

УДК 537.362

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АНОМАЛИЯ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x$) $_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ И ВЛИЯНИЕ НА НЕЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

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

На монокристаллах системы ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x$) $_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ дилатометрическим методом измерено тепловое расширение в интервале температур 4.2 – 80 К, изучено влияние на него магнитного поля до 3.5 Т. Найдено, что тепловое расширение в области температур $T \leq 18$ К аномально (отрицательно). Магнитное поле сильно влияло на положение и ширину области аномалии. Обсуждается природа аномалии теплового расширения в рутенатах, связь этой аномалии с устойчивостью кристаллической решетки и единство природы аномалий тепловых свойств рутенатов и высокотемпературных сверхпроводников.

В купратных и других оксидных соединениях было обнаружено аномальное (отрицательное) тепловое расширение $\alpha(T)$ при низких температурах, а также аномально сильное влияние относительно небольших магнитных полей на величину $\alpha(T)$ и положение этой области [1 – 6]. До сих пор не получено однозначного объяснения природы этих аномалий. Особенно интересен вопрос о причине сильного влияния магнитного поля на тепловое расширение, которое в стандартной модели теплового расширения должно быть пренебрежимо малым. Для выяснения природы этих эффектов целесообразно расширить класс исследуемых соединений. Нужно подобрать такие соединения, в которых сохраняются некоторые общие признаки, но меняется анионная или катионная подрешетки, уровень легирования и т. д. Купратные высокотемпературные сверхпроводящие системы (ВТСП), в которых наблюдались вышеуказанные аномалии,

характеризуются слоистой структурой. В этой связи интересно исследовать аналогичные слоистые соединения с другим типом катионной подрешетки. Примером являются рутенаты $(Sr_{1-x}La_x)_3Ru_2O_7$, которые являются двухслойными соединениями, т. е. содержат блоки из двух плоскостей RuO_2 . В этом отношении они аналогичны “двухслойному” ВТСП соединению $YBa_2Cu_3O_7$, которое имеет блоки из двух плоскостей CuO_2 .

В настоящей работе измерено тепловое расширение монокристаллов $(Sr_{1-x}La_x)_3Ru_2O_7$ ($x = 0.1$) в области температур $T = 4.2 - 80 K$ и исследовано влияние на него магнитных полей до $H \approx 3.5 T$. Монокристаллические образцы $(Sr_{0.9}La_{0.1})_3Ru_2O_7$ были выращены методом безтигельной зонной плавки с радиационным нагревом. Детально метод приготовления образцов описан в работе [7]. Исходными материалами для роста кристаллов служили La_2O_3 (чистота 99.9%), RuO_2 (чистота 99.9%) и $SrCO_3$ (чистота 99.99%). Окисел La_2O_3 предварительно отжигался на воздухе при температуре $900^\circ C$ в течение 6 часов. Исходные материалы смешивались в атомном отношении $(Sr + La)/Ru = 1.2$, прессовались в таблетки и спекались в атмосфере кислорода вначале при $950^\circ C$ в течение 10 часов, затем при $1050^\circ C$ в течение 10 часов с промежуточным размолом и новым прессованием. Спеченные таблетки вновь размалывались, порошок прессовался в стержни, которые спекались в кислороде при $1350^\circ C$ в течение 12 часов. Рентгеновский дифракционный анализ показал однофазность полученных стержней. Безтигельная зонная плавка с радиационным нагревом проводилась в кислородной атмосфере. Скорость роста кристалла составляла около 30 мм/час . Монокристаллы имели тетрагональную симметрию. Они обладали металлической проводимостью. Тестирование показало высокое качество образцов со стандартными свойствами [8].

Изменение длины образцов $\Delta L/L$ измерялось дилатометрическим методом с помощью тензодатчиков. Использовалась компенсационная дилатометрическая схема, в которой в качестве второго плеча моста был применен кристаллический кварц с хорошо известной температурной зависимостью теплового расширения (мостовая схема относительно кварца). Чувствительность установки по относительной деформации составляла $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ [9]. Магнитное поле было параллельно плоскостям RuO_2 , деформация образца определялась в направлении, параллельном полю.

