

Аномалия теплового расширения $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ при низких температурах

© Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова*, И.Б. Крынецкий**, А.П. Русаков*, Д.А. Шулятев*

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Московский государственный институт стали и сплавов,
117936 Москва, Россия

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: golov@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2003 г.)

Для монокристаллических образцов системы $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x-y}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{6+\delta}$ обнаружено аномальное (отрицательное) тепловое расширение в области температур 10–20 К. Найдено, что магнитное поле величиной 1–3 Т сильно влияет на положение и ширину области аномалии. При температурах $T \approx 20$ –50 К найдена особенность теплового расширения, которая может быть связана с образованием псевдощели.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-16395) и Минпромнауки (ФЦНТП „Теоретические и экспериментальные исследования механизмов ВТСП“).

Температурная зависимость коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ при низких температурах для ряда высокотемпературных сверхпроводящих систем оказывается аномальной [1]. В некотором интервале температур в купратных ВТСП-системах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, в висмутатах $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, $\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_x$, а также в MgB_2 [2] величина $\alpha(T) < 0$. При этом на положение и ширину области аномалии $\alpha(T)$ оказывает сильное влияние магнитное поле величиной в несколько тесла [3]. Эти эффекты, как правило, наблюдались на качественных свежеприготовленных образцах. Было показано (на примере системы $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$), что аномалия теплового расширения наиболее сильно проявляется в области слабого легирования и исчезает при сильном легировании [1]. По-видимому, указанная аномалия является фундаментальным свойством всех ВТСП-систем; в этом случае она должна быть связана с механизмом высокотемпературной сверхпроводимости. Однако для окончательного вывода необходимо проведение дополнительных исследований в тех системах, где зависимость $\alpha(T)$ при низких температурах и, в частности, в магнитных полях еще не изучалась.

Недавно выяснилась особая роль системы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi-2201) для исследования проблемы ВТСП [4]. При изучении этой системы впервые было четко показано, что сверхпроводящая щель Δ и псевдощель Δ^* сильно различаются по величине и сосуществуют вплоть до самых низких температур. Для других ВТСП-систем псевдощель Δ^* при низких температурах соизмерима по величине с Δ и их практически невозможно различить. Возникли многочисленные варианты объяснений природы псевдощели. Полученные в [4] уникальные данные сужают область поиска механизмов образования псевдощели в ВТСП-системах.

В настоящей работе на монокристаллических образцах $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x-y}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{6+\delta}$ с разным уровнем легирования проведены измерения теплового расширения в области температур 4.2–80 К и исследовано влияние на него магнитных полей до 2.8 Т. Были изучены образцы, приготовленные двумя методами: методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом [5] и методом выращивания в газовой камере внутри раствора-расплава [6]. Исследования теплового расширения проведены на образцах двух типов. Образцы первого типа имели состав $x = 0.30$ –0.32, $y = 0.01$ –0.04, $\delta = 0.18$ –0.19 (эти образцы далее обозначаются как Bi-A); образцы второго типа имели состав $x = 0.19$ –0.20, $y = 0.10$ –0.12, $\delta = 0.10$ (эти образцы далее обозначаются как Bi-B). Состав образцов определялся с помощью электронного микроанализатора (методом EPMA) и методом энергодисперсного рентгеновского микроанализа (EDX). Составы исследованных образцов, как известно [4,7], соответствуют сильному легированию. При этом образцы Bi-A легированы сильнее. Предварительные результаты исследований сообщались в [8].

Рентгеновское тестирование показало очень высокое качество исследованных образцов. Дифрактограммы кристаллов состояли только из одной серии очень интенсивных рефлексов (001). Параметры решетки для образцов Bi-A равны $a = 5.410 \text{ \AA}$, $c = 24.55 \text{ \AA}$; для образцов Bi-B эти параметры составляют $a = 5.390 \text{ \AA}$, $c = 24.60 \text{ \AA}$. Полуширины кривых качания указывают на высокое структурное совершенство кристаллов. Так, в образцах типа Bi-A полуширина кривой качания рефлекса основной решетки (001 $\bar{6}$) составляла 0.1–0.2°. В обоих типах образцов наблюдалась сверхрешеточная модуляция, коррелирующая с величиной критической температуры. Из известной зависимости периодов ре-

