

МОДУЛЯЦИЯ СТРУКТУРЫ СВЕРХПРОВОДНИКА $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{14+x}$

© А.А.Левин, Ю.Ф.Шепелев, Ю.И.Смолин, А.А.Буш*

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова
Российской академии наук, 199155 Санкт-Петербург, Россия
*Московский институт радиотехники, электроники и автоматики
Российской академии наук, 117454 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 19 сентября 1995 г.
В окончательной редакции 6 декабря 1995 г.)

Модулированная структура высокотемпературного сверхпроводника $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{14+x}$ определена в приближении соразмерной сверхъячейки. Показано, что модуляция может быть вызвана скоррелированным по антисегнетоэлектрическому типу смещением атомов О в слоях BiO . С использованием перколяционной модели проводится сопоставление дефектности подрешетки целочно-земельных катионов и наличия сверхпроводящих свойств у этой фазы.

Ранее нами впервые описаны строение и дефектность катионных подрешеток сверхпроводника $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{14+x}$ (Bi-4413) в приближении базисной ячейки [1]. В настоящей работе впервые приводятся результаты расшифровки модулированной структуры этого соединения по рентгеновским дифракционным данным, полученным на монокристалле.

1. Экспериментальная часть

Кристаллы $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{14+x}$ выращены методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом. Общий состав шихты соответствовал формуле $2.17\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3.70\text{SrCO}_3 \cdot 1.10\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 0.025\text{Fe}_2\text{O}_3$. Детальное описание методики синтеза монокристаллов приведено в [2,3]. Температура сверхпроводящего перехода этой фазы измерялась в [3,4], и T_c конца сверхпроводящего перехода составила 84 К при ширине перехода $\Delta T_c = 8$ К.

Структура определялась на отобранном из этой партии монокристалле размером $0.50 \times 0.16 \times 0.03$ mm, показывавшем эффект Мейснера при опускании его в жидкий азот. Предварительное исследование показало, что данная фаза обладает одномерно модулированной структурой с параметрами ромбической базисной элементарной ячейки $a_0 = 5.411(2)$, $b_0 = 5.417(3)$, $c_0 = 27.75(1)$ Å и волновым вектором модуляции $\mathbf{q} = 0.213(4)\mathbf{b}^*$.

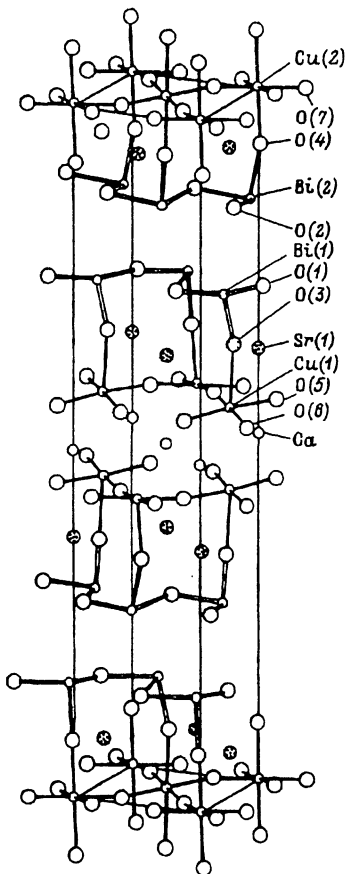
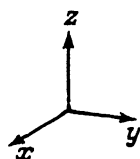


Рис. 1. Базисная ячейка $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{14+x}$.

Интенсивности рентгеновских отражений от кристалла измерены по методике, описанной в [1,5-7]. Использовалось AgK_α -излучение. Учет поглощения осуществлялся численным интегрированием по объему кристалла ($\mu = 325 \text{ cm}^{-1}$). Экспериментальный набор составил 533 неэквивалентных ненулевых рефлекса с $I > 2\sigma(I)$.

