

УДК 537.362

ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ЕГО СИЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В $Bi_2Sr_2CuO_6$

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

Измерено тепловое расширение $\alpha(T)$ монокристаллических образцов ВТСП системы $Bi_{2+x}Sr_{2-x-y}Cu_{1+y}O_{6+\delta}$ в области температур 4.2 – 80 К в нулевом магнитном поле и полях H до 2.8 Тл. Как и в других ВТСП, найдено аномальное (отрицательное) тепловое расширение при низких температурах $T \leq 20$ К. При измерениях в магнитных полях обнаружена аномально сильная зависимость коэффициента теплового расширения α от H : с ростом H область отрицательных значений α смещалась в сторону низких температур. При более высоких температурах ($T \approx 30 - 50$ К) найдена особенность $\alpha(T)$, которая может быть связана с образованием псевдощели.

В ряде высокотемпературных сверхпроводящих систем (ВТСП) было обнаружено аномальное (отрицательное) тепловое расширение $\alpha(T)$ при низких температурах [1]. При этом в области аномалии наблюдалась сильная зависимость коэффициента теплового расширения от магнитного поля H [2]. Эти аномалии наблюдались (при определенных уровнях легирования) в купратных ВТСП системах $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, в висмутатах $Ba_{1-x}K_xBiO_3$, $BaPb_xBi_{1-x}O_3$, а также в MgB_2 [3]. Эффекты, как правило, проявлялись на качественных свежеприготовленных образцах. На примере системы $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ было показано [1], что аномалия теплового расширения наиболее сильно проявляется в области слабого легирования и исчезает при сильном легировании. Возникает вопрос: являются ли

указанные аномалии фундаментальным свойством всех ВТСП систем или это специфические свойства отдельных систем? Если это фундаментальное свойство высокотемпературных сверхпроводников, то должна быть связь таких аномалий с механизмом высокотемпературной сверхпроводимости. Ответ на эти вопросы требует исследования других ВТСП систем, в которых еще не изучена зависимость $\alpha(T, H)$.

В настоящей работе проведены измерения теплового расширения в области температур 4.2 – 80 K и влияния на него магнитных полей до 2.8 Tл на монокристаллических образцах $Bi_{2+x}Sr_{2-x-y}Cu_{1+y}O_{6+\delta}$ (Bi-2201) с разным уровнем легирования. Были изучены образцы, приготовленные двумя методами: методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом [4] и методом выращивания в газовой каверне внутри раствора-расплава [5]. Исследования теплового расширения проведены на образцах двух типов: образцы первого типа имели состав $x = 0.32 - 0.35$, $y = 0.07 - 0.1$, $\delta = 0.18 - 0.19$ (эти образцы далее будут обозначены как *Bi-A*); образцы второго типа имели состав $x = 0.19 - 0.20$, $y = 0.10 - 0.12$, $\delta = 0.10$ (эти образцы будут обозначаться как *Bi-B*). Состав образцов определялся с помощью электронного микроанализатора (методом EPMA). Образцы таких составов, как известно [6 – 8], находятся в области сильного легирования. При этом в образцах *Bi-A*, по нашим данным, концентрация дырочных носителей заряда p превышала концентрацию носителей в образцах *Bi-B*. Это связано с тем, что уменьшение концентрации дырочных носителей p с ростом содержания висмута с избытком компенсировалось увеличением p из-за роста концентрации кислорода. Исследование образцов с разной концентрацией дырочных носителей позволило получить информацию о ее влиянии на тепловые свойства в области сильного легирования.

Рентгеновское тестирование показало очень высокое качество исследованных образцов. Дифрактограммы кристаллов состояли только из одной серии очень интенсивных рефлексов (00 l). Параметры решетки для образцов *Bi-A* были: $a = 5.410 \text{ \AA}$, $c = 24.55 \text{ \AA}$; для образцов *Bi-B* эти параметры составляли: $a = 5.390 \text{ \AA}$, $c = 24.60 \text{ \AA}$. Полуширины кривых качания указывают на высокое структурное совершенство кристаллов. Так в образцах типа *Bi-A* полуширина кривой качания рефлекса основной решетки (0016) составляла менее 0.2°. В обоих типах образцов наблюдалась сверхрешеточная модуляция, коррелирующая с величиной критической температуры. Из известной зависимости периодов решетки системы *Bi-2201* от состава следует, что данные рентгеновских измерений хорошо согласуются с данными, полученными методом EPMA. Критические температуры образцов T_c определялись из измерений дифференциальной магнитной вос-