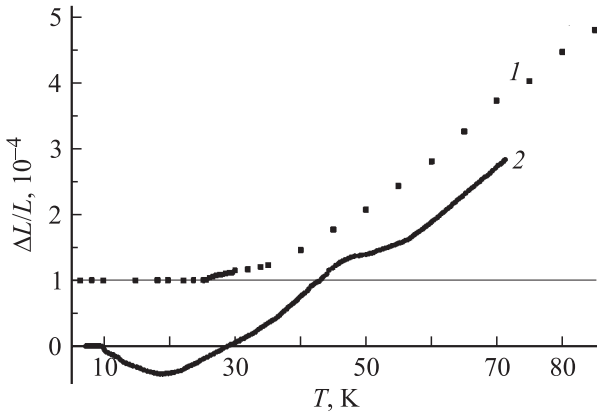


Рис. 1. Типичные температурные зависимости теплового расширения $\Delta L/L$ в нулевом магнитном поле для образцов Bi-A (1) и Bi-B (2). Для удобства наблюдения кривая для образца Bi-A сдвинута по оси ординат на величину $1 \cdot 10^{-4}$.

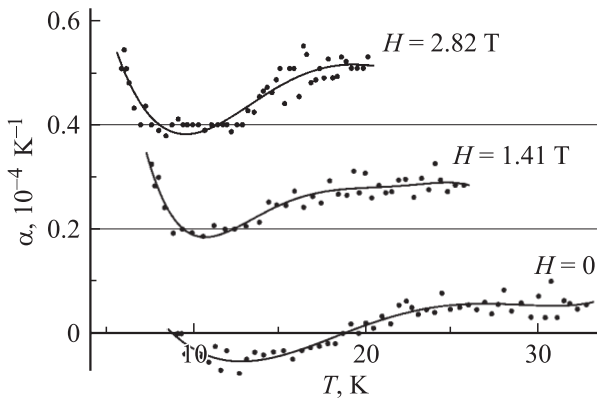


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения $\alpha(T) = (1/L)dL/dT$ в области низкотемпературной аномалии для образцов Bi-B в разных магнитных полях H . Точками показаны полученные нами экспериментальные данные, кривые — интерполяция методом наименьших квадратов. Для удобства сравнения данные для $\alpha(T)$, соответствующие разным магнитным полям, сдвинуты по оси ординат на величины, кратные $0.2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

шетки системы Bi-2201 от состава следует, что данные рентгеновских измерений хорошо согласуются с данными, полученными методами EPMA и EDX. Критические температуры образцов T_c определялись из измерений дифференциальной магнитной восприимчивости. Найдено, что для образцов Bi-B $T_c = 7.2 \pm 0.1 \text{ K}$, для образцов Bi-A $T_c < 4 \text{ K}$.

Изменение длины образца $\Delta L/L$ измерялось дилатометрическим методом с помощью тензодатчиков с чувствительностью $\sim 10^{-7}$ [9]. Магнитное поле было параллельно направлению, в котором определялась деформация образца. Калибровка установки проводилась с помощью измерений теплового расширения образцов редкоземельных оксидов с хорошо изученной зависимостью $\alpha(T)$.

На рис. 1 показаны типичные температурные зависимости $\Delta L/L$ при $H = 0$ для образцов обоих типов (Bi-A и Bi-B). На кривой для образца Bi-B четко видны две особенности: „низкотемпературная“ в области $T \leq 30 \text{ K}$ и „высокотемпературная“ в области $T \sim 50 \text{ K}$. Для образцов Bi-A с более высоким уровнем легирования зависимость $\Delta L/L$ имеет слабую „высокотемпературную“ особенность в районе $T = 25\text{--}35 \text{ K}$. При более низких температурах величина теплового расширения таких образцов практически равна нулю (меньше чувствительности датчиков). При температурах выше „высокотемпературной“ особенности зависимости $\Delta L/L$ для обоих типов образцов имеют обычный для металлов характер с положительным значением коэффициента теплового расширения.

Температурные зависимости коэффициента теплового расширения $\alpha = (1/L)dL/dT$ в области низкотемпературной аномалии и влияние на нее магнитного поля для образцов типа Bi-B показаны на рис. 2. Видно, что с ростом магнитного поля область с $\alpha < 0$ смещается в сторону меньших температур. Зависимость температуры минимума $\alpha(T)$ от магнитного поля приведена на рис. 3.

Положения аномалий $\Delta L/L$, наблюдающихся для образцов Bi-B в области более высоких температур

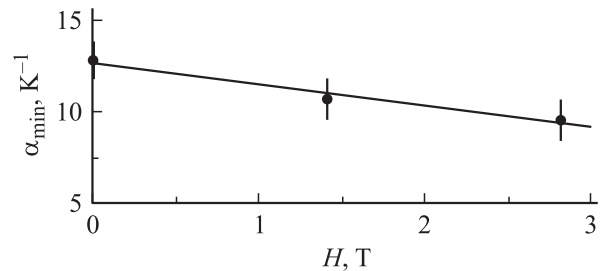


Рис. 3. Зависимость температуры минимума $\alpha(T)$ от магнитного поля.