Определение модулированной структуры Bi-4413 проводилось в приближении соразмерной сверхъединицы с параметрами $a = a_0$, $b = 5b_0$, $c = c_0$ по методике, изложенной в [1,6-8]. Пространственная группа $P2_1mn$. Достигнутые факторы расходимости по всем рефлексам, по 248 главным отражениям, по 273 первым и 12 вторым спутникам соответственно равны $R = 11.38, 10.26, 12.36$ и 20.26% .

На рис. 1 показана схема строения базисной элементарной ячейки Bi-4413. Структура Bi-4413 построена последовательной упаковкой блоков 2212- и 2201-типов, таких же как в соединениях $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ (Bi-2201). Обозначение атомных позиций дано в соответствии с [8] (в дальнейшем, если подразумевается атомная позиция базисной ячейки, то ее обозначение будет даваться с номером, заключенным в скобки; индексы атомных позиций в сверхструктуре будут даны без скобок).

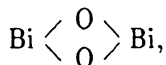
2. Обсуждение результатов

1) Модель модуляции структуры. На рис. 2 изображено строение слоев BiO в сверхъячейке Bi-4413. На этом рисунке жирными и двойными линиями соединены атомы Bi и O, находящиеся друг от друга на расстояниях, не превышающих 2.80 Å.

Как можно видеть, в слоях BiO соединения Bi-4413 реализуются бесконечные зигзагообразные цепочки Bi-O-Bi сложной топологии. Как и подобные цепочки в слоях BiO сверхпроводника Bi-2212 [6], они тянутся вдоль направления вектора модуляции. Слои BiO в Bi-4413 более разупорядочены, чем слои BiO фазы Bi-2212: позиции атомов Bi6, O11 в BiO слое 2212-подобного блока, а также атома Bi12 в слое BiO 2201-блока расщеплены на две близкорасположенные эквивалентные позиции, заселенные с коэффициентом заполнения $P \leq 0.5$. Возникающие при этом альтернативные связи Bi-O показаны на рис. 2 штриховыми линиями.

Ранее нами было показано, что строение слоя BiO и модуляция структуры Bi-2212 могут быть объяснены с помощью модели коррелированных по антисегнетоэлектрическому закону смещений атомов O в слое BiO [6,7]. На рис. 3 показаны модели таких смещений атомов O в слоях BiO соединения Bi-4413 из идеальных позиций в гипотетической структуре слоя BiO типа NaCl с четырьмя длинными расстояниями Bi-O ~ 2.7 Å. В результате подобных смещений атомы Bi приобретают стандартные для Bi^{3+} координации [9] с расстояниями Bi-O 2.1-2.6 Å. Как видно из рис. 3, смещение атомов O в этих моделях подобно смещению атомов, имеющему место при антисегнетоэлектрическом переходе. Наличие в слоях BiO чередующихся полос с антипараллельными смещениями атомов приводит к появлению в них двух разных типов границ между полосами, обозначенных на рис. 3 AA и BB. Через эти границы проходят плоскости зеркального отражения.

В области «сгущений» вблизи границ AA атомы сдвигаются друг навстречу другу, величины их смещений минимальны, и расстояние между двумя эквивалентными позициями, которые атом O11 в слое BiO 2212-блока заселяет с коэффициентом заполнения $P = 0.5$, мало (~ 0.7 Å). В результате этого вблизи границ AA в этом слое либо образуется двоякая мостиковая связь



либо реализуется альтернативная цепочка Bi-O-Bi (рис. 2, a, 3; a). В области же «разрежений» вблизи границ BB атомы удаляются друг от друга, смещения их максимальны, и расстояния между эквивалентными позициями атомов O16, O26 близки к стандартному расстоянию O-O (2.7 Å). Обе эквивалентные позиции этих атомов кислорода могут быть полностью заселены атомами O. Однако лишь 50% из них являются «структурными», а остальные 50% — дополнительные атомы O, внедрившиеся в эти кислородные позиции.

