

УДК 537.362

**АНОМАЛЬНОЕ ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ
СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$**

Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, К. В. Крайская, И. Б. Крынецкий,
Л. И. Леонюк, А. П. Русаков

Аномальное поведение коэффициента теплового расширения α образцов системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (как поликристаллов, так и монокристаллов) наблюдалось в широком интервале температур. Сжатие при нагревании наблюдалось для образцов с $0,03 \leq x \leq 0,2$. Для монокристалла обнаружена анизотропия α . Аномалия α чувствительна к содержанию кислорода. Результаты согласуются с моделью локальных бозонов.

В ряде ВТСП систем (систем, в которых имеются высокотемпературные сверхпроводящие соединения), таких как $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (ВКВО) [1], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ [2], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [3], недавно было обнаружено аномальное тепловое расширение. В некоторой области температур образцы таких соединений сжимались при нагревании, т.е. относительное изменение длины l этих образцов $\Delta l/l < 0$ при $\Delta T > 0$. Другими словами, для них в некоторой области температур коэффициент линейного расширения $\alpha = \Delta l/l\Delta T < 0$.

Например, для некоторых составов ВКВО [1] или Bi-Sr-Ca-Cu-O [2] величина $\Delta l/l < 0$, начиная с низких температур, вплоть до $T = 120 - 150 \text{ K}$. В то же время, ранние рентгеновские измерения не обнаруживали таких больших аномалий. Мы полагали, что при этих измерениях не учитывалась возможность ухода кислорода из образцов, причем не только из поверхностного слоя, но и из более глубоких слоев образца, и влияние такого ухода на свойства ВТСП систем (в частности, на коэффициент линейного расширения). Сейчас известно, что кислород может уходить в вакууме при относительно низких температурах с довольно глубоких уровней ВТСП соединений за несколько часов. Примером является измерение скачка теплоемкости при T_c в ВКВО:

только образцы, изолированные с поверхности, например, слоем эпоксидной смолы, обнаруживали скачок теплоемкости при T_c и аномальные зависимости свойств от температуры и магнитного поля. Образцы, не защищенные с поверхности от ухода кислорода, аномальных свойств не показывали.

В настоящей работе проведены измерения теплового расширения $\Delta l/l$ образцов системы $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) с $0,03 \leq x \leq 0,2$ в интервале температур от гелиевой до комнатной. Измерения выполнены как на поликристаллических, так и на монокристаллических образцах. Обращалось специальное внимание на защиту поверхности образцов от ухода кислорода. С этой целью образцы покрывались тонким слоем клея БФ-2.

Поликристаллические образцы LSCO готовились по стандартной методике твердофазной диффузии. Синтез образцов проводился при температуре $1060 - 1080^\circ C$ в атмосфере аргона с четырехкратным перетиранием. Образцы охлаждались в атмосфере кислорода до $150^\circ C$ с промежуточным отжигом при $430^\circ C$. Проведенные измерения T_c , удельного сопротивления, постоянных решетки и пр. показали, что плотные образцы обладают стандартными свойствами. Сверхпроводящие образцы обладали резким переходом в мейснеровскую фазу (измерения выполнены по изменению магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле). Объем мейснеровской фазы составлял порядка 40%.

Монокристаллы LSCO с $x = 0,1$ и $0,2$ были выращены методом "плавающей зоны". Исходная керамика готовилась из компонент La_2O_3 , CuO и $SrCO_3$. Порошок La_2O_3 прокаливался при $1000^\circ C$ в течение 24 часов с целью обезвоживания. Реактивы взвешивались в необходимых пропорциях и перемешивались. Смесь выдерживалась при температуре $1000^\circ C$ в течение 24 часов. Полученная керамика извлекалась, тщательно перетиралась и повторно прокаливалась при температуре $1100^\circ C$. Фазовый состав полученного соединения контролировался методом рентгенофазового анализа. Таким образом получалось практически однофазное и хорошо раскристаллизованное соединение. Далее методом "плавающей зоны" проводилась перекристаллизация образца при температуре жидкой фазы $1300 - 1330^\circ C$ и скорости роста 2 мм в час. Максимальная длина выращенных кристаллов $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ составляла 95 мм при диаметре $4 - 4,5$ мм. Плотность монокристаллов $6,5$ г/см³.

Измерения теплового расширения проводились с помощью тензометрического дилатометра, представляющего собой мостовую схему, с чувствительностью по $\Delta l/l$ около $5 \cdot 10^{-7}$ [4].

Результаты измерений температурных зависимостей линейного коэффициента те-

плового расширения $\alpha = \Delta l/l\Delta T$ показаны на рис. 1. Для монокристалла $La_{1,9}Sr_{0,1}CuO_4$ вдоль оси c наблюдается аномальный (отрицательный) коэффициент теплового расширения α вплоть до $T = 278\text{ K}$. При более высоких температурах величина α становится положительной. В плоскости ab аномальная зависимость $\alpha(T)$ наблюдалась лишь при низких температурах $T \lesssim 20\text{ K}$. При $T > 20\text{ K}$ величина $\alpha > 0$. Налицо сильная анизотропия коэффициента теплового расширения для этого монокристалла LSCO.