Была проведена тщательная калибровка измерительной установки. Для этого измерялись коэффициенты теплового расширения монокристаллов меди и редкоземельных оксидов с хорошо изученной зависимостью $\alpha(T)$ в исследуемом интервале температур. На рис. 1 приведена калибровочная кривая, полученная для монокристалла меди. На

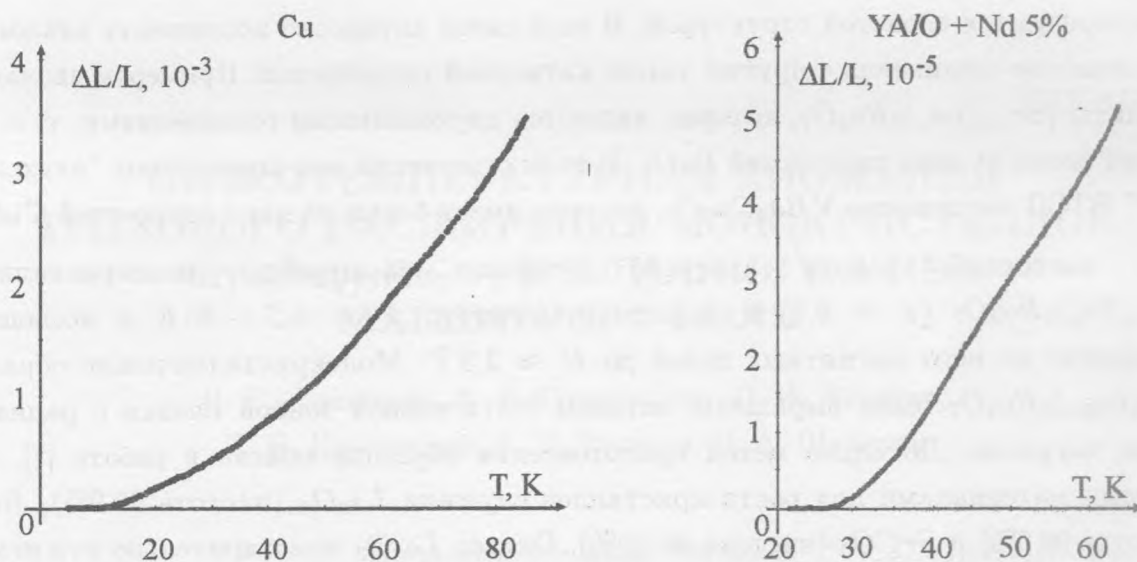


Рис. 1. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta L/L$ для монокристалла меди в области низких температур.

Рис. 2. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta L/L$ для монокристалла $YAlO_3 + 5\%Nd$.

рис. 2 показана калибровочная кривая монокристалла $YAlO_3 + 5\%Nd$, имеющего коэффициент теплового расширения такого же порядка величины, как и исследуемые образцы. На этих кривых отсутствуют какие-либо аномалии.

На рис. 3 показана типичная температурная зависимость изменения длины $\Delta L/L$ монокристаллического соединения $(Sr_{0.9}La_{0.1})_3Ru_2O_7$ при $H = 0$ при температурах до 80 K. Видно наличие аномального поведения теплового расширения в области низких температур. На рис. 4 отдельно выделена область аномалии теплового расширения. В нулевом магнитном поле аномалия $\alpha(T) = (1/L)dL/dT$ наблюдается в области температур $T \leq 18$ K. В области 9.5 K $\leq T \leq 18$ K величина $\alpha < 0$.