На рис. 2 жирными и штриховыми линиями выделена цепочка Bi-O-Bi, топология которой удовлетворяет вышерассмотренной модели (рис. 3). Как видно, наилучшее совпадение между моделью и реальным строением слоев BiO имеет место в областях «разрежения»,

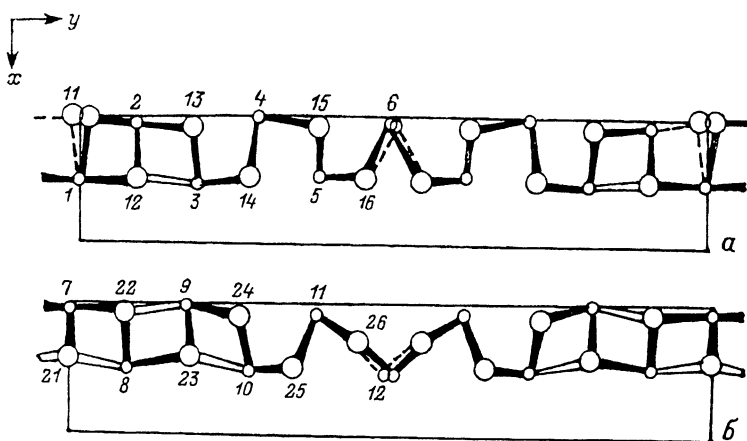


Рис. 2. Слой BiO в проекции на плоскость (001) в 2212-подобном блоке (а) и в 2201-подобном блоке (б) сверхъячейки Bi-4413 .

Атомы Bi показаны малыми кружками, атомы O — большими. Атомы O , соотнесенные к атому $\text{O}(i)$ ($i = 1, 2$) базисной ячейки, имеют двузначные номера, начинающиеся с соответствующего значения i .

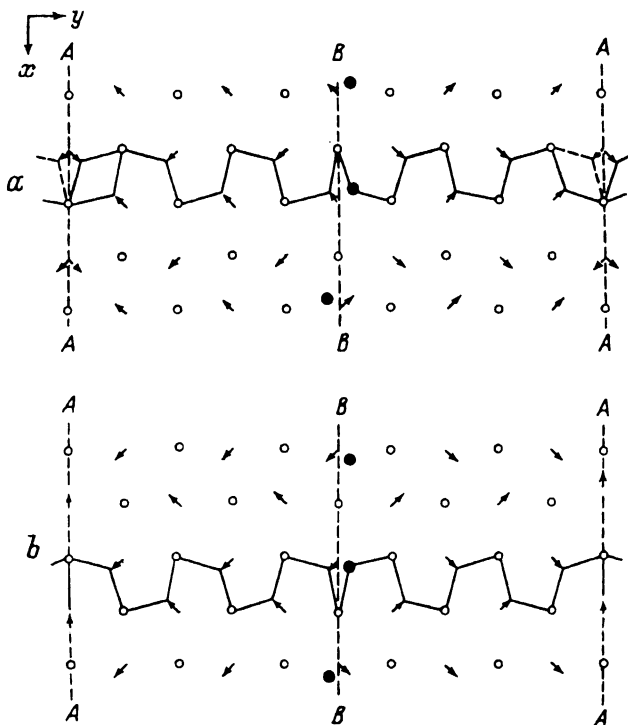


Рис. 3. Модель смещений атомов O и образования цепочек Bi-O-Bi в слоях BiO 2212- (а) и 2201-подобного (б) блока Bi-4413 .

Направление смещений атомов O указано стрелками. Катионы Bi изображены малыми кружками. Большими черными кружками показаны позиции экстратомов O .

где величины смещений атомов велики. В областях же «сгущений», примыкающих к границам AA , где сдвиги атомов малы, внутри цепочек $Bi-O-Bi$ имеются дополнительные связи $Bi-O$, показанные на рис. 2 двойными линиями. Следует подчеркнуть, что длины всех этих связей довольно велики (2.56–2.69 Å).

