

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ В SrO-ПЛОСКОСТЯХ НА $T_c(x)$ -ЗАВИСИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$

© 2019 г. А. Б. Кулаков^{1, *}, Д. В. Шовкун¹, М. Р. Трунин^{1, 2}

¹Институт физики твердого тела Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна, 2, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

²Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

*e-mail: akulakov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 12.09.2018 г.

После доработки 21.06.2019 г.

Принята к публикации 04.07.2019 г.

Впервые проведено систематическое исследование зависимости температуры сверхпроводящего перехода T_c монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ от режима окисляющего отжига. Введение стандартной процедуры термической обработки позволило уточнить зависимость $T_c(x)$ для кристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ в диапазоне $x = 0.35-0.75$. Сравнение формы кривой $T_c(x)$ для $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ с аналогичной известной для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ демонстрирует 4-кратное ослабление влияния содержания кислорода на концентрацию дырок в CuO_2 -плоскостях при введении La^{3+} в позиции Sr^{2+} . Этот факт объясняется изменением содержания кислородных вакансий в SrO-плоскостях. В частности, интервал изменения кислородного индекса в $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ составляет 0.3 на ф.е.

Ключевые слова: BSLCO, кислородная нестехиометрия

DOI: 10.1134/S0002337X19120091

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени еще не построена теория, удовлетворительно описывающая явление ВТСП. Для этих соединений наблюдается ряд особенностей, еще не получивших объяснения. К таковым относятся: существование псевдощели, разрушение антиферромагнитного порядка (с $T_N = 300$ К) при изменении степени окисления меди от 2.00+ до 2.05+, аномально быстрая спин-решеточная релаксация для ионов меди по данным ЯМР, “отравление” сверхпроводимости при частичном вхождении Zn^{2+} в позиции ионов Cu^{2+} .

Достаточно быстро после открытия ВТСП стало ясно, что свойства CuO_2 -плоскостей не описываются электронной конфигурацией ионов Cu^{2+} в октаэдрическом кристаллическом поле и их спин-спиновым взаимодействием друг с другом. Безусловно, эти объекты являются сильно коррелированными системами (СКС), и в последующие 30 лет сотни СКС были исследованы. Однако если новые материалы (например, производные LaMnO_3) действительно были открыты, то для прогресса в понимании механизма ВТСП эти исследования ничего не дали. Таким образом, исследователям остается вариант выбора моделей различных динамических электронно-ионных кластеров (ДЭИК) в CuO_2 -плоскостях. Представляется,

что предположение о ДЭИК логично вытекает из приведенных выше четырех особенностей ВТСП и является развитием теории RVB Андерсона [1].

В настоящее время разработаны несколько моделей ДЭИК. Например, по Чабану [2] кластеры формируются с участием кислородной вакансии и восьми O^{2-} ионов ее окружающих, а по Мицену и Иваненко [3] – с участием двух Cu^{2+} и семи O^{2-} -ионов (при допировании дырками). Для случая допирования CuO_2 -плоскостей электронными модели кластеров представляются еще более сложными. В состав кластера минимального размера входят 4 иона Cu^{2+} и 13 ионов O^{2-} [3], причем рассматриваются кластеры, включающие до 8 ионов Cu^{2+} .

Критерием же истинности той или иной модели должно служить соответствие расчетных характеристик и совокупности экспериментальных данных. К числу таких характеристик, безусловно, относится фазовая диаграмма электронных свойств ВТСП.

Среди нескольких десятков соединений ВТСП можно изучить фазовую диаграмму целиком (а не фрагмент) только для двух соединений. Соединение $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ (LSCO) хорошо изучено и является модельным. Соединение $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ (BSLCO) является малоизученным. Однако кри-

Таблица 1. Составы и маркировка выращенных кристаллов

Состав по загрузке	Маркировка	Соотношение катионов Bi/Sr/La/Cu*
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.65}\text{La}_{0.35}\text{CuO}_{6+\delta}$	La0.35	2.1/1.65/0.37/1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$	La0.4	2.08/1.6/0.42/1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.55}\text{La}_{0.45}\text{CuO}_{6+\delta}$	La0.45	2.07/1.53/0.45/1; 2.1/1.53/0.47/1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.3}\text{La}_{0.7}\text{CuO}_{6+\delta}$	La0.7	2.1/1.29/0.71/1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{CuO}_{6+\delta}$	La0.75	2.14/1.42/0.74/1
$\text{Bi}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{O}_x$ (эталон)	—	75.3/24.7/—/—
$\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_{6.5}$ (эталон)	—	38.9/61.1/—/—

* Определено EDX-методом.

сталлы BSLCO имеют практическую значимость, которая появилась в связи с недавним прогрессом в изготовлении излучателей субтеррагерцового диапазона на основе мез на монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [4].

В соединении LSCO кислородный индекс варьируется в пределах $0 < \delta < 0.04$ [5]. А для образца состава $\text{Bi}_{2.12}\text{Sr}_{1.86}\text{Cu}_{1.02}\text{O}_{6+\delta}$ установлено изменение в пределах $0.08 < \delta < 0.18$ [6]. Публикации по исследованию влияния варьирования кислородного содержания на T_c в BSLCO отсутствуют. В работах [7, 8] упоминалось, что отжиг кристаллов и режим последующего охлаждения (закалка или медленное охлаждение в печи) оказывают заметное влияние на температуру начала перехода ($T_{c,onset}$) и ширину сверхпроводящего перехода (ΔT_c). Однако это не связывалось с изменением содержания кислорода в кристаллах.