Влияние магнитного поля $H = 3.5$ T на тепловое расширение монокристалла $(Sr_{0.9}La_{0.1})_3Ru_2O_7$ в области аномалии показано на рис. 5. Как видно, магнитное поле сильно влияет на величину α и положение области аномалии, что также является аномалией. Обычно такое относительно слабое магнитное поле оказывает пренебрежимо малое влияние на величину теплового расширения, обусловленного ангармоническими эффектами. Из приведенного рисунка видно, что магнитное поле смещает область аномалии $\alpha(T)$ в сторону низких температур и увеличивает ее (примерно на 1 K). Уве-

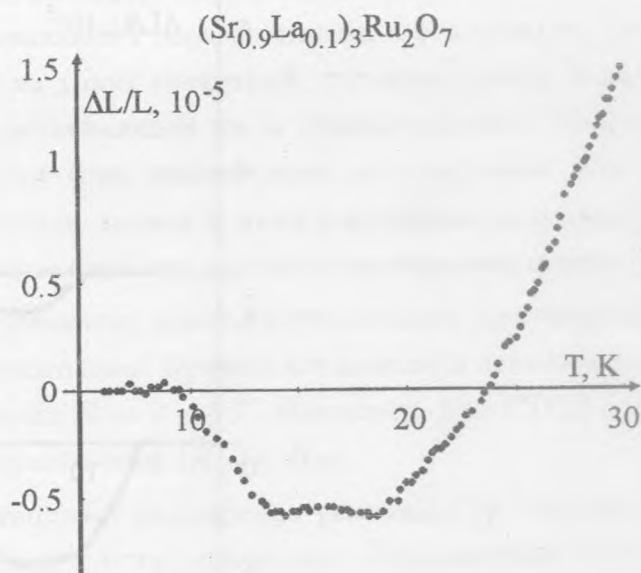
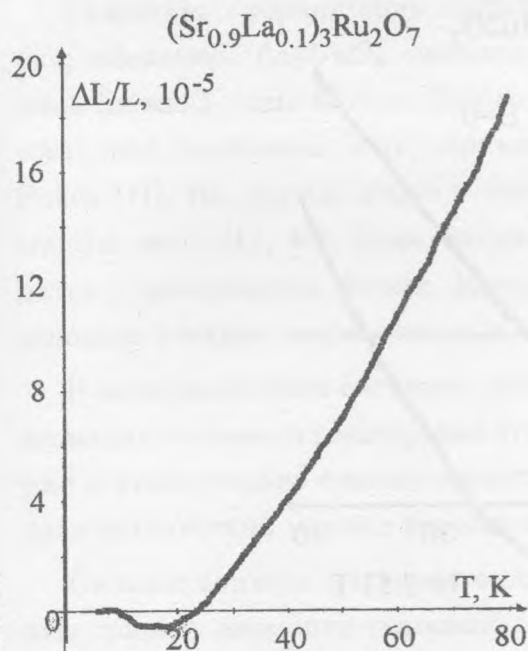


Рис. 3. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta L/L$ для монокристалла $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ в нулевом магнитном поле.

Рис. 4. Низкотемпературная область аномалии теплового расширения в нулевом магнитном поле.

личивается по абсолютной величине и значение отрицательного коэффициента теплового расширения α в минимуме. В других слоистых оксидных соединениях, например в ВТСП системах [5, 6], магнитное поле также смещает область аномалии α в сторону низких температур, однако подавляет ее, т.е. уменьшает область аномалии и абсолютную величину α в минимуме. Возможно, наблюдаемая разница в поведении исследуемого рутената и ВТСП систем связана с тем, что в данном рутенате при низких температурах существуют ферромагнитные флуктуации [8], тогда как в вышеуказанных оксидных системах наблюдается антиферромагнитное упорядочение.

Было обнаружено, что при многократных процессах термоциклирования в вакууме величина аномалии α увеличивается. Однако покрытие образца тонким слоем клея БФ останавливало дальнейшее изменение α . Можно предположить, что на указанное изменение α при термоциклировании в вакууме влияет уход кислорода из образца. Поэтому на рис. 3–5 приведены результаты измерений на свежеприготовленном образце.