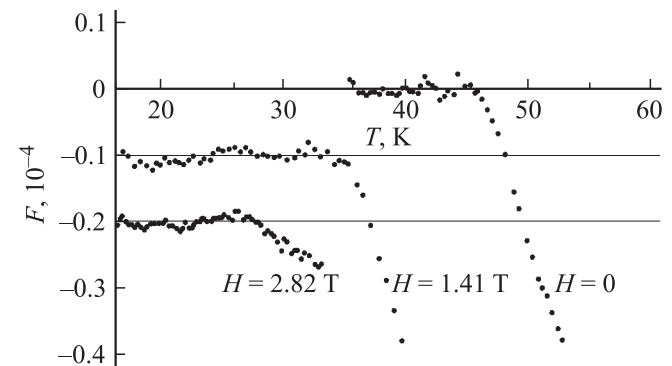


Рис. 4. Положения аномалий $\Delta L/L$, наблюдающихся в области температур 30–55 K, для разных магнитных полей H . Результаты (величина F) представлены в следующей форме: из экспериментальных данных вычиталась линейная зависимость, экстраполированная из области низких температур. Для удобства сравнения данные для $\Delta L/L$, соответствующие разным магнитным полям, сдвинуты по оси ординат на величины, кратные $0.1 \cdot 10^{-4}$.

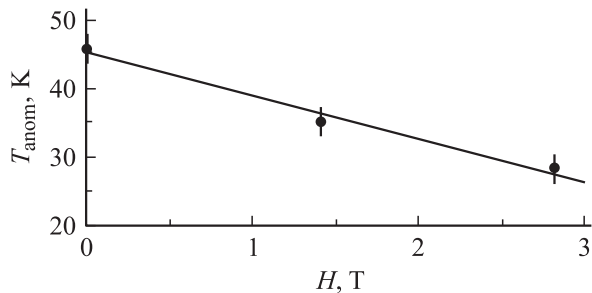


Рис. 5. Зависимость температуры начала „высокотемпературной“ аномалии от H .

(30–55) К, для разных магнитных полей H показаны на рис. 4. Результаты представлены в следующей форме: из экспериментальных данных вычиталась линейная зависимость, экстраполированная из области низких температур (экспериментальные данные в этой области с высокой точностью описывались линейным законом, рис. 4). Видно, что с увеличением магнитного поля начало аномалии смещается в область более низких температур. На рис. 5 показана зависимость температуры начала этой аномалии от H .

При анализе полученных результатов необходимо учесть, что рост концентрации висмута в образце сам по себе приводит к уменьшению концентрации дырок. С другой стороны, этот рост сопровождается увеличением концентрации атомов кислорода, что ведет к росту концентрации дырок. Это усложняет исследование фазовой диаграммы в области, где концентрация висмута превышает 2. Замена стронция висмутом и внедрение кислорода приводят также к изменению расстояний между плоскостями CuO_2 и SrO . Сильные изменения межатомных расстояний ведут к значительному изменению T_c [4,7]. При $x \sim 0.4$ образцы становятся даже полупроводниковыми. Поэтому при исследовании фазовых диаграмм ВТСП-систем помимо изменения концентрации носителей заряда с легированием необходимо учитывать влияние изменения межатомных расстояний и вызванное этим обстоятельством искажение кристаллической решетки.

На рис. 6, *a* схематически показана фазовая диаграмма для ВТСП-системы Bi-2201 в координатах $T-p$, где T — температура, p — концентрация дырочных носителей заряда в пересчете на один ион меди [10]. Сплошной линией показана зависимость $T_c(p)$, штриховой — зависимость $T^*(p)$, где T^* — температура образования псевдощели. Исследованные нами образцы относятся к области сильного легирования с $p \gtrsim 0.2$. На рис. 6, *b* в зависимости от T_c показаны полученные нами положения высокотемпературных аномалий для двух типов изученных образцов, а также — данные о T^* из работ [4,7,11]. Видно, что в нулевом приближении эта зависимость может быть описана линейным членом (в действительности оптимальная зависимость содержит и небольшой квадратичный член, но из-за

малого числа точек на этот результат нельзя полагаться). Можно предположить, что наблюдаемая нами высокотемпературная аномалия теплового расширения при $T \approx 30-50$ К обусловлена образованием псевдощели. Таким образом, если принять этот вывод, псевдощель в системе $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x-y}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{6+\delta}$ должна наблюдаться вплоть до концентраций носителей заряда $p \gtrsim 0.2$, т.е. до границы области сверхпроводимости. С учетом этого и построена фазовая диаграмма на рис. 6, *a*.

