуширин линии от индексов  $00l$ . Хорошо видно, что минимальные полуширины имеют рефлексы с индексами  $l = 9, 18, 27$ .

Отметим также, что среди наблюдаемых рефлексов  $00l$  отсутствует целый ряд рефлексов как с четными, так и с нечетными индексами. Пространственные группы  $Cm$  и  $C2/m$ , предполагаемые нами, не налагают никаких систематических погасаний на рефлексы  $00l$ . Для проверки наличия промежуточных рефлексов  $00l$  серии были проведены более тщательные съемки с увеличенной экспозицией участков спектра между узлами 0016 и 0018, 0020 и 0023. Промежуточные рефлексы 0017, 0021 и 0022 при этом обнаружены не были.

## 2. Обсуждение

Смещения от своих позиций и уширения некоторых дифракционных рефлексов хорошо известны в кристаллах со слоистыми структурами [20]. Характерным примером таких соединений являются, в частности, интеркалированные соединения графита, где элементарная ячейка определяется последовательной упаковкой определенного количества углеродных слоев и слоев интеркалата [21,22]. Изменения количества углеродных слоев между двумя слоями интеркалатов в какой-либо ячейке приводят к изменению параметра соответствующей ячейки и к нарушению вектора трансляции в направлении, перпендикулярном к слоям. Увеличение количества углеродных слоев называют дефектами типа внедрения, а их уменьшение — дефектами типа вычитания [22]. Наличие дефектов подобных типов в кристалле вызывает такие дифракционные эффекты, как смещения определенных рефлексов относительно их истинных положений и уширения рефлексов.

Наши данные практически полностью аналогичны результатам Сузуки и др. [22] по смещению и уширению пиков в интеркалированных соединениях графита. На основе сделанного в [22] заключения можно сказать, что полученные нами данные (осциллирующие зависимости параметра  $c$  и полуширин рефлексов от порядка отражения  $l$ ) являются свидетельством образования в структуре дефектов упаковки слоев типа внедрения. Таким образом, возникает вопрос: какие именно слои или блоки могут быть дефектами внедрения в изучаемых кристаллах? При этом понятно, что такие слои/блоки должны быть: во-первых, кристаллохимически допустимыми, во-вторых, они должны лишь незначительно нарушать дальний трансляционный порядок.

Элементарная ячейка кристалла фазы 4413 может быть образована из последовательных упаковок полуячеек кристаллов фаз 2201 и 2212 [5]. Схематическое представление упаковок атомных плоскостей в элементарных ячейках кристаллов этих фаз приведено на рис. 4. Структуры всех имеющихся  $Vi$ -содержащих ВТСП фаз можно построить на основе упаковки ячейки фазы 2201 с добавлением последовательно  $Su$ -



химического состава от состава идеальной структуры. Данные химического анализа, приведенные в таблице, свидетельствуют о существенном обеднении образцов по Sr и обогащении по Bi. В то же время если рассматривать коэффициент  $(Sr+Ca)/Cu$  (см. шестой столбец таблицы), то можно увидеть, что образец № 3 имеет наименьшее значение этого коэффициента среди изученных кристаллов. Значение параметра разброса  $\sigma$  этого образца также является минимальным. Это в определенной степени подтверждает нашу идеализированную модель.

Как установлено в [22], осцилляции смещения пиков и их полуширин зависят от 1) вероятности обнаружения дефектов в структуре; 2) периода повторяемости вдоль рассматриваемого направления основной структуры; 3) величины, на которую изменяется параметр ячейки при внедрении атомной плоскости. В нашем случае за период основной структуры принимается средний параметр структуры  $4413 \langle c \rangle = 27.75 \text{ \AA}$ ; величина, на которую изменяется параметр ячейки вдоль  $c$  есть ширина блока  $D = d \sim 3.1 \text{ \AA}$ . Период осцилляции определяется отношением  $d/\langle c \rangle$ , которое равно  $1/9$  в нашем случае. Это объясняет, почему остаются не смещенными рефлексы с индексами  $00l$ , кратными девяти. Амплитуда осцилляции зависит от концентрации дефектов в структуре. Чем их больше, тем больше должна быть амплитуда осцилляции, т.е. параметр разброса  $\sigma$ . Наши рентгенографические данные показывают, что наибольшее значение параметра разброса  $\sigma = 0.082$  соответствует образцу № 2.