В данной работе были выращены кристаллы $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ с $x = 0.35-0.75$ высокого содержания. Обнаружена чувствительность T_c к параметрам термической обработки, что было учтено введением стандартной процедуры отжига при построении зависимости T_c от x . Сравнение зависимости $T_c(x)$ для BSLCO с известной для LSCO доказывает варьруемость содержания кислорода в $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ по крайней мере в пределах 0.3 на формульную единицу (ф.е.). Причиной такой высокой кислородной нестехиометрии является изменение содержания кислородных вакансий в SrO-плоскостях. В работе также дается объяснение затянутых в низкотемпературную область кривых переходов в сверхпроводящее (СП) состояние BSLCO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты SrCO_3 , La_2O_3 , CuO с чистотой по катионам не хуже 99.99% и Bi_2O_3 (99.75%) были использованы при изготовлении питающего и затравочного стержней для выращивания кристаллов по известной технике TSFZ [9]. Подробно рост кристаллов описан в работах [7, 10].

Кристаллы выращивали на установке FZ-T-4000-H-VI-VPO-PC (Crystal System Corporation, Япония) со скоростью 0.15 мм/ч, т.е. примерно в 3 раза медленнее, чем в работах [7, 8, 10]. Помимо этого, применялся прием создания перетяжек на выращиваемом кристалле (necking), подробно описанный в работе [7]. Отбирали кристаллы на расстоянии 25 мм от начала роста, поскольку коэффициент сокращения кристаллизации лантана составляет ~2.4 [11] и имеют место отклонения состава от номинала [10].

Отжиг кристаллов проводили в засыпке, аналогично [7]. Скорость охлаждения при закалке составляла около 50°C/с.

Составы полученных кристаллов были охарактеризованы на сканирующем электронном микроскопе Supra 50VP, снабженном EDX-приставкой INCA-sight (Oxford Instruments, модель 7426). Накопление сигнала спектра проводили в течение 4 мин с площадки примерно 50×50 мкм. Измерения проводили на трех площадках и затем данные усредняли. При расчетах принимали индекс при меди равным единице (см. табл. 1). Анализ проводили на перекрывающихся сериях пиков: Bi(M), Sr(L), La(L) и Cu(K). Кроме этого, использовали специально синтезированные эталонные керамические образцы фаз $\text{Bi}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{O}_x$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_{6.5}$.

На рис. 1а приведена фотография монокристалла BSLCO. Образец получен в результате откалывания фрагмента от боковой части выращенного стержня в форме усеченного конуса с углом 20°, полученного после проведения технологического приема перетяжки. Диаметр растущего стержня после уменьшения до 2.5 мм затем был постепенно увеличен до диаметра 5 мм. Площадка в левой центральной части — результат самопроизвольного скола. Толщина образца 0.6 мм.

В верхней части рис. 1а отчетливо видна система вертикальных полос, перпендикулярных направлению роста кристалла. Эти борозды соответствуют скачкообразному перемещению мениска зоны расплава. Среднее расстояние между такими полосами 0.05 мм, что соответствует вре-

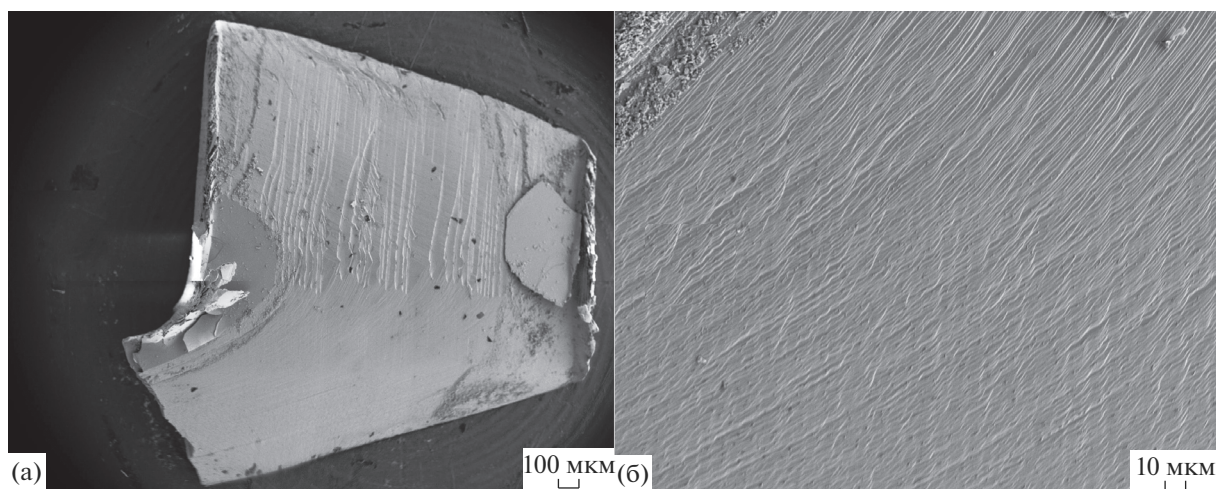


Рис. 1. Микрофотография боковой поверхности кристалла BSLCO (а) и увеличенный в 10 раз фрагмент центральной нижней части этого образца (б) (направление роста кристалла справа налево).

менным промежуткам между передвижками мениска около 20 мин.

На рис. 1б с увеличением, в 10 раз бóльшим, чем на рис. 1а, видна система ступеней роста на поверхности, расположенных под углом примерно 45° и к направлению роста кристалла, и к бороздам, связанным с передвижкой мениска зоны расплава. Очевидно, природа этих полос отлична от скачкообразных передвижек мениска.

Эти дугообразные полосы тянутся, не прерываясь, по всей поверхности образца аналогично полосам на косом спиле дерева и имеют форму парабол. Это видно и на каждой отдельно взятой полосе и, например, на кромке верхней сколотой площадки (рис. 1а).