Для этого монокристалла измерения в плоскости ab были выполнены для двух случаев: с предварительной защитой от ухода кислорода и без такой защиты. Обнаружено, что в случае, когда образец не был защищен от ухода кислорода, аномалия $\alpha(T)$ уменьшилась. Т.е. уход кислорода из образца приводит к положительному значению α и "нормальной" зависимости $\alpha(T)$ как в обычных металлах.

Для монокристалла LSCO с $x = 0,2$ удалось измерить температурную зависимость $\Delta l/l$ лишь в направлении оси c . На рис. 1 видно, что для этого монокристалла величина α становится положительной при $T \approx 270\text{ K}$.

Для сравнения было проведено измерение зависимости $\alpha(T)$ для поликристалла LSCO с $x = 0,13$. Аномальная зависимость $\alpha(T)$ с величиной $\alpha < 0$ наблюдалась вплоть до $T = 289\text{ K}$. Измерения на других поликристаллических образцах такого же состава дали воспроизводимые результаты. Отрицательное значение α такого же порядка было получено и для диэлектрического образца LSCO с $x = 0,03$.

Помимо прямых наблюдений аномального поведения коэффициента теплового расширения α в ВТСП системах, в ряде работ обнаружены аномальные температурные зависимости упругих модулей. В работе [5] отмечена аномальная температурная зависимость модуля Юнга для образца $YBaCuO$ при температурах ниже 140 K . В монокристаллах LSCO различного состава ранее наблюдались аномалии скорости звука и ряда упругих модулей в области температур $T \lesssim T_c$ [6, 7]. Эти аномалии значительно усиливались в магнитных полях.

Наличие аномалии $\alpha(T)$ в ВТСП системах можно понять в рамках модели локальных бозонов [8, 9]. Эта модель предсказывает существование двух групп кислородных ионов в кристаллах оксидных ВТСП систем (диспропорционирование кислорода). Одна из этих групп обладает большой подвижностью из-за пониженной валентности соответствующих кислородных ионов, которые в силу более слабых связей их в решетке могут относительно легко выходить из кристалла при откачке или даже при охлаждении в бескислородной атмосфере. С другой стороны, наличие таких кислородных ионов с пониженной валентностью и их упорядочение в решетке обуславливает ано-

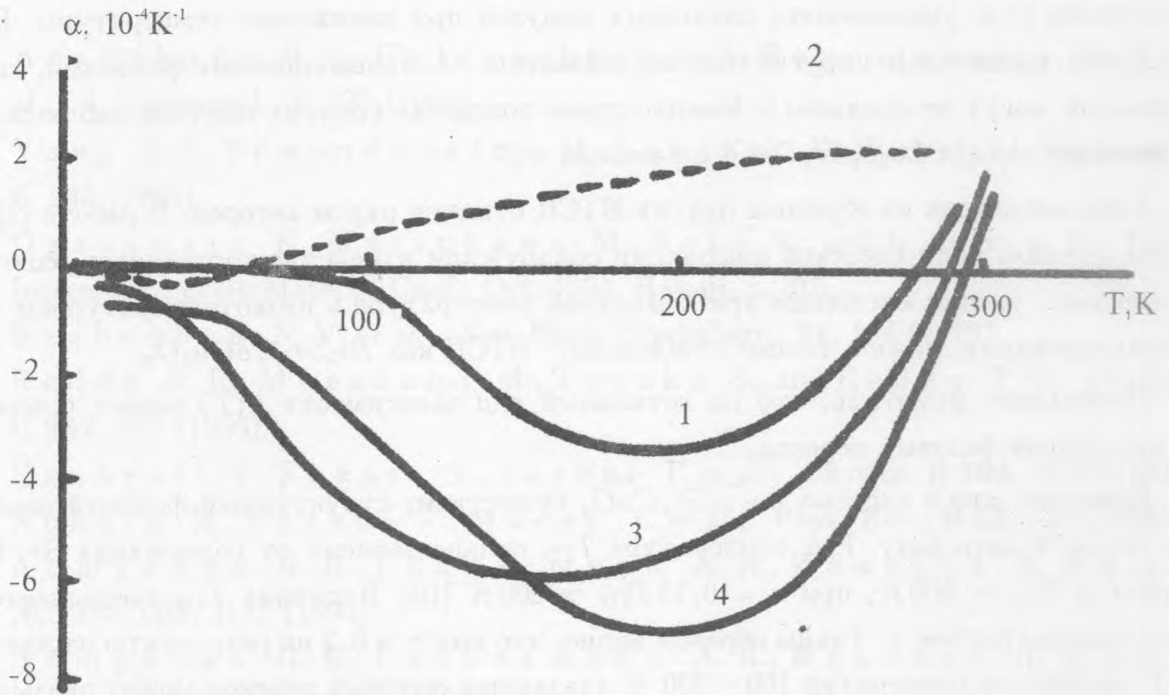


Рис. 1. Зависимость коэффициента линейного теплового расширения α от температуры T для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: 1 - монокристалл, $x = 0,1$ (вдоль оси c); 2 - монокристалл, $x = 0,1$ (в плоскости ab); 3 - монокристалл, $x = 0,2$ (вдоль оси c); 4 - поликристалл, $x = 0,13$.