Таким образом, в результате смещений атомов O в слоях BiO по закону антисегнетоэлектрического типа, как это показано на рис. 3, период решетки вдоль оси b увеличивается в 5 раз, т.е. образуется сверхструктура с периодом $5b_0$. Однако смена знаков смещений может происходить и не строго регулярно через пять рядов, и некоторые полосы могут содержать другое их количество. Согласно [7], период модуляции вдоль оси b выражается как $pb_0 = (\sum_i p_i n_i) b_0$, где p_i — вероятность реализации полосы из n_i рядов. Если полосы из пяти и четырех атомных рядов в слоях BiO соединения $Bi-4413$ встречаются с вероятностью соответственно $2/3$ и $1/3$, то период модуляции вдоль оси b составит $4.67b_0$, что близко к наблюдаемому в данном кристалле периоду $4.69b_0$.

2) Модуляционные функции атомов. По найденным координатам атомов в сверхячейке $Bi-4413$ было проведено разложение по гармоникам атомных модуляционных смещений, как это делалось ранее в [6] для $Bi-2212$. На рис. 4 светлыми квадратами и треугольниками показаны смещения атомов из усредненных по сверхячейке позиций, приведенных к атомным позициям в базисной ячейке [8]. По их величинам как функциям от y/b вычислены первые пять гармоник модуляционных смещений всех атомов базисной ячейки вдоль всех трех координатных осей. По первым двум гармоникам построены модуляционные функции всех атомов в базисной ячейке, показанные на рис. 4 сплошными линиями. Рассчитанные методом наименьших квадратов пилообразные графики модуляционных смещений атомов $O(1)$, $O(2)$, $Sr(1)$ и $Sr(2)$ показаны на рис. 4 сплошными ломаными линиями.

Вид модуляционных функций атомов (рис. 4) может быть объяснен, исходя из вышерассмотренной модели смещений атомов O в слоях BiO по закону антисегнетоэлектрического типа (рис. 3). Сдвиги атомов O из центров Bi -квадратов по левую и правую сторону границы (AA или BB) имеют противоположную направленность. Причем в областях «разрежения» вблизи границ BB величины этих сдвигов максимальны, а в областях «сгущения» вблизи границ AA минимальны. Такой характер смещений атомов в соседних полосах $AA-BB$ и $BB-AA$ и приводит к пилообразному виду модуляционных функций вдоль оси b атомов $O(1)$, $O(2)$ в слоях BiO , а также $Sr(1)$, $Sr(2)$ в следом идущих слоях катионов Sr .

Хотя катионы $Bi6$, $Bi12$ (рис. 2,3) и смещаются вслед за атомами O с плоскостей симметрии на границах BB , но величины их смещений невелики, и модуляционные функции катионов $Bi(1)$, $Bi(2)$ и координирующих их атомов $O(3)$, $O(4)$ из слоев катионов Sr вдоль оси b близки к синусоидальным.

Жесткая ковалентная связь $Cu-O$ не позволяет атомам Cu и O сильно смещаться в плоскости медькислородных слоев. В результате этого атомы $Cu(1)$, $O(5)$, $O(6)$ и $Cu(2)$, $O(7)$, а также катионы Ca , расположенные между слоями CuO_3 , практически не испытывают сдвигов в плос-