В целом, картина указывает на слоистый характер роста кристалла, что согласуется с информацией о слоистой структуре этого соединения. Среднее расстояние между полосами вдоль направления роста на рис. 1б составляет 2 мкм. Тогда, учитывая угол наклона, средняя толщина слоя составляет 0.6 мкм. Конечно, наблюдаемая картина представляет собой ступени роста, однако каждая ступень может локализоваться на всякого рода дефектах (при их наличии). Топология наблюдаемых полос указывает на то, что мы имеем дело с визуализацией планарных дефектов. Установить природу дефектов в рамках этого исследования не представляется возможным. Но можно оценить концентрацию дефектных кристаллографических слоев. Толщина одного ($-\text{BiO}-\text{SrO}-\text{CuO}_2-\text{SrO}-\text{BiO}-$) слоя составляет 12 Å, а средняя толщина бездефектного слоя 0.6 мкм. Тогда оценка концентрации планарных дефектов составляет $12/6000 = 0.2\%$.

Для характеристики кристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ была снята $00L$ -рентгеновская дифрактограмма на установке Siemens D-500 с

использованием CuK_α -излучения с шагом 0.02° . В результате нахождения лучшего описания функцией Гаусса ($\alpha 1 + \alpha 2$) для каждого пика погрешность определения положения максимума составила $\pm 0.005^\circ$. Величины параметра c для пиков от 004 до 0024 дают последовательность от 24.55 ± 0.005 до 24.417 ± 0.005 Å (см. рис. 2) из-за случайного сдвига образца относительно оси вращения гониометра. Экстраполяция $00L$ -последовательности по Райли, Нельсону, Тейлору и Синклеру [12] дает $c = 24.41 \pm 0.005$ Å. Отклонения экспериментально определенных значений параметра c от идеальных (рассчитанных по экстраполяции) в $00L$ -последовательности находятся в пределах 0.01 Å. Принимая амплитуду отклонений как 0.01 Å, в соответствии с работой [13] получаем концентрацию планарных дефектов 0.1%. Как следует из работы [14], такими дефектами могут являться междвойниковые границы.

В результате, концентрация планарных дефектов в кристалле не более 0.1% из данных рентгеновской дифрактометрии и 0.2% из данных электронной микроскопии. Это демонстрирует согласованность обоих экспериментальных методов и высокое качество исследуемых кристаллов.

Прецизионные измерения кривых СП-перехода кристаллов BSLCO проводились в специальной катушке индуктивности на частоте 100 кГц в переменном магнитном поле амплитудой 0.5 Э при охлаждении образцов от комнатной температуры со скоростью ~ 1 К/мин [15]. Регистрировались реальная $\chi'(T)$ и мнимая $\chi''(T)$ составляющие динамической магнитной восприимчивости. Установка калибровалась по эталонным образцам металлического ниобия. В качестве индикатора $T_{c, \text{onset}}$ использовали критерий 1% от завершеного (при $T = 4.5$ К) перехода. За ширину СП-перехода (ΔT_c) принимался температурный интервал от 0.03 до 0.85 на кривой $\chi'(T)$.

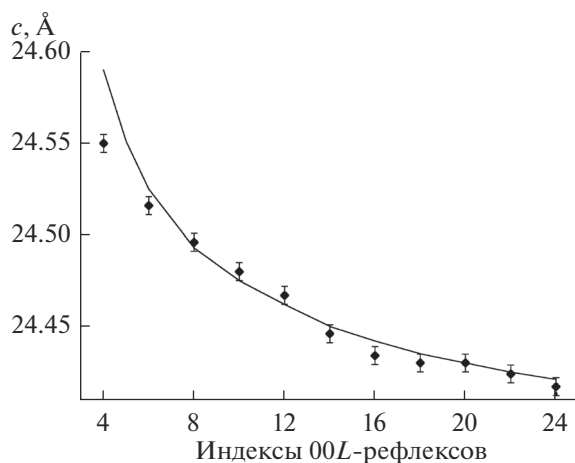


Рис. 2. Величины параметра c в зависимости от индекса $00L$ -рефлексов кристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ и их экстраполяция.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выращенные кристаллы $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ ($\text{La}_{0.4}$) демонстрировали СП-переходы с началом около 32 К и шириной ~ 20 К (рис. 3). Отжиги при 650°C в течение 3 и 14 дней этого кристалла дали

практически не различающиеся переходы с $T_{c,onset} \approx 34$ К и $\Delta T_c \approx 3$ К (кривые 2 и 3 на рис. 3). Дальнейший отжиг при 550°C в течение 40 дней привел к $T_{c,onset} \approx 33$ К ($\Delta T_c \approx 2$ К) (кривая 4, рис. 3) – к понижению T_c на 1 К, т.е. к слабо передопированному состоянию.

Отметим попутно, что кривые 1, 2 и 3 получены на кристалле с исходной массой 11.5 мг, однако после отжига при 550°C кристалл расщепился вдоль плоскости $a-b$ на два – массой 10.5 и 1 мг. Для образца массой 10.5 мг (кривая 4, рис. 3) на кривой $\chi'(T)$ отсутствует низкотемпературный “хвост”, обычно наблюдаемый для BSLCO [7, 8, 10]. Скорее всего, наличие нескольких кристаллов, сросшихся по плоскости $a-b$, и является происхождением длинных “хвостов” на кривых СП-переходов в BSLCO. Фрагмент кристалла массой 1 мг демонстрировал еще более резкий переход по сравнению с кривой 4 на рис. 3.