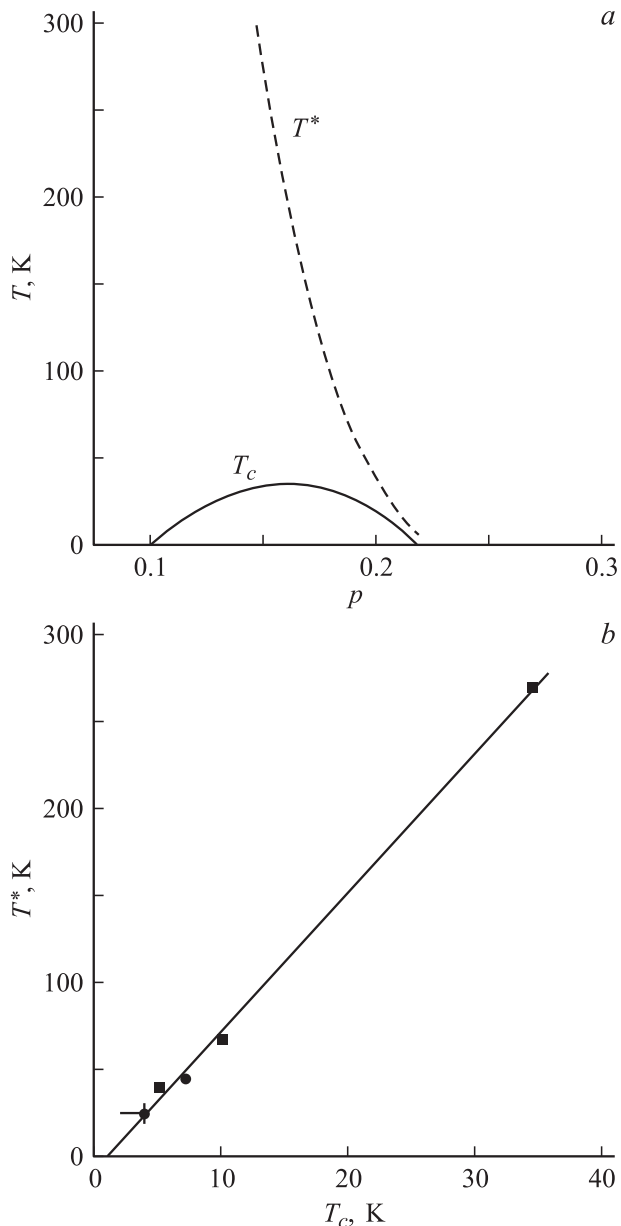


Рис. 6. *a*) Фазовая диаграмма ВТСП в координатах $T-p$ (T — температура, p — концентрация дырочных носителей заряда в пересчете на один ион меди). Сплошная линия — зависимость $T_c(p)$, штриховая — зависимость $T^*(p)$ (T^* — температура образования псевдощели). *b*) Зависимость T^* от T_c . Кружками показаны полученные нами температурные положения высокотемпературных аномалий, квадратами — данные о T^* из работ [4,7,12].

Вообще говоря, в данном эксперименте наблюдается так называемая „диэлектрическая“ псевдощель Δ_D^* , которая образуется для некоторых направлений обратной решетки согласно нашей модели [12] и приводит к повышению T_c . В экспериментах [4] убедительно показано, что псевдощель и сверхпроводимость в висмутовой системе имеют разную физическую природу. Другими словами, наблюдаемая в наших экспериментах и экспериментах [4] псевдощель не является „сверхпроводящей“. Согласно нашей модели [12], появление „диэлектрической“ псевдощели Δ_D^* должно сопровождаться структурным искажением и наблюдаться в экспериментах типа теплового расширения (рис. 1). В то же время в системе в принципе может образовываться и „сверхпроводящая“ псевдощель Δ_c^* (появление некогерентных пар носителей заряда), которая наблюдается в ряде экспериментов. Несмотря на разную физическую природу „диэлектрической“ псевдощели Δ_D^* и сверхпроводящей щели Δ , они взаимосвязаны, так как обе электронного происхождения.