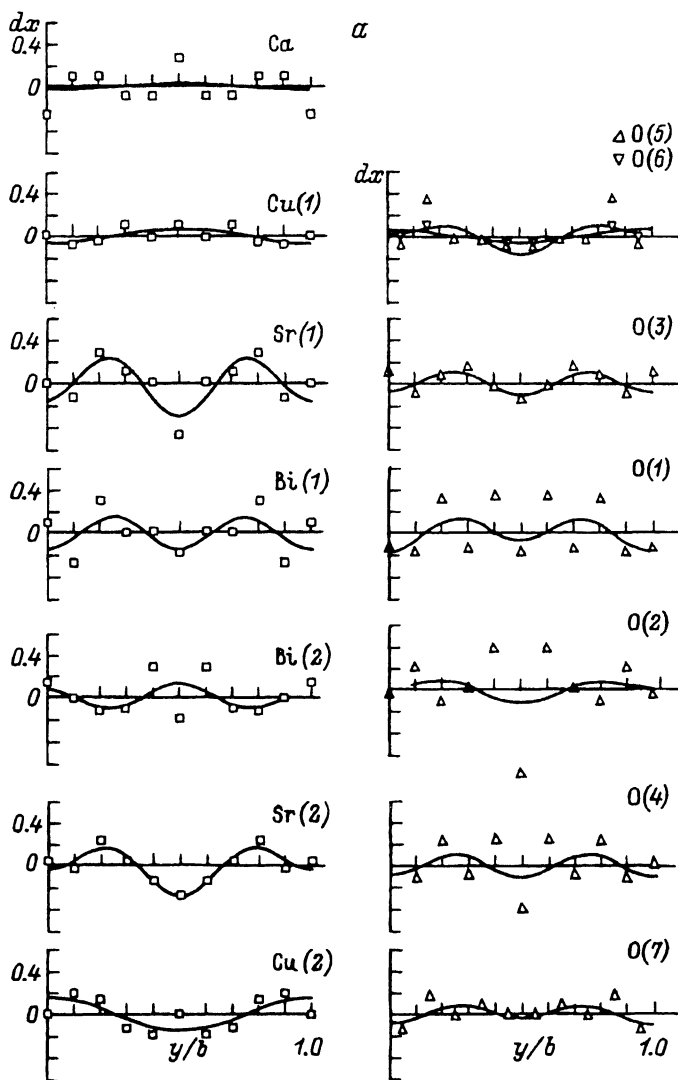


Рис. 4. Модуляционные смещения (Å) атомов вдоль осей x (а), y (б) и z (с).

На каждом из рисунков (а-с) масштаб графиков справа такой же, как у соответствующих графиков слева.

кости (001) и компенсируют модуляционные смещения атомов слоев BiO только за счет модуляционных смещений вдоль оси c (рис. 4).

Из-за кулоновского взаимодействия между слоями BiO , составляющими сдвоенный слой $[\text{BiO}]_2$, расстояние между слоями максимально в области «сгущений» ($3.64(5)$ Å по координате z между атомами $\text{Bi}1$ и $\text{Bi}7$) и плавно убывает по обе стороны от границы AA к границам BB в областях «разрежения» до $2.70(5)$ Å по координате z между атомами $\text{Bi}6$ и $\text{Bi}12$. Это приводит к косинусоидальному виду модуляционных функций вдоль оси c катионов $\text{Bi}(1)$, $\text{Bi}(2)$, а также других атомов в соседних слоях (рис, 4,с).