Результаты измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  дают предварительные сведения о влиянии описанных дефектов кристаллической структуры фазы 4413 на ее СП свойства. Данные по  $\chi(T)$  показывают, что образцы проявляют разные СП свойства. При этом СП свойства лучше выражены в образцах № 2-4, которые по рентгеновским данным имеют большие параметры разброса. На кривой магнитной восприимчивости образца № 1 наблюдаются два изгиба, что говорит о двухфазности образца. На дифрактограмме этого образца также наблюдается наложение двух систем пиков, каждая из которых характеризуется своими значениями  $\langle c \rangle$  и  $\sigma$  (см. таблицу). Переходы в СП состояния для всех образцов сильно уширены. Это можно объяснить тем, что из-за неоднородности образцов различные области кристаллов имеют несколько разные температуры СП перехода.

Более детальные количественные оценки степени дефектности структуры, а также соответствие полученных результатов теоретическому описанию влияния дефектов [22-24] будут представлены авторами в последующих работах.

Авторы выражают свою благодарность А.М.Неминскому и Д.В.Шовкуну за помощь, оказанную при измерении СП характеристик образцов.

Данная работа дополнительно финансировалась по проектам Министерства науки, связанным с изучением ВТСП, по грантам International Science Foundation (фонда Сороса) и American Crystallographic Association.



## Список литературы

- [1] Michel C., Hervieu M., Borel M.M., Grandin A., Deslandes F., Provost J., Bateau B. // *Z. Phys. B.* 1987. V. 68. P. 421-423.
- [2] Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. N 2. P. L209-L210.
- [3] Bush A.A., Dubenko I.S., Evtikhiev N.N. // *Prog. High Temp. Supercond.* 1991. V. 32. P. 732-741.
- [4] Gao Y., Lee P., Coppens P., Subramanian M.A., Sleight A.W. // *Science.* 1988. V. 241. P. 954-956.
- [5] Shepelev Yu.F., Levin A.A., Smolin Yu.I., Bush A.A., Romanov B.N. // *Physica C.* 1993. V. 215. P. 371-374.
- [6] Petricek Y., Gao Y., Coppens P. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. P. 387-392.
- [7] Kawaguchi K., Sasaki S., Mukaida H., Nakao M. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. N 6. P. L1015-L1017.
- [8] Matsui Y., Maeda H., Tanaka Y., Horiuchi S. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. N 3. P. L372-L375.
- [9] Eibl O. // *Solid State Commun.* 1989. V. 69. N 5. P. 509-512.
- [10] Novomlinsky L.A., Narymbetov B.Zh., Shekhtman V.Sh. // *Physica C.* 1993. V. 204. P. 322-324.
- [11] Буш А.А., Романов Б.Н., Исаков И.В., Сарин И.А., Иванов С.А., Жуков В.В. // *СФХТ.* 1992. Т. 5. № 2. С. 364-371.
- [12] Eibl O. // *Physica C.* 1989. V. 168. P. 249-256.
- [13] Budin H., Eibl O., Pongratz P., Scalicky P. // *Physica C.* 1993. V. 207. P. 208-224.
- [14] Matsui Y., Takekawa Sh., Horiuchi S., Shoda K., Umezono A., Nakamura S., Tsuruta Ch. // *J. Electron Microsc.* 1990. V. 39. P. 223-230.
- [15] Tarascon J.M., McKinnon W.R., Barboux P., Hwang D.M., Bagley B.G., Greene L.H., Hull G.W., LePage Y., Stoffel N., Giroud M. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N 13. P. 8885-8892.
- [16] Onoda M., Takekawa Sh., Hozaki H., Umezono A., Takayama-Muromachi E. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. N 9. P. L1665-L1668.
- [17] Буш А.А. // *СФХТ.* 1990. Т. 3. № 9. С. 2026-2030.
- [18] Буш А.А., Дубенко И.С., Мрост С.Э., Романов Б.Н., Титов Ю.В. // *СФХТ.* 1990. Т. 3. № 3. С. 432-441.
- [19] Буш А.А., Гордеев С.Н., Дубенко И.С., Романов Б.Н., Титов Ю.В. // *СФХТ.* 1991. Т. 4. № 4. С. 788-792.
- [20] Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. *Теория рассеяния рентгеновских лучей.* М.: Изд-во МГУ, 1972. Гл. 8.
- [21] Hohlwein D., Metz W. // *Z. Kristallogr.* 1974. V. 139. P. 279-296.
- [22] Suzuki I.S., Suzuki M. // *J. Phys. Condens. Matter.* 1991. V. 3. N 45. P. 8825-8839.
- [23] Hendricks S., Teller E. // *J. Chem. Phys.* 1942. V. 10. P. 147-167.
- [24] Kakinoki J., Komura Y. // *Acta Cryst.* 1965. V. 19. P. 137-147.