Был проведен отжиг двух кристаллов $\text{Bi}_{2.07}\text{Sr}_{1.52}\text{La}_{0.45}\text{CuO}_{6+\delta}$ при 650°C в течение 3 дней, (3 + 4) дней и (3 + 4 + 7) дней с последующими измерениями кривых $\chi'(T)$. Оказалось, что только двухнедельный (3 + 4 + 7) отжиг обеспечивает равновесие кислородной подрешетки кристалла

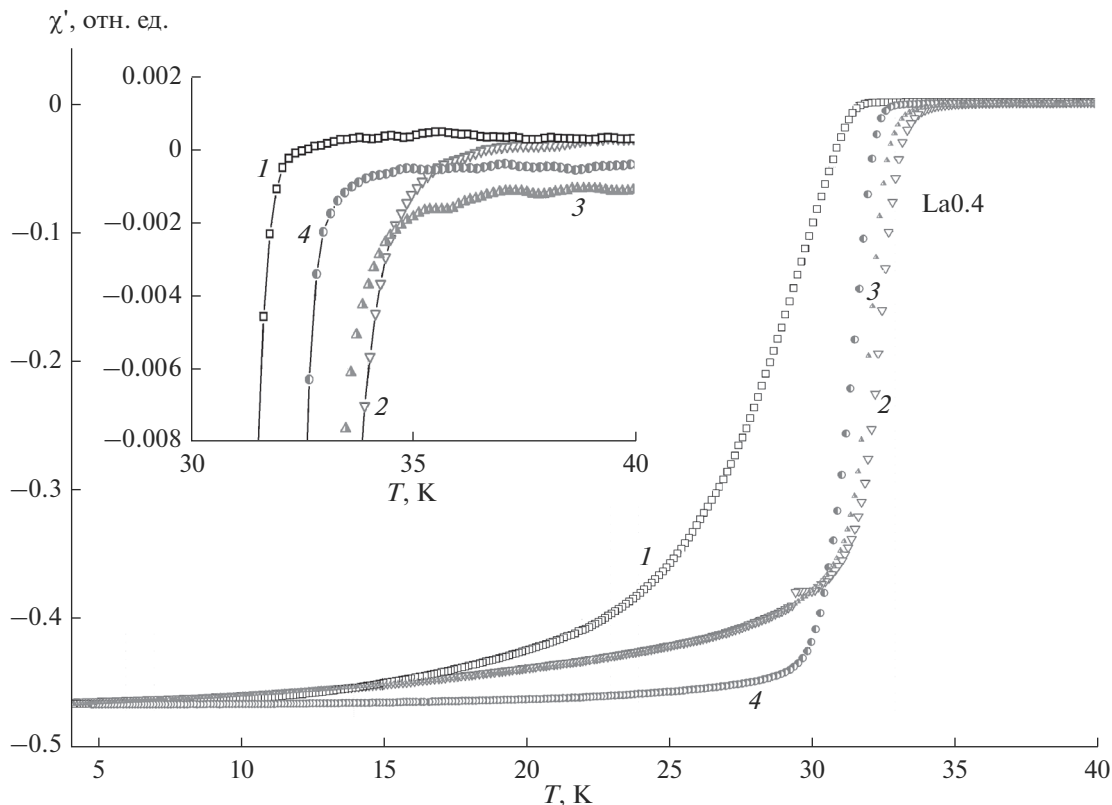


Рис. 3. Температурные зависимости реальной части динамической восприимчивости χ' , измеренные на одном и том же кристалле $\text{Bi}_{2.08}\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.42}\text{CuO}_{6+\delta}$ в разных его состояниях: до отжига (1) и после последовательных отжигов на воздухе: 650°C в течение 3 дней (2), 650°C , 14 дней (3), 550°C , 40 дней (4); на вставке показаны кривые $\chi'(T)$ образцов в области начала их переходов в СП-состояние.

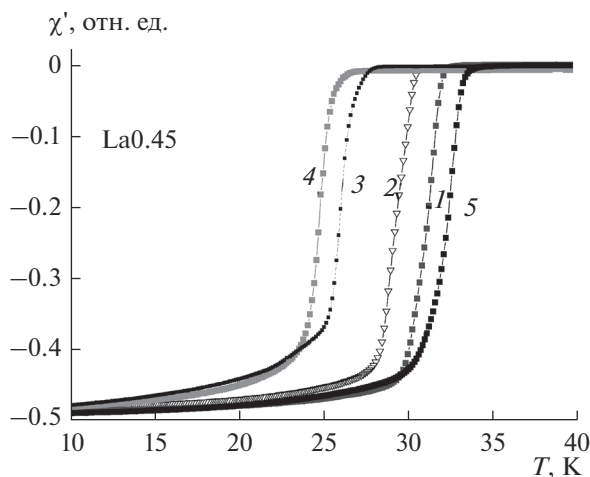


Рис. 4. Кривые $\chi'(T)$, измеренные на одном и том же кристалле $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.53}\text{La}_{0.45}\text{CuO}_{6+\delta}$, после последовательно проведенных отжига при 650 (1), 750 (2), 850 (3), 920 (4) и при 550°C (5) (длительность отжига см. в тексте).

при 650°C на воздухе (кривая 1, рис. 4). Далее один кристалл отжигался при 750 (5 дней), 850 (2 дня) и 920°C (1 день) с измерениями СП-переходов после каждого отжига (кривые 2, 3 и 4 на рис. 4). Величины $T_{c, \text{onset}}$ составили 31 К (750°C), 28 К (850°C) и 27 К (920°C). Затем для проверки обратимости наблюдаемых кривых $\chi'(T)$ кристалл был отожжен при 650°C (7 дней), он имел $T_{c, \text{onset}} \approx 32$ К (не показано на рис. 4), и при 550°C в течение 40 дней: $T_{c, \text{onset}} \approx 34$ К (кривая 5, рис. 4).

Исходные кристаллы $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.65}\text{La}_{0.35}\text{CuO}_{6+\delta}$ (La0.35) имели с $T_{c, \text{onset}} \approx 32$ К и $\Delta T_c = 3-10$ К. После их отжига при 750°C (5–7 дней) с закалкой $T_{c, \text{onset}} = 32-34$ К и $\Delta T_c \approx 3$ К.