приимчивости. Было найдено, что для образцов $Vi-B$ $T_c = 7.2 \pm 0.1$ K, для образцов $Vi-A$ $T_c \leq 4$ 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 измерялась деформация образца. Калибровка установки проводилась с помощью измерений теплового расширения образцов редкоземельных оксидов с хорошо изученной зависимостью $\alpha(T)$.

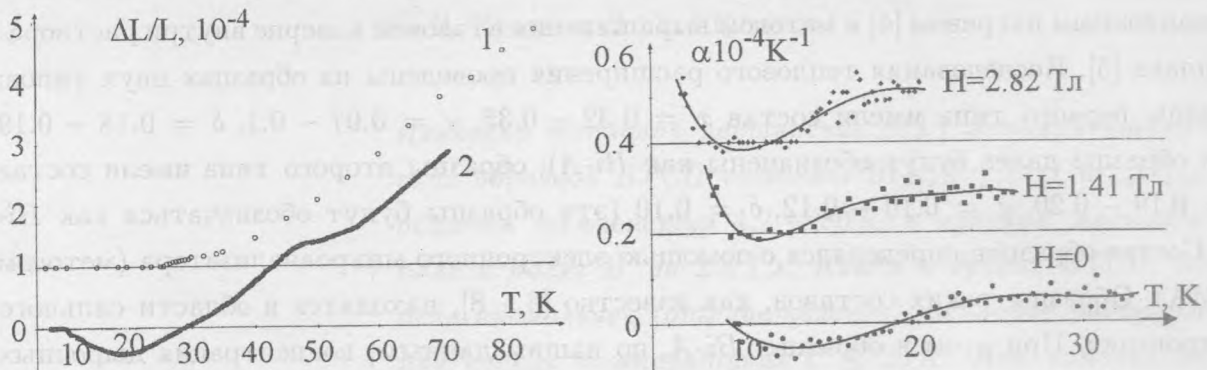


Рис. 1. Типичные температурные зависимости теплового расширения $\Delta L/L$ в нулевом магнитном поле для образцов $Vi-A$ (кривая 1) и $Vi-B$ (кривая 2). Для удобства наблюдения кривая для образца $Vi-A$ сдвинута по оси ординат на величину $1 \cdot 10^{-4}$.

Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения $\alpha(T) = (1/L)dL/dT$ в области низкотемпературной аномалии для образцов $Vi-B$ в разных магнитных полях H . Точками обозначены 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 $0.2 \cdot 10^{-4} K^{-1}$.

На рис. 1 показаны типичные температурные зависимости $\Delta L/L$ при $H = 0$ для образцов обоих типов ($Vi-A$ и $Vi-B$). На кривой для образца $Vi-B$ с меньшей концентрацией носителей четко видны две особенности: "низкотемпературная" в области $T \leq 30$ K и "высокотемпературная" в области $T \sim 50$ K. Для образцов $Vi-A$ с более высокой концентрацией дырок зависимость $\Delta L/L$ имела лишь слабую "высокотемпературную" особенность в районе $T = 25 - 35$ K. Для удобства наблюдения кривая для такого образца, приведенная на рис. 1, сдвинута по оси ординат на величину $1 \cdot 10^{-4}$.

При более низких температурах величина теплового расширения таких образцов была практически равна нулю (меньше чувствительности датчиков). При температурах, превышающих "высокотемпературную" особенность, зависимости $\Delta L/L$ для обоих типов образцов не имели особенностей и соответствовали обычным для металлов температурным зависимостям с положительным значением коэффициента теплового расширения α .

Температурные зависимости коэффициента теплового расширения $\alpha = (1/L)dL/dT$ в области низкотемпературной аномалии и влияние на нее магнитного поля для образцов типа *Vi-B* показаны на рис. 2, где точками обозначены 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 $0.2 \cdot 10^{-4} K^{-1}$. Видно, что с ростом магнитного поля наблюдается смещение области с $\alpha < 0$ в сторону меньших температур. Зависимость температуры минимума $\alpha(T)$ от магнитного поля показана на рис. 3.