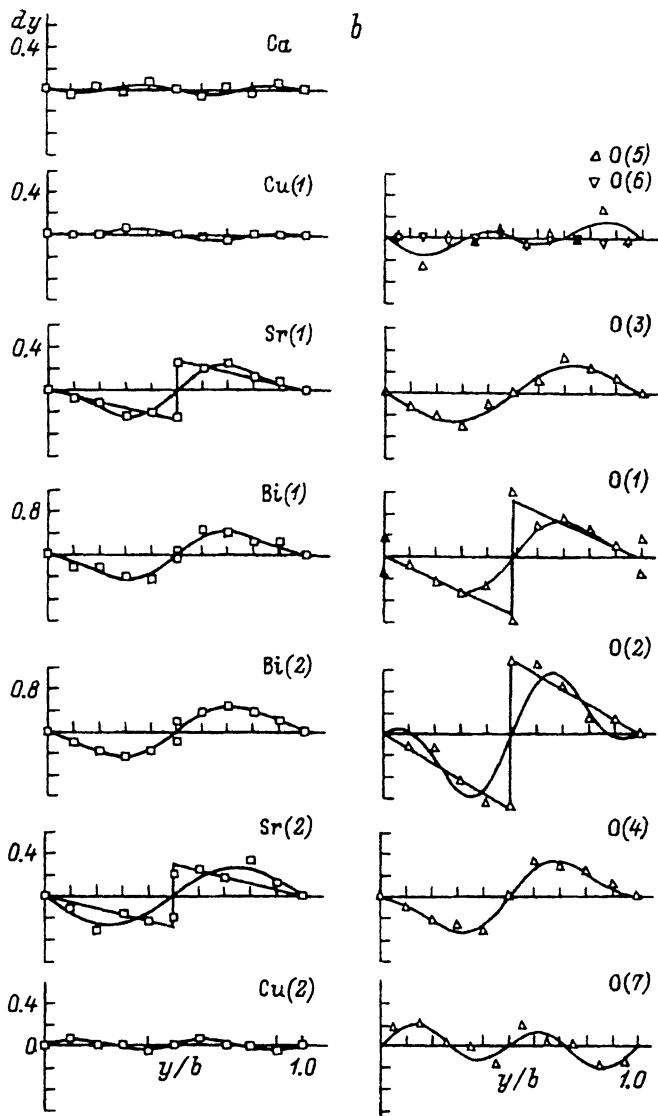


Рис. 4 (продолжение).

3) Перколяционная модель. Результаты уточнения модулированной структуры Bi-4413 показали, что некоторые позиции Ca и Sr имеют коэффициенты заполнения P , превышающие единицу. Это указывает на то, что часть катионов в этих позициях замещена более тяжелыми атомами, например Bi. Другие же катионные позиции имели $P < 1$. В предположении полной заселенности кислородных позиций и существования вакансий в катионных позициях, имеющих $P < 1$ (наличие Fe не учитывается), состав формульной единицы кристалла по результатам уточнения сверхъячейки будет $[(\text{Bi}_{0.80})_2(\text{Sr}_{0.72}\text{Bi}_{0.055})_2(\text{Ca}_{0.84}\text{Bi}_{0.16})_1(\text{Cu}_{0.92})_2\text{O}_{8.2}] \times \times [(\text{Bi}_{0.815})_2(\text{Sr}_{0.86}\text{Bi}_{0.07})_2(\text{Cu}_{0.86})_1\text{O}_{6.2}]$ или $\text{Bi}_{3.69}\text{Sr}_{3.16}\text{Ca}_{0.84}\text{Cu}_{2.70}\text{O}_{14.4}$.