мальные свойства ВТСП систем. Уход кислорода из образца, таким образом, приводит к исчезновению аномальных свойств [8, 9]. Второй причиной "нормализации" свойств ВТСП систем при уходе кислорода является то, что образующиеся кислородные вакансии играют роль донорных примесей, которые приводят к компенсации дырочных носителей заряда и в пределе могут приводить к компенсированному диэлектрику.

Из модели [8, 9] следует также наличие локальной неустойчивости решетки ВТСП систем, которая связана с особой ролью коротковолновых фононов с волновыми векторами Q на границе зоны Бриллюэна. Такая неустойчивость есть следствие образования волны зарядовой плотности (ВЗП) с диэлектрической щелью порядка 2 эВ , т.е. электронной или валентной неустойчивости в кислородной подсистеме. Локальная неустойчивость решетки должна приводить к аномальному поведению соответствующих сдвиговых модулей, для которых существенен вклад именно коротковолновых фоно-

нов с волновыми векторами определенных направлений. Это должно проявляться в смягчении (т.е. уменьшении) сдвиговых модулей при понижении температуры. В то же время, продольные упругие модули, связанные с длинноволновыми фононами, таких аномалий могут не проявлять. Именно такое поведение упругих модулей наблюдалось в монокристаллах $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ с разными x [7].

Уход кислорода из образцов других ВТСП отмечен рядом авторов. В работе [2] авторы методом рентгеновской дифракции обнаружили изменение постоянных решетки, связанное с уходом кислорода при комнатной температуре и низкотемпературном термоциклировании, даже в таком "стабильном" ВТСП как $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$.

Необходимо отметить, что на детальный вид зависимости $\alpha(T)$ может повлиять структурный фазовый переход.

Известно, что в системе $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ существует структурный фазовый переход из тетра- в орто-фазу. Его температура T_{TO} сильно зависит от содержания Sr . При малых x $T_{TO} \simeq 500$ K, при $x = 0,15$ $T_{TO} \simeq 200$ K [10]. Величина T_{TO} уменьшается с дальнейшим ростом x . Таким образом видно, что при $x > 0,2$ на результаты измерений $\alpha(T)$ в области температур 100 – 300 K указанный фазовый переход может оказывать сильное влияние.

Необходимо отметить, что существует глубокая внутренняя связь локальной неустойчивости решетки ВТСП, описываемой моделью "локальных бозонов" [8, 9], и наличием структурного фазового перехода. Хотя решетка локально структурно неустойчива для фононов с волновыми векторами $Q \simeq G/2$, т.е. на границе зоны Бриллюэна (G – вектор обратной решетки), она все же остается макроскопически устойчивой за счет других ("нормальных") фононов, для которых диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega, Q) > 0$. Т.е. "нормальные" фононы стабилизируют решетку макроскопически. Однако эта устойчивость может быть нарушена при повышении температуры, когда стабилизации "нормальными" фононами будет недостаточно для обеспечения макроскопической устойчивости. Произойдет структурный фазовый переход как следствие конкуренции двух механизмов: локальной неустойчивости и стабилизации "нормальными" фононами.

Таким образом, в настоящей работе обнаружена сильная аномальная зависимость $\alpha(T)$ и влияние на нее содержания кислорода для LSCO. В настоящее время проводится более широкое исследование этого эффекта. Сильная аномалия $\alpha(T)$, наблюдавшаяся для LSCO, качественно согласуется с результатами, полученными для ВКВО [1] и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ [2]. Аномальное поведение коэффициента теплового расширения в ВТСП системах может быть понято в рамках модели локальных бозонов [8, 9].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Boguslavskii Yu. V. et al., *J. Supercond.*, **7**, 427 (1994).
- [2] Yang Z. J., Yewondwossen M., Lawther D. W. et al., *J. Supercond.*, **8**, 233 (1995).
- [3] Ogasawara H., Matsukawa M., Noto K., and Kimura H. *Proc. Intern. Cryogenic Material Conf.*, Oct. 1994, Hawaii, p. 315.
- [4] Bazhenova N. V. et al., *Sov. Phys. Crystallogr.*, **21**, 184 (1976).
- [5] Reddy R. R., Murakami M., Tanaka S., and Reddy P. V. *Physica, C* **257**, 137 (1996).
- [6] Hanaguri T., Fukase T., Suzuki T. et al., *Physica, B* **194**, 1579 (1994).
- [7] Nozara M., Suzuki T., Maeno Y. et al., *Phys. Rev.*, **B 52**, 570 (1995).
- [8] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И. и др., *ЖЭТФ*, **108**, 2132 (1995).
- [9] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И. и др., *Препринт ФИАН N 10*, М., 1996.
- [10] Haskel D., Stern E. A., Hinks D. G. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 439 (1996).

Поступила в редакцию 6 июня 1996 г.