Из статистики по отжигам для кристаллов La0.35, La0.4 и La0.45 следует, что максимальная T_c достигается при температурах 750, 650 и 550°C соответственно. Использование образца La0.35 с отжигом при 750°C (5–7 дней) для получения $\Delta T_c \approx 3$ К представляется выгодным из-за меньшей длительности отжига. Для дальнейших экспериментов по построению зависимости $T_c(x)$ в BSLCO именно режим 750°C (5–7 дней) был выбран для проведения стандартизирующих отжигов.

Были проведены измерения восприимчивости $\chi'(T)$ для 5 исходных кристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.3}\text{La}_{0.7}\text{CuO}_{6+\delta}$ (La0.7), которые демонстрировали переходы с $T_{c, \text{onset}} = 10-17$ К и растянутые “хвосты” до 4 К (кривая 1, рис. 5). Был проведен отжиг 3 из этих 5 кристаллов при 750°C в течение 3, (3 + 3) и (3 + 3 + 3) дней. Отожженные при 750°C за 6 и 9 дней кристаллы демонстрировали $T_{c, \text{onset}} \approx 19$ К и $\Delta T_c \approx 3$ К. Отжиг в течение 3 дней давал СП-переходы с $T_{c, \text{onset}} \approx 17$ К и $\Delta T_c \approx 3$ К (рис. 5).

Измерения $\chi'(T)$ на выращенных кристаллах серии $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{CuO}_{6+\delta}$ (La0.75) показали от-

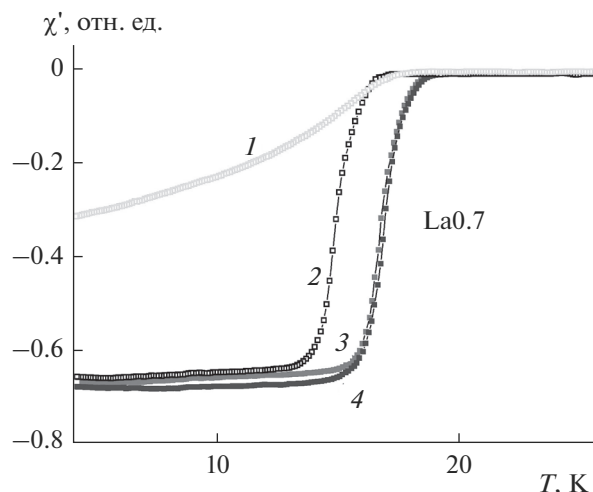


Рис. 5. Кривые $\chi'(T)$, измеренные на одном и том же кристалле $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.29}\text{La}_{0.71}\text{CuO}_{6+\delta}$: до отжига (1) и с последующими отжигами при 750°C на воздухе в течение 3 (2), 6 (3) и 9 дней (4).

сутствие СП-переходов для 4 образцов из 5. Для одного кристалла (находившегося близко к поверхности були) наблюдали очень широкий и не завершающийся до 4 К СП-переход, аналогичный описанному выше для исходных кристаллов La0.7. Отожженные при 750°C (30 дней) кристаллы демонстрировали переходы с $T_{c, \text{onset}} \approx 10-12$ К и $\Delta T_c \approx 4-5$ К (кривая 4, рис. 6). Из рис. 6 следует также, что даже отжики небольшой длительности (несколько часов) существенно влияют на зависимость $\chi'(T)$. Этим объясняется наблюдаемый обычно разброс свойств для выращенных кристаллов.

На построенной зависимости $T_c(x)$ (рис. 7а) приведены наши данные, полученные с использованием стандартизирующего отжига, и данные [10] для выращенных кристаллов без отжига. Представленные данные согласуются и дополняют друг друга.

Соединения BSLCO и LSCO имеют в своей структуре монослой CuO_2 , разделенные ($-\text{SrO}-\text{BiO}-\text{BiO}-\text{SrO}-$) и ($-\text{LaO}-\text{LaO}-$)-слоями соответственно. Можно ожидать, что зависимости $T_c(x)$ для этих двух соединений будут похожи, причем похожи зеркально, т.к. на рис. 7а La^{3+} замещает Sr^{2+} , а на рис. 7б Sr^{2+} входит в позиции La^{3+} (построено по данным [16]). Однако из приведенных на рис. 7а и 7б зависимостей видно, что купол $T_c(x)$ для BSLCO заметно шире. Соответственно, для BSLCO имеет место эффект ослабления (демпфирования) с коэффициентом $k = 4 \pm 1$.

В соответствии с принципом электронейтральности такой эффект ослабления обусловлен изменением кислородного индекса в формуле соединения. Иными словами, в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ вхождение 100 ионов Sr^{2+} в позиции La^{3+} вызывает образова-

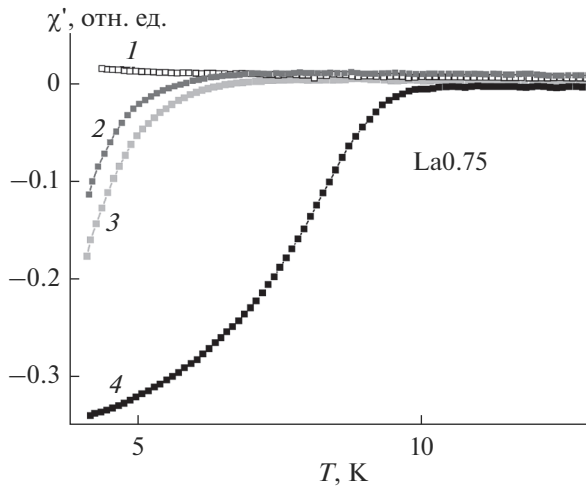
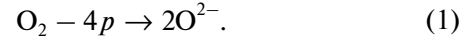


Рис. 6. Кривые $\chi'(T)$, измеренные на одном и том же кристалле $\text{Bi}_{2.14}\text{Sr}_{1.42}\text{La}_{0.74}\text{CuO}_{6+\delta}$: до отжига (1) и с последующими отжигами при 750°C на воздухе в течение 1 (2), 6 ч (3) и 30 дней (4).