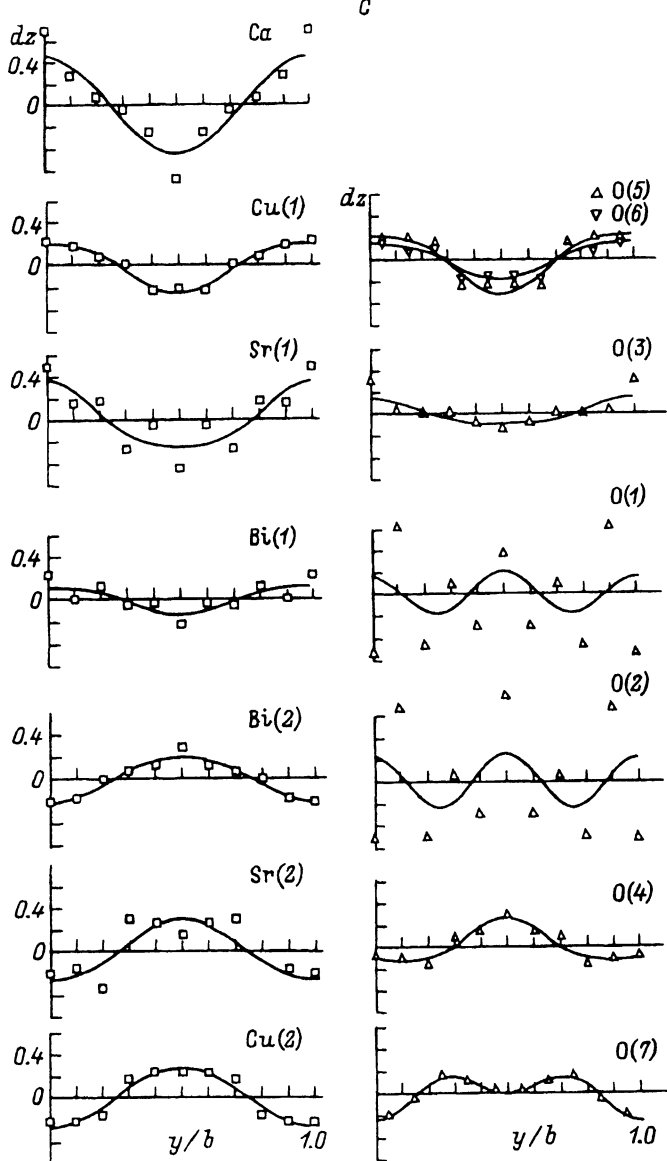


Рис. 4 (продолжение).

Этот состав удовлетворительно согласуется с данными рентгеноспектрального микроанализа $\text{Bi/Sr/Ca/Cu/Fe} = 3.90/3.39/0.95/2.65/0.054$.

Таким образом, как и в Bi-2212, имеющем $T_c = 75 \text{ K}$ [7], в исследованном кристалле Bi-4413, характеризующемся $T_c = 84 \text{ K}$, обнаружена весьма большая концентрация катионных вакансий в позициях Sr. Электронная структура связей Cu-O-Cu в зависимости от того, есть или нет вакансии щелочно-земельного катиона в окружении атома кислорода, будет различной. Случайное распределение катионных вакансий по позициям Sr(1) и Sr(2) приводит к появлению областей

с различной их концентрацией и различной электронной структурой связей Cu-O-Cu в медькислородных слоях, которые формируют в них перколяционную сетку.

Согласно теории перколяции [10], бесконечный перколяционный кластер по связям Cu-O-Cu с одинаковым электронным строением возникнет, когда доля связей Q , участвующих в протекании, превысит перколяционный предел Q_c .

$$Q > Q_c. \quad (1)$$

Поскольку наличие катионной вакансии в позиции Sr^{2+} компенсируется появлением двух дырок-носителей в медькислородном слое, разумно предположить, что в протекании участвуют те связи, в окружении которых находится катионная вакансия в позиции Sr.

В слое CuO_3 2212-подобного блока с пирамидальной координацией Cu каждый мостиковый атом O в цепочке Cu-O-Cu координирован двумя позициями Sr(1), и долю связей, участвующих в протекании, можно выразить как

$$Q = 1 - (1 - y)^2, \quad (2)$$

где $y = 1 - P(\text{Sr}(1))$ — доля катионных вакансий в позициях Sr(1).

В случае же дипирамидального слоя CuO_4 2201-блока, где в ближайшем окружении мостиковых атомов O цепочек Cu-O-Cu находятся по четыре позиции Sr(2), эта доля выражается как

$$Q = 1 - (1 - y)^4, \quad (3)$$

где $y = 1 - P(\text{Sr}(2))$.

Возникающий в медькислородной плоскости бесконечный перколяционный кластер имеет вид плоской нерегулярной сетки. Области, в которых цепочки Cu-O-Cu не имеют в своем окружении катионных вакансий в позициях Sr, образуют окна этого кластера со средним размером, равным корреляционной длине кластера [10]

$$L = d / |Q - Q_c|^{1.33}, \quad (4)$$

где $d \approx 3.84 \text{ \AA}$ — средний период квадратной сетки, в узлах которой расположены атомы Cu. Нами предполагалось [11], что для наличия сверхпроводящих свойств необходимо, чтобы корреляционная длина этого перколяционного кластера была больше длины когерентности ξ куперовской пары