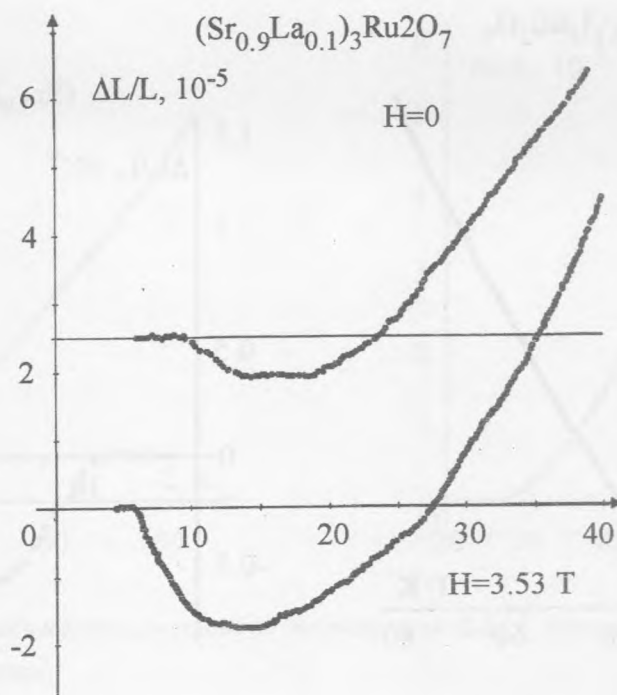


Рис. 5. Влияние магнитного поля $H = 3.53 \text{ T}$ на тепловое расширение в области аномалии. Для удобства кривая для $H = 0$ сдвинута по оси ординат на величину $2.5 \cdot 10^{-5}$.

Эффекты отрицательного теплового расширения $\alpha(T)$ при низких температурах и сильного влияния магнитного поля на аномалию $\alpha(T)$ наблюдались ранее в целом ряде соединений [1 – 6, 10]. Несмотря на явное различие свойств таких соединений, как купратные ВТСП системы, MgB_2 , $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ и исследованные в настоящей работе рутенаты $(Sr_{1-x}La_x)_3Ru_2O_7$, все они имеют одну общую особенность. Эта особенность – гибридизация электронных состояний анионов (кислорода, бора) и катионов (меди, рутения, висмута). В купратах гибридизируются $2p$ -состояния кислорода и $3d$ -состояния меди, в MgB_2 – $2p$ -состояния бора и $3s$ -состояния магния, в $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ – $2p$ -состояния кислорода и $6p$ -состояния висмута, в рутенатах – $2p$ -состояния кислорода и $4d$ -состояния рутения. Такая гибридизация может возникать при наличии резонанса по энергии между электронными состояниями анионной и катионной подрешеток. Эта гибридизация приводит к обратному переносу части электронов от анионной подрешетки к катионной подрешетке. В случае оксидов, включая рутенаты, в диэлектрической фазе это ведет к уменьшению отрицательного заряда у части ионов кислорода (т.е. вместо ионов O^{-2} возникают ионы $O^{-\epsilon}$, где $0 < \epsilon < 2$).

Указанная гибридизация приводит к тому, что в диэлектрической фазе соединения, например, La_2CuO_4 системы $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$, состояния у потолка валентной зоны (нижней зоны Мотта-Хаббарда) оказываются образованными в основном из $2p$ -состояний кислорода. Зону, образованную из таких состояний, называют зоной Зана-Райса [11]. На другом языке – это зона, возникающая из-за переноса заряда (charge transfer zone) [12, 13]. В металлической фазе (при легировании) эти состояния находятся у поверхности Ферми. Именно носители заряда в этих состояниях оказывают основное влияние на кинетические и тепловые свойства соответствующих соединений.

В вышеуказанных системах, включая рутенаты, наблюдалась сильная зависимость аномалии теплового расширения от магнитного поля. Причем влияние поля сказывается уже в относительно слабых магнитных полях $H = 2 - 4 T$. Например, для ВТСП эти поля значительно меньше второго критического поля ($H \ll H_{c2}$).