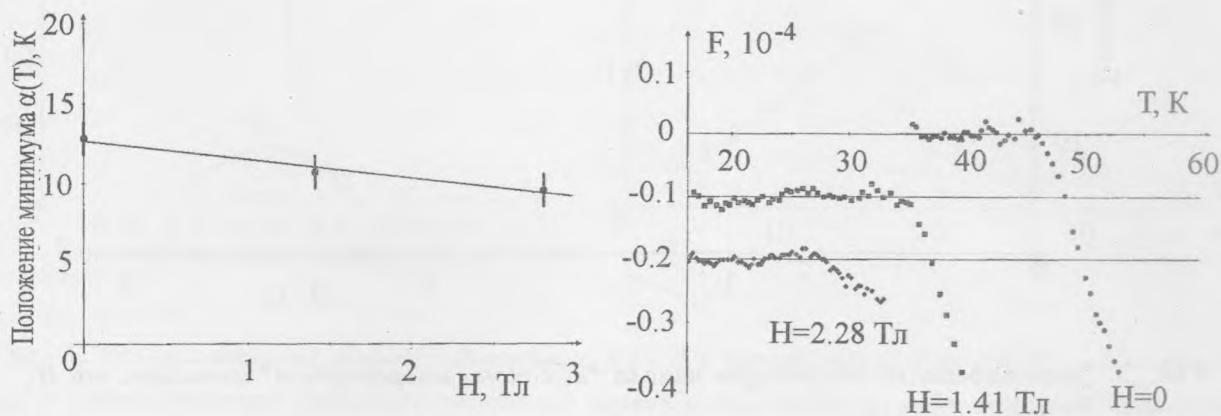


Рис. 3. Зависимость температуры минимума $\alpha(T)$ от магнитного поля.

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 $0.1 \cdot 10^{-4} K^{-1}$.

Положения аномалий $\Delta L/L$, наблюдающихся для образцов *Vi-B* в области более высоких температур (30 – 55 K), для разных магнитных полей H показана на рис. 4.

Результаты представлены в следующей форме: из экспериментальных данных вычиталась линейная зависимость, экстраполированная из области низких температур. Эта зависимость с высокой точностью описывалась линейным законом. Для удобства сравнения данные для $\Delta L/L$, соответствующие разным магнитным полям, сдвинуты по оси ординат на величины, кратные $0.1 \cdot 10^{-4} K^{-1}$. 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 .

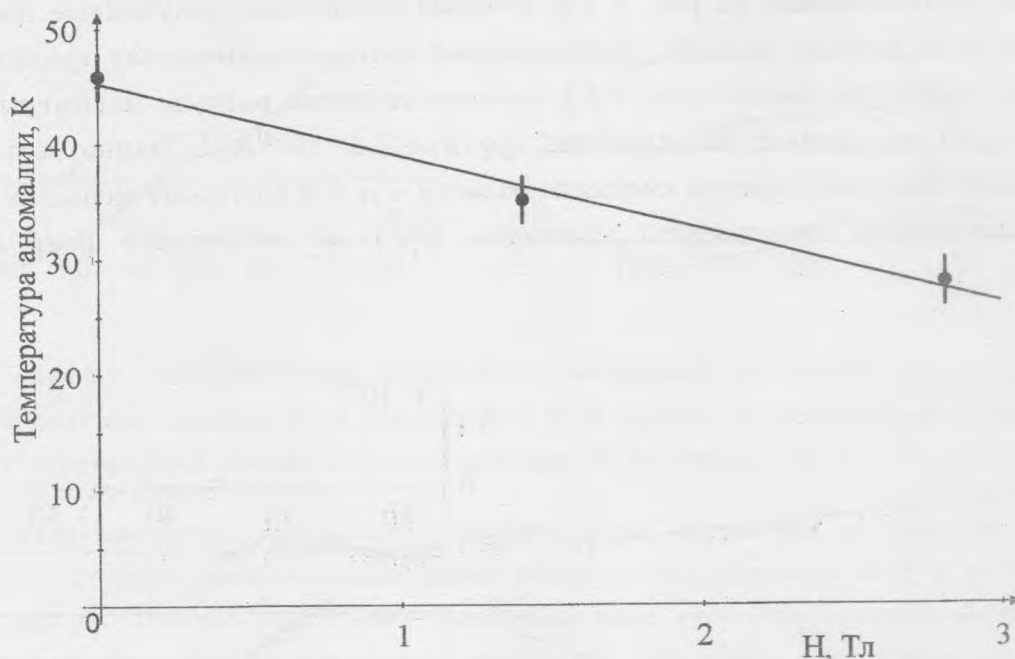


Рис. 5. Зависимость температуры начала "высокотемпературной" аномалии от H .