ние 100 дырок в CuO_2 -плоскостях. Напротив, для $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ вхождение 100 ионов La^{3+} в позиции Sr^{2+} приводит к исчезновению только 25 дырок. Ликвидация других 75 дырок компенсирует-

ся образованием 37 ионов кислорода O^{2-} (при этом соединение BSLCO поглощает кислород из воздуха) по следующему механизму:



Согласно измерениям эффекта Холла, проведенным в работе [8], концентрация дырок в купратной плоскости для состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{CuO}_{6+\delta}$ составляет 0.11, а для состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_{6+\delta}$ — 0.19. Из данных [8] легко получить коэффициент демпфирования $k \approx 7$, что близко к полученному нами значению $k \approx 4$ с учетом погрешностей физических измерений.

Рассмотрим теперь вопрос о величине интервала изменчивости кислородной нестехиометрии. Соединение $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ стабильно в интервале $0.05 < x < 0.9$. Согласно определенному нами коэффициенту демпфирования $k \approx 4$, при внедрении ионов La^{3+} в позиции Sr^{2+} происходит также увеличение атомов кислорода в соотношении 37/100. Тогда для всего интервала твердых растворов $0.9-0.05 = 0.85$ количество входящего кислорода составит $0.85 \times 0.37 = 0.31$. Если принять $k = 7$ по данным [8], аналогичная оценка составит $0.85 \times 0.44 = 0.37$. С учетом эксперимен-

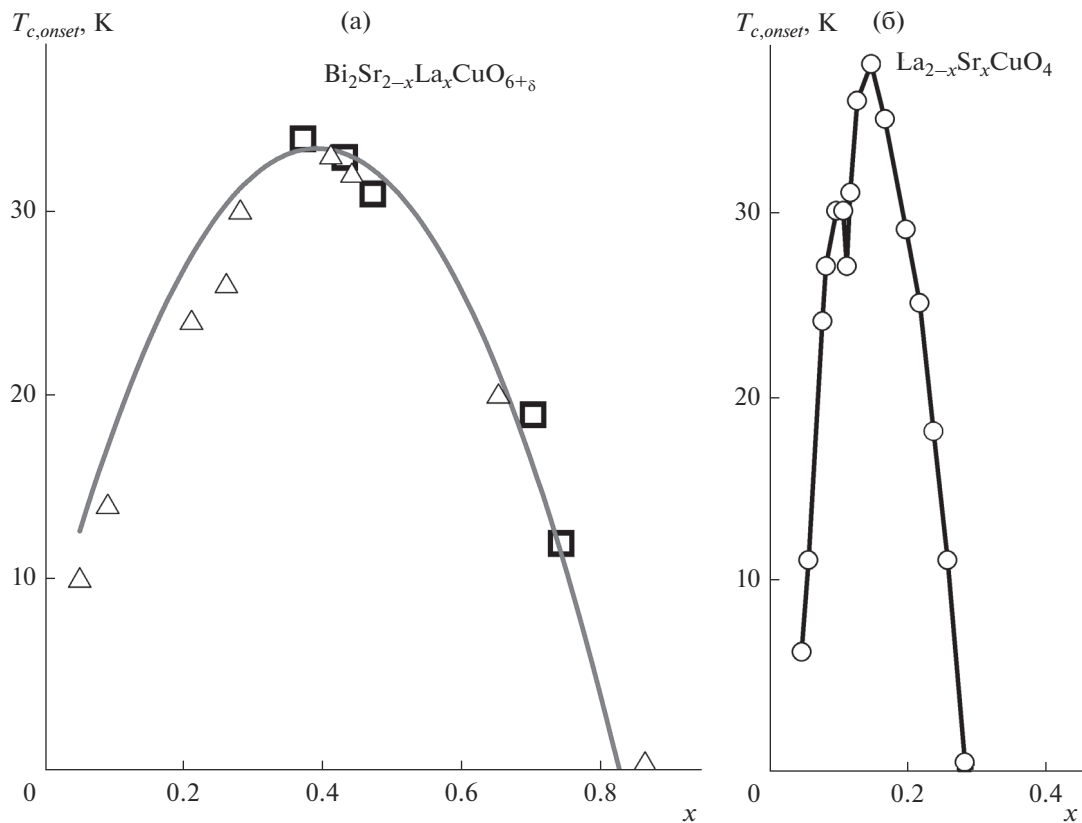


Рис. 7. Сопоставление зависимостей $T_c(x)$ для $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ по нашим данным (квадраты) и данным [10] (треугольники) (а) и для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ из работы [16] (б).

тальных ошибок интервал изменения индекса δ — по крайней мере 0.3 на ф.е.

Как следует из кривых $\chi'(T)$ на рис. 4, в результате отжига кристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.55}\text{La}_{0.45}\text{CuO}_{6+\delta}$ величина T_c варьируется от 27 до 34 К. Из кривой 1 на рис. 6 легко оценить возможное изменение содержания лантана, которое привело бы к таким изменениям T_c , а именно, на 0.2. Это эквивалентно изменению кислородного индекса δ на 0.1. Следовательно, только увеличение температуры отжига от 550 до 920°C на воздухе дает такое изменение δ . Причем это изменение следует считать оценкой снизу, т.к. не были использованы отжиги при повышенных и пониженных давлениях кислорода. Поэтому приведенные соображения подтверждают оценку 0.3 на ф.е. для интервала кислородной нестехиометрии.