Сильное влияние магнитного поля на тепловое расширение указывает на электронную природу аномалии теплового расширения в этих соединениях. Это означает, что в этих соединениях должны быть какие-то дополнительные электронные упорядочения, чувствительные к магнитному полю. При обычном механизме теплового расширения, связанного с ангармонизмом кристаллической решетки, влияние слабого магнитного поля на тепловое расширение является пренебрежимо малым. Относительная слабость магнитных полей, влияющих на тепловое расширение, свидетельствует о том, что за вышеуказанные дополнительные электронные упорядочения ответственны состояния, находящиеся вблизи уровня Ферми в металлах или у потолка валентной зоны в диэлектриках.

Как отмечалось ранее, у потолка валентной зоны (в диэлектрической фазе) или у поверхности Ферми (в металлической фазе) находятся $2p$ -состояния кислорода или бора. Следовательно, дополнительные электронные упорядочения образуются в подрешетке кислорода (или бора для MgB_2).

В рутенатах и купратных ВТСП соединениях состояния рутения и меди гибридизируются с кислородными состояниями, находящимися в плоскостях RuO_2 или CuO_2 . Таким образом, сверхструктурное электронное упорядочение кислородной подрешетки происходит в плоскостях RuO_2 или CuO_2 . Такое электронное упорядочение представляет собой волну зарядовой плотности (ВЗП) в этих плоскостях. Это упорядочение в анионной подрешетке является сверхструктурным зарядовым упорядочением, дополнительным к известным упорядочениям в катионных подрешетках. Например, в рутенатах в случае Ca_2RuO_4 (где также $\alpha < 0$ при низких температурах [4]) существует антифер-

ромагнитное упорядочение в подрешетке ионов рутения, в исследованных нами образцах $(Sr, La)_3Ru_2O_7$ – ферромагнитные корреляции, в $BaKBiO$ – ВЗП в подрешетке ионов висмута, в купратных ВТСП системах – антиферромагнитное упорядочение в подрешетке ионов меди (волна спиновой плотности). Но общим свойством всех этих систем, включая рутенаты и ВТСП системы, является наличие ВЗП в анионной подрешетке.

Выше речь шла в основном о сверхструктурном электронном упорядочении в кислородной подрешетке диэлектрических фаз, т. е. фаз без легирования. При легировании в некоторых системах может возникать еще одно дополнительное упорядочение носителей заряда, типа “страйпов” для купратных ВТСП или волны спиновой плотности для рутенатов типа Sr_2RuO_4 [8]. Появление свободных носителей уменьшает амплитуду “кислородной” ВЗП из-за экранирования. При этом уменьшается роль такой “кислородной” ВЗП в сохранении устойчивости решетки кристалла. Конкретные модели анионного упорядочения рассмотрены в работах [14, 15].

Как отмечено ранее, волна зарядовой плотности дает дополнительный стабилизирующий вклад в устойчивость решетки [16 – 18]. Амплитуда ВЗП уменьшается с ростом температуры из-за увеличения экранирования. Проиллюстрируем это на примере решетки типа Ge или Si , где также $\alpha < 0$. В указанных веществах с координационным числом 4 решетка более “рыхлая”, чем в соединениях с координационным числом 6 (решетках типа $NaCl$) и тем более с координационным числом 8 (решетках типа $CsCl$). Однако такие “рыхлые” решетки существуют, и существуют они благодаря тому, что в них имеются “ковалентные” заряды на связях, которые играют как бы роль дополнительных “атомов”, повышающих координационное число и тем самым обеспечивающих устойчивость этих “рыхлых” решеток. При уменьшении зарядов на связях с ростом экранирования, например, в ряду: алмаз, Si , Ge , серое олово уменьшается устойчивость решетки, так что в сером олове даже существует фазовый переход от структуры с координационным числом 4 к структуре с координационным числом 4+2 (белое олово). Это соответствует более плотной упаковке атомов олова, т. е. сжатию кристалла. Аналогично, если решетка стабилизируется за счет ВЗП, то уменьшение амплитуды ВЗП сопровождается сжатием кристалла (это отражает стремление решетки к увеличению координационного числа). В тех соединениях, где устойчивость решетки в соответствующих областях температур определяется в основном вкладом ВЗП, должно наблюдаться сжатие решетки с ростом температуры из-за уменьшения амплитуды ВЗП, связанного с ростом экранирования. Конечно, параллельно с этим механизмом в решетке существует хорошо известный механизм межатомного ангармонического взаи-