$$L > \xi. \quad (5)$$

Позиции Sr в 2212- и 2201-подобных блоках соединения Bi-4413 находятся над и (или) под центрами квадратов из атомов Cu в медькислородных слоях. Катионные вакансии, располагаясь в этих позициях, будут изменять электронное строение сразу нескольких цепочек Cu-O-Cu, входящих в их окружение. Проведенные оценки показали, что воздействие легирующего элемента (катионной вакансии), замещающего катионы Sr^{2+} , распространяется в медькислородном слое на атомы Cu и O, входящие по крайней мере в его вторую координационную сферу по катионам Cu. Критические значения y_c концентраций вакансий в позициях Sr(1) 2211-блока и Sr(2) 2201-блока

при этом предположении были получены численным моделированием методом Монте-Карло и составили соответственно $y_c = 0.122$ и 0.067 . Согласно [12,13], длина когерентности куперовской пары в Вi-сверхпроводниках составляет от 15 до 40 Å. Критические значения Q_c долей связей Cu-O-Cu, участвующих в протекании, вычисляются по формулам (2), (3) подстановкой критических пределов y_c . Используя значения этих величин, из условий (1), (5) можно оценить диапазон концентраций катионных вакансий в позициях Sr, внутри которого в медькислородном слое существует проводящий бесконечный перколяционный кластер по связям Cu-O-Cu с одинаковым электронным строением: $0.12 < y < 0.23$ ($\xi = 40 \text{ \AA}$)– 0.36 ($\xi = 15 \text{ \AA}$) и $0.07 < y < 0.12$ ($\xi = 40 \text{ \AA}$)– 0.20 ($\xi = 15 \text{ \AA}$) для слоев CuO_3 и CuO_4 соответственно.

В исследованном кристалле Вi-4413 экспериментальные значения концентраций катионных вакансий в позициях Sr(1) 2212-блока и в позициях Sr(2) 2201-блока, рассчитанные по результатам уточнения молекулярной структуры, составляют соответственно $y = 0.23$ и 0.07 , что удовлетворительно согласуется с вышеприведенными перколяционными оценками.

Один из авторов (А.А. Левин) благодарит за поддержку Американскую кристаллографическую ассоциацию (ACA/USNCCr).

Список литературы

- [1] Левин А.А., Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Буш А.А., Романов Б.Н. ФТТ **36**, 6, 1366 (1994).
- [2] Буш А.А. Сверхпроводимость **3**, 9, 2026 (1990).
- [3] Bush A.A., Dubenko I.S., Evtikhiev N.N. Prog. High. Temp. Supercond. **32**, 732 (1991).
- [4] Буш А.А., Гордеев С.Н., Дубенко И.С., Романов Б.Н., Титов Ю.В. Сверхпроводимость **4**, 4, 788 (1991).
- [5] Левин А.А., Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Сапожникова Л.М., Головенчиц Е.И., Санина В.А. ФТТ **35**, 8, 2170 (1993).
- [6] Левин А.А., Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф. ЖНХ **38**, 11, 1755 (1993).
- [7] Levin A.A., Smolin Yu.I., Shepelev Yu.F. J. Phys.: Cond. Matter. **6**, 12, 3539 (1994).
- [8] Levin A.A., Shepelev Yu.F., Smolin Yu.I. Physica **C235-240**, 3337 (1994).
- [9] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М. (1987). Т. 2. 696 с.
- [10] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М. (1979). 416 с.
- [11] Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Левин А.А. ЖНХ **34**, 10, 2451 (1989).
- [12] Klee M., de Vries J.W.C., Brand W. Physica **C156**, 4, 641 (1988).
- [13] Shi F., Rong T.S., Zhou S.Z., Wu X.F., Du J., Shi Z.H., Cui C.G., Jin R.J., Zhang J.L., Ran Q.Z., Shi N.C. Phys. Rev. **B41**, 10, 6541 (1990).