Перейдем к вопросу о локализации “экстра”-ионов кислорода. Общепринято, что CuO_2 -плоскость стехиометрична [17, 18]. Тогда изменение содержания кислорода имеет место в слое $\text{SrO}-\text{BiO}-\text{BiO}-\text{SrO}$. В работе [17] для сильно передопирированного кристалла $\text{Bi}_{2.08}\text{Sr}_{1.84}\text{CuO}_{6-\delta}$ методом дифракционной рентгенографии установлено наличие в SrO -плоскостях около 25% кислородных вакансий. Положение вакансий упорядочено (3 позиции заполнены, а 4-я вакантна) [17], что подтверждается данными нейтронографии [18]. Следуя [17], для сохранения принципа электронейтральности мы должны принять наличие внутри и/или между BiO -плоскостями избыточного кислорода в количестве 0.5 на ф.е. Тогда схематично слоистая структура будет следующей: (...- $\text{BiO}-(\text{O}_{0.5})-\text{BiO}-\text{SrO}_{0.75}-\text{CuO}_2-\text{SrO}_{0.75}-\dots$) [17, 18].

Такая структура приводит к вопросу: у каких плоскостей будет больше сродство к кислороду. Из общих соображений у SrO -плоскостей не может быть больше сродство к кислороду, так как в противном случае они забрали бы “экстра”-ионы кислорода с BiO -плоскостей. Предпочтительнее оказывается вариант, в котором “экстра”-ионы кислорода в BiO -слоях сидят жестко, концентрация же кислородных вакансий в стронциевых плоскостях является лабильной. Авторы работы [19] высказывали мнение, что концентрация “экстра”-ионов кислорода в BiO -слоях является константой, ссылаясь на факты о существовании термостойких соединений с Bi^{5+} . Например, $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$ устойчив до 1090°C в среде кислорода [20].

Суммируя вышесказанное, можно предложить следующий общий сценарий при условии, что все приводимые далее цифры имеют определенную экспериментальную погрешность. Для ряда твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ при увеличении концентрации La от 0.05 до 0.9 происходит увеличение содержания кислородного индекса δ примерно от 0.15 до 0.46 (или до 0.52, в соответствии с данными [8]) за счет заполнения кислородных вакансий в SrO -плоскостях. На фоне увеличения суммарного количества кислорода в системе количество “экстра”-ионов кислорода в

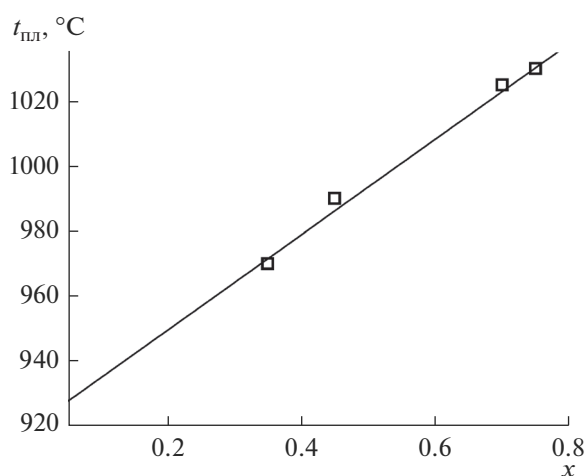


Рис. 8. Зависимость температуры инконгруэнтного плавления $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ от содержания лантана на воздухе.

BiO -слоях мало меняется, при этом происходит уменьшение концентрации дырок в CuO_2 -плоскостях от 0.2 до 0.1 [8].

Было бы интересно сравнить, как соотносятся сделанные нами выводы со всей совокупностью данных по атомной структуре BSLCO. Анализ данных [10] показал, что изменение параметров решетки a и b (как и для всех ВТСП) контролируется концентрацией дырок в CuO_2 -плоскостях. Совместное рассмотрение изменения параметра c для $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ [10] и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ [21] показало, что при замене Sr^{2+} ($r = 1.32 \text{ \AA}$) на La^{3+} ($r = 1.17 \text{ \AA}$) темп уменьшения параметра c в два раза больше для BSLCO, что согласуется со сценарием лабильности кислородной подрешетки в SrO -слоях.

По-видимому, такое “уплотнение” структуры при замене Sr^{2+} на La^{3+} в BSLCO должно сопровождаться “упрочнением” кристаллической решетки. На это указывают достаточно большой коэффициент сокристаллизации лантана ($k = 2.4$) [11] и повышение температуры плавления $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ при увеличении содержания лантана. По нашим данным, $t_{\text{пл}} = 970^\circ\text{C}$ при $x = 0.35$ и 1030°C при $x = 0.75$ на воздухе (см. рис. 8).

Несомненно, при таких выводах было бы полезно прямое определение содержания кислорода в образцах с различным содержанием лантана. Что касается термогравиметрического метода построения $p-T-x$ -диаграмм (см. например [6]), обычно применяемого в комбинации с прямым определением содержания кислорода при отжиге реперного образца в смеси $\text{Ag} + \text{H}_2$, то только ограниченное количество лабораторий в мире обладает такими методиками. Методика определения активного кислорода методом йодометрического титрования описана в работе [19]. Крайние составы в работе [19] — $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_{6.25}$

и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{CuO}_{6.42}$ — приводят к величине коэффициента демпфирования $k = 2.5$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено систематическое исследование влияния отжига кристаллов BSLCO на их T_c . Показано, что купол зависимости $T_c(x)$ для BSLCO в 4 раза шире, чем аналогичный для LSCO [16]. Это объясняется ослаблением воздействия варьирования содержания лантана в BSLCO на концентрацию дырок в CuO_2 -плоскости. Установленный эффект демпфирования в совокупности с имеющимися в публикациях сведениями по динамике изменения параметров решетки для монокристаллов BSLCO [10] и LSCO [21], атомной структуре BSLCO [17, 18], термической стабильности соединений с Bi^{5+} [20] указывает на высокую изменчивость кислородного содержания в SrO -плоскостях. Интервал варьирования кислорода составляет 0.3 на ф.е.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены в рамках госзадания ИФТТ РАН при частичной поддержке грантами РФФИ 12-02-01009-а и 13-02-01011-а.