модействия. Он приводит к противоположному знаку влияния температуры на тепловое расширение по сравнению с ролью ВЗП. С ростом температуры увеличивается амплитуда тепловых колебаний атомов, что и вызывает расширение решетки. В реальном кристалле существует конкуренция этих двух механизмов теплового расширения: “зарядового” механизма и “атомного” ангармонизма. Из полученных экспериментальных данных следует, что в рассматриваемых системах, включая рутенаты, при низких температурах превалирует “зарядовый” механизм теплового расширения, т. е. влияние ВЗП на устойчивость решетки существенно. При более высоких температурах обычный “атомный” ангармонизм становится определяющим.

Вышеуказанные утверждения стало возможным сформулировать лишь после экспериментальных исследований, помимо купратов, соединений MgB_2 [5, 10, 19, 20], $BaKBiO$, $BaPbBiO$ [14, 21] и рутенатов, выполненных в настоящей работе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Министерства образования и науки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] You H., Welp U., Fang Y. Phys. Rev., **B43**, 3660 (1991).
- [2] Yang Z. J., Yewondwossen M., Lawther D. W., et al. J. Supercond., **8**, 223 (1995).
- [3] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И., Русаков А. П. Письма в ЖЭТФ, **71**, 550 (2000).
- [4] Friedt O., Braden M., Andre G., et al. Phys. Rev., **B63**, 174432 (2001).
- [5] Аншукова Н. В., Булычев Б. М., Головашкин А. И. и др. ЖЭТФ, **124**, N 1, 80 (2003).
- [6] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И. и др. ФТТ, **46**, 1356 (2004).
- [7] Shulyatev D., Aksenov A. A., Karabashev S. G., Mukovskiy Y. M. J. Crystal Growth, **198-199**, 511 (1999).
- [8] Овчинников С. Г. УФН, **173**, 27 (2003).
- [9] Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Bugoslavskii Y. U., et al. J. Supercond., **7**, 427 (1994).
- [10] Lortz R., Meingast C., Ernst D., et al. JLTP, **131**, N 5-6, 1101 (2003).
- [11] Zhang F. C., Rice T. M. Phys. Rev., **B37**, 3759 (1988).
- [12] Eskes H., Sawatzky G. A. Phys. Rev. Lett., **61**, 1415 (1988).

- [13] Damascelli A., Hussain Z., Shen Z.-X. *Rev. Modern Physics*, **75**, 473 (2003).
- [14] Головашкин А. И., Русаков А. П. *УФН*, **170**, 192 (2000).
- [15] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И., Русаков А. П. *ЖЭТФ*, **123**, 1188 (2003).
- [16] Максимов Е. Г. *Труды ФИАН*, **86**, 101 (1975).
- [17] Проблема высокотемпературной сверхпроводимости, ред. В.Л. Гинзбург, Д.А. Киржниц. М., Наука, 1977.
- [18] Wendel H., Martin R. M. *Phys. Rev.*, **19**, N 10, 5251 (1979).
- [19] Аншукова Н. В., Булычев Б. М., Головашкин А. И. и др. *ФТТ*, **45**, N 1, 8 (2003).
- [20] Anshukova N. V., Bulichev B. M., Golovashkin A. I. et al. *Physica*, **C377**, 190 (2002).
- [21] Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Ivanova L. I. et al. *Physica*, **B284-288**, 1485 (2000).

Поступила в редакцию 2 сентября 2004 г.