Для обсуждения полученных результатов необходимо обратиться к фазовой диаграмме ВТСП. На рис. 6а схематично показана известная фазовая диаграмма для ВТСП системы $Bi-2201$ в единицах $T-p$, где T – температура, p – концентрация дырочных носителей заряда в пересчете на один ион меди [10]. Сплошной линией схематично показана зависимость $T_c(p)$, пунктирной линией – зависимость $T^*(p)$, где T^* – температура образования псевдощели. Исследованные нами образцы относятся к области сильного легирования с $p \sim 0.2$. На рис. 6б в зависимости от T_c сплошными кружками показаны полученные нами температурные положения высокотемпературных аномалий для двух типов изученных образцов, а квадратами – данные о T^* из

работ [6, 7, 11]. Видно, что все точки довольно хорошо ложатся на линейную зависимость (точнее, оптимальная зависимость содержит небольшой квадратичный член, но из-за малого числа точек этот вывод является превышением точности). Это дает возможность предположить, что наблюдаемая нами высокотемпературная аномалия теплового расширения при $T \approx 30 - 50$ K обусловлена образованием псевдощели. Таким образом, если принять этот вывод, псевдощель в системе $Bi_{2+x}Sr_{2-x-y}Cu_{1+y}O_{6+\delta}$ должна наблюдаться вплоть до концентраций носителей заряда $p \geq 0.2$, т.е. до границы области сверхпроводимости. С учетом этого и нарисована схематичная фазовая диаграмма на рис. 6а.