Авторы благодарят сотрудников ИФТТ РАН: Л.Я. Винникова и Г.А. Емельченко за консультации, А.Д. Шовкуна за помощь при выращивании кристаллов, А.Ф. Шевчуна за измерения восприимчивости части образцов, С.С. Хасанова за проведение рентгенографии, Е.Ю. Постнову и Д.В. Матвеева за измерения на электронном микроскопе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson P.W.* Theory of Superconductivity in High- T_c Cuprates. N.Y.: Princeton Univ. Press, 1997.
2. *Чабан И.А.* Сверхпроводящие кластеры в псевдощелевой области // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 5. С. 769–773.
3. *Mitsen K.V., Ivanenko O.M.* Towards the Issue of the Origin of Fermi Surface, Pseudogaps and Fermi Arcs in Cuprate HTSCs // J. Alloys Compd. 2019. V. 791. P. 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.273>
4. *Revin L.S., Vopilkin E.A., Pankratov A.L., Kraev S.A., Yablokov A.A., Kulakov A.B.* Fast Technology for Fabrication of Thick Single $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ Mesas on a Cu Substrate // Supercond. Sci. Technol. 2018. V. 31. P. 104001(5p). <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aadac8>
5. *Yoshizaki R., Kuroda N., Nakamura S., Ishikawa N.* Effect of Oxygen Vacancy on Magnetic and Superconducting Properties in $\text{La}_{1.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CuO}_4$ // Physica C. 1992. V. 199. P. 143–148. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(92\)90552-N](https://doi.org/10.1016/0921-4534(92)90552-N)
6. *Idemoto Y., Fueki K.* Oxygen Nonstoichiometry and High Temperature Conductivity of the 2201 Phase of the Bi–Sr–Cu–O Superconducting Oxide // Physica C. 1992. V. 190. P. 502–510. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(92\)90712-L](https://doi.org/10.1016/0921-4534(92)90712-L)
7. *Ono S., Ando Y.* Evolution of the Resistivity Anisotropy in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ Single Crystals for a Wide Range of Hole Doping // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 104512. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104512>
8. *Ono S., Ando Y., Marayama T. et al.* Metal-to-Insulator Crossover in the Low-Temperature Normal State of $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6-\delta}$ // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 638–641. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.638>
9. *Kimura S., Shindo I.* Single Crystal Growth of YIG by the Floating Zone method // J. Cryst. Growth. 1977. V. 41. № 2. P. 192–198. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(77\)90045-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(77)90045-8)
10. *Chen D., Lin C., Maljuk A., Zhou F.* Growth and Characterization of Bulk Superconductor Material. Springer Series in Materials Science 243: Springer International Publishing Switzerland, 2016. P. 59–68. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31548-5>
11. *Белоконева Е.Л., Леонюк Л.И., Леонюк Н.И., Урусов В.С.* Выращивание кристаллов и структурная модель Bi-содержащих ВТСП // Доклады Академии наук. 1989. Т. 306. № 2. С. 370–374.
12. *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. С. 122–123.
13. *Kulakov A.B., Maier D., Maljuk A., Bdikin I.K., Lin C.T.* Study of Growth/Intergrowth Behavior and Structural Analyses of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 296. P. 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.08.015>
14. *Мартовичский В.П.* Типы упорядочения структурных дефектов в нелегированных и легированных лантаном монокристаллах Bi2201 // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. Вып. 6. С. 1087–1096.
15. *Shovkun D.V., Trunin M.R., Zhukov A.A. et al.* c-Axis Penetration Depth in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Single Crystals Measured by *ac*-Susceptibility and Cavity Perturbation Technique // Письма в ЖЭТФ, 2000. Т. 71. С. 132–138.
16. *Ohsugi S., Kitaoka Y., Ishida K., Zheng G.-q., Asayama K.* Cu NMR and NQR Studies of High- T_c Superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ // J. Phys. Soc. Jpn. 1994. V. 63. P. 700–715. <https://doi.org/10.1143/JPS.63.700>
17. *Leligny H., Durcok S., Labbe P. et al.* X-Ray Investigation of the Incommensurate Modulated Structure of $\text{Bi}_{2.08}\text{Sr}_{1.84}\text{CuO}_{6-\delta}$ // Acta Crystallogr. 1992. V. 48. P. 407–418. <https://doi.org/10.1107/S0108768192002143>
18. *Beskrovnyi A.I., Durcok S., Hejtmánek J. et al.* Structural Modulation, Oxygen Content and Transport Properties in $\text{Bi}_{2.13}\text{Sr}_{1.87}\text{CuO}_{6+\gamma}$ and $\text{Bi}_{2.05}\text{Sr}_{1.54}\text{La}_{0.41}\text{CuO}_{6+\gamma}$ Superconductors // Physica C. 1994. V. 222. P. 375–385. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(94\)90556-8](https://doi.org/10.1016/0921-4534(94)90556-8)
19. *Khasanova N.R., Antipov E.V.* Bi-2201 Phases. Synthesis, Structures and Superconducting Properties // Physica C. 1995. V. 246. P. 241–252. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(95\)00172-7](https://doi.org/10.1016/0921-4534(95)00172-7)
20. *Vstavskaya E.Yu., Zuev A.Yu., Cherepanov V.A. et al.* The Bi_2O_3 –SrO Phase Diagram // J. Phase Equilibria. 1994. V. 15. № 6. P. 573–576. <https://doi.org/10.1007/BF02647617>
21. *Малюк А.Н.* Фазовые равновесия в системах La(Nd)–Sr(Ce)–Cu–O и выращивание монокристаллов ВТСП: Дис. ... канд. техн. наук. Черноголовка: ИФТТ РАН, 1995.