В [4] было показано, что в отличие от других ВТСП-систем в системе Bi-2201 обе щели — сверхпроводящая щель и псевдощель — наблюдаются вплоть до самых низких температур. Это связано с большим различием величин этих щелей. Поэтому они и не сливаются, как в других ВТСП. Показано также, что такое большое различие величин щелей обусловлено деформацией плоскостей CuO_2 из-за наличия сильной модуляции в плоскостях BiO . Такая деформация приводит к подавлению сверхпроводящей щели и понижению T_c , но слабо сказывается на величине псевдощели. Это свидетельствует о том, что на сверхпроводимость (величину T_c) влияет не только концентрация дырочных носителей, но и степень деформации (D) плоскостей CuO_2 . Поэтому более полная фазовая диаграмма ВТСП-систем должна строиться в координатах $T-p-D$. Наиболее ярко это проявляется в системе Bi-2201 , где, уменьшая степень деформации (с помощью легирования лантаном и свинцом), удалось повысить T_c с 7 до 47 К [13].

Нужно отметить, что, так же как и в других ВТСП-системах при очень сильном легировании (например, в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [3]), в системе $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x-y}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{6+\delta}$ величина α положительна во всей области температур. Однако при уменьшении уровня легирования возникает аномалия теплового расширения ($\alpha < 0$) в области низких температур. Температурная область аномалии α увеличивается при уменьшении концентрации дырочных носителей заряда.

Так же как и в других ВТСП-системах [1–3], в $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x-y}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{6+\delta}$ наблюдается аномально сильная зависимость отрицательного теплового расширения от магнитного поля. Это указывает на электронную природу возникновения аномального (отрицательного) α [14].

На рис. 3 и 5 показаны изменения температуры минимума $\alpha(T)$ и положения высокотемпературной аномалии с магнитным полем. В первом приближении

эти зависимости линейны, поэтому легко оценить, в каком поле аномалии исчезнут. Оказалось, что магнитное поле, необходимое для подавления обеих аномалий, составляет 7–11 Т. К сожалению, мы не располагали возможностью прикладывать такие поля и не смогли проверить этот вывод экспериментально.

Полученные результаты дают дополнительные основания считать, что наблюдаемые аномалии тепловых свойств, включая их зависимость от магнитного поля и уровня легирования, являются фундаментальным свойством ВТСП-систем.

Авторы благодарят Г.А. Калюжную за предоставление образцов, выращенных в газовой камере внутри раствора-расплава, В.П. Мартовицкого за проведение рентгеновского анализа, С.А. Зверькова и С.Г. Черноок за измерения состава образцов.

Список литературы

- [1] A.I. Golovashkin, N.V. Anshukova, L.I. Ivanova, I.B. Krinetskiy, A.P. Rusakov. *Int. J. Mod. Phys. B* **12**, 29–31, 3251 (1998).
- [2] Н.В. Аншукова, Б.М. Булычев, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, И.Б. Крынецкий, А.П. Русаков. *ЖЭТФ* **124**, 1, 80 (2003).
- [3] Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, И.Б. Крынецкий, А.П. Русаков. *Письма в ЖЭТФ* **71**, 550 (2000).
- [4] A. Yurgens, D. Winkler, T. Claeson, S. Ono, Y. Ando. *Cond-mat/0212562* (2002).
- [5] A.M. Aprelev, V.A. Grazhulis, G.A. Shulyatev. *Phys. Low-Dim. Struct.* **10**, 31 (1994).
- [6] Y.I. Gorina, G.A. Kaljushnaia, N.N. Senturina, V.A. Stepanov. *Solid State Commun.* **126**, 557 (2003).
- [7] M. Kugler, Ø. Fischer, C. Renner, S. Ono, Y. Ando. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4911 (2001).
- [8] Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, И.Б. Крынецкий, А.П. Русаков, Д.А. Шулятев. *Кратк. сообщ. по физике (ФИАН)* **8**, 32 (2003).
- [9] N.V. Anshukova, A.I. Golovashkin, Y.U. Bugoslavskii, L.I. Ivanova, A.P. Rusakov, I.B. Krinetskii. *J. Supercond.* **7**, 427 (1994).
- [10] Y. Ando, Y. Hanaki, S. Ono, T. Murayama, K. Segawa, N. Miyamoto, S. Komiyama. *Phys. Rev. B* **61**, R 14 956 (2000).
- [11] X.H. Hou, W.J. Zhu, J.Q. Li, J.W. Xiong, F. Wu, Y.Z. Huang, Z.X. Zhao. *Phys. Rev. B* **50**, 496 (1994).
- [12] Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, А.П. Русаков. *ЖЭТФ* **123**, 6, 1045 (2003).
- [13] Z. Jianwu, Z. Changjin, T. Shun, X. Gaojie, Z. Yuheng. *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 599 (2001).
- [14] Н.В. Аншукова, Б.М. Булычев, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, И.Б. Крынецкий, А.П. Русаков. *ФТТ* **45**, 1, 8 (2003).