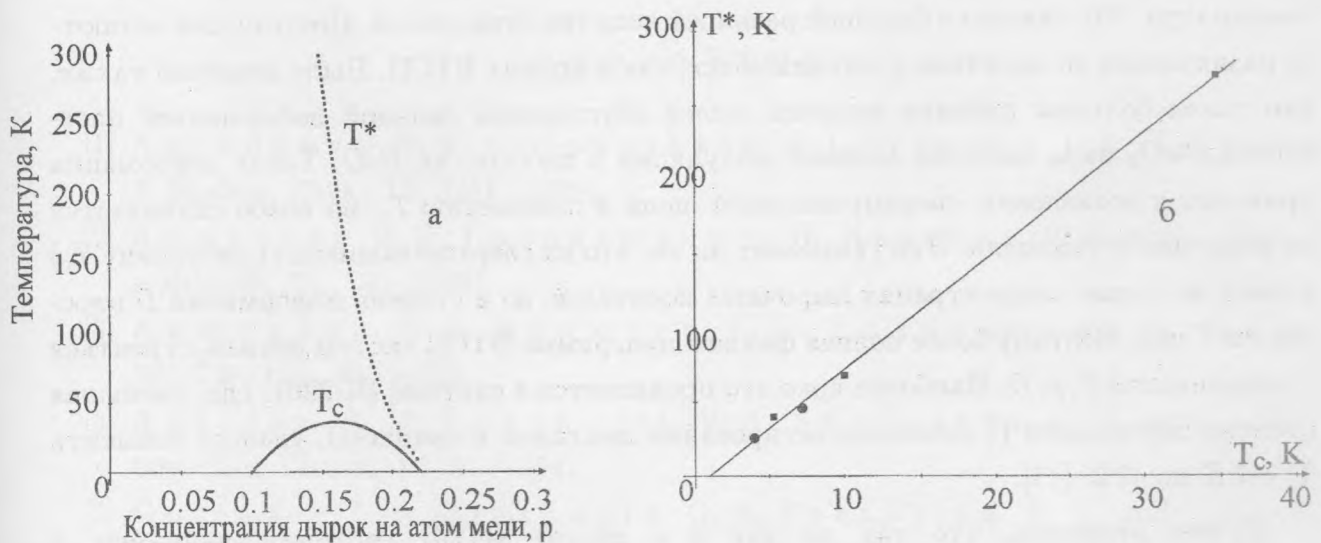


Рис. 6. а) Схематичная фазовая диаграмма ВТСП в координатах T - p , где T – температура, p – концентрация дырочных носителей заряда в пересчете на один ион меди. Сплошная линия – зависимость $T_c(p)$, пунктирная линия – зависимость $T^*(p)$, где T^* – температура образования псевдощели, б) Зависимость T^* от T_c . Сплошными кружками показаны полученные нами температурные положения высокотемпературных аномалий, квадратами – данные о T^* из работ [6, 7, 11].

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 [7] убедительно показано, что псевдощель и сверхпроводимость в висмутовой системе имеют разную физическую

природу. Т.е. псевдощель не является "сверхпроводящей" псевдощелью. 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, т.к. обе электронного происхождения.

В [7] 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 большой разницей величин этих щелей. Поэтому они остаются различными по величине и не сливаются, как в других ВТСП. Было показано также, что такая большая разница величин щелей обусловлена сильной деформацией плоскостей *CuO₂* 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 указывает на то, что на сверхпроводимость (величину T_c) влияет не только концентрация дырочных носителей, но и степень деформации *D* плоскостей *CuO₂*. 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 K до 47 K [13].

Нужно отметить, что так же как и в других ВТСП системах, например, в *Ba_{1-x}K_xBiO₃* [2] при очень сильном легировании в системе *Bi_{2+x}Sr_{2-x-y}Cu_{1+y}O_{6+δ}* величина α положительна во всей области температур. Однако при уменьшении уровня легирования (т.е. концентрации дырочных носителей) 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 *Bi_{2+x}Sr_{2-x-y}Cu_{1+y}O_{6+δ}* наблюдается аномально сильная зависимость отрицательного теплового расширения от магнитного поля. Это указывает на электронную природу возникновения аномального (отрицательного) α [14].

На рисунках 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 Тл. К сожалению, мы не имели таких полей, чтобы проверить этот вывод экспериментально.

Полученные новые данные дают дополнительные основания считать, что наблюдаемые аномалии тепловых свойств и 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 и С. А. Зверькова за измерения состава образцов. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект N 01-02-16395) и Минпромнауки (ФЦНТП "Теоретические и экспериментальные исследования механизмов ВТСП").

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Ivanova L. I., et al. Intern. J. Modern Phys., **12**, 3251 (1998).
- [2] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И. и др. Письма в ЖЭТФ, **71**, 550 (2000).
- [3] Аншукова Н. В., Булычев Б. М., Головашкин А. И. и др. ЖЭТФ, **124**, 80 (2003).
- [4] Aprelev A. M., Grazhulis V. A., Shulyatev G. A., et al. Phys. Low-Dim. Struct., **10**, 31 (1994).
- [5] Gorina Y. I., Kaljushnaia G. A., Senturina N. N., and Stepanov V. A. Solid State Comm., **126**, 557 (2003).
- [6] Kugler M., Fischer F., Renner C., et al. Phys. Rev. Lett., **86**, 4911 (2001).
- [7] Yurgens A., Winkler D., Claeson T., et al. Cond-mat. 0212562 (2002).
- [8] Ando Y., Hanaki Y., Ono S., et al. Phys. Rev., B, **61**, 4911 (2001).
- [9] Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Bugoslavskii Y. V., et al. J. Supercond., **7**, 427 (1994).
- [10] Ando Y., Hanaki Y., Ono S., et al. Phys. Rev., B, **61**, R14956 (2000).
- [11] Hou X. H., Zhu W. J., Li J. Q., et al. Phys. Rev., B, **50**, 496 (1994).
- [12] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И., Русаков А. П. ЖЭТФ, **123**, 1045 (2003).
- [13] Jianwu Z., Changjin Z., Shun T., et al. Supercond, Sci. Technol., **14**, 599 (2001).

- [14] Аншукова Н. В., Булычев Б. М., Головашкин А. И. и др. ФТТ, 45, 8 (2003).

Поступила в редакцию 1 сентября 2003 г.