

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

С. В. Пряничников^а, С. Г. Титова^{а*}, Г. А. Калюжная^б, Ю. И. Горина^б, П. А. Слепужин^с

^а Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук
620016, Екатеринбург, Россия

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

^с Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук
620219, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 24 января 2008 г.

В работе представлены результаты дифракционных исследований порошковых и монокристаллических образцов высокотемпературного сверхпроводника $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Обнаружена широкая область температур около 160–260 К, в которой объемный коэффициент теплового расширения отрицателен. Обсуждаются возможные причины эффекта.

PACS: 61.05.cp, 74.25.Bt

1. ВВЕДЕНИЕ

Для ряда высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) материалов с помощью порошковой рентгенографии [1–3] и дилатометрии, в том числе на монокристаллических образцах [4, 5], было показано наличие отрицательного коэффициента теплового расширения (КТР). Рентгенографические данные показывают наличие объемного отрицательного КТР, данные дилатометрии, как правило, приводятся для направления, перпендикулярного кристаллографической оси c [5]. В тех случаях, когда данные получены для различных направлений, отмечается некоторая анизотропия величины КТР. Во всех случаях отмечалась чувствительность эффекта к термоциклированию, которое приводило к сужению области отрицательного КТР и ее сдвигу в область низких температур. В работах [5, 6] с помощью дилатометрических измерений показано, что эффект отрицательного КТР наблюдается при сравнительно низких температурах (ниже примерно 75 К для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, ниже 60 К для $\text{Ba}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{BiO}_3$, ниже 40 К для $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$), эффект максима-

лен для материалов с низкой концентрацией носителей заряда и исчезает при увеличении степени допирования. Нами для составов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ и $(\text{Hg,Tl})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ с помощью порошковой рентгенографии [2, 3] показано, что область отрицательного КТР фиксируется в области 160–260 К вблизи оптимально допированного состояния, где эффект максимален, причем эффект наблюдается и при концентрации носителей заряда большей оптимальной. Таким образом, как представляется, имеет место практически невероятная ситуация существования в одном материале двух разных эффектов, сопровождающихся ростом объема при охлаждении. Для получения более точной информации мы провели исследования монокристаллического образца $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ и сопоставили данные с результатами, полученными с помощью порошковой рентгенографии.

2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Порошковые образцы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) приготавливались по стандартной твердофазной методике. Исходные вещества CaCO_3 ,

*E-mail: sgtitova@mail.ru

Bi_2O_3 , SrCO_3 и CuO брались в пропорциях, отвечающих стехиометрическому катионному составу, перемешивались, прессовались в таблетку под давлением 100 кг/см^2 и последовательно отжигались на воздухе при температурах 750, 820, 830 °С при промежуточном перемешивании и прессовании. Фазовый состав контролировался с помощью РФА (дифрактометр АДП2-01, Ni-фильтр, K_α -излучение Cu). Для получения оптимально допированного образца с $x \sim 0.11$ [3] проводился дополнительный отжиг в вакуумной циркуляционной установке в атмосфере пониженного парциального давления кислорода $\lg P_{\text{O}_2} = -2.5$. Кроме основной фазы Bi-2212 образцы содержали $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ (Bi-2201) в количестве 5–7%.

Совершенные монокристаллы Bi-2212 с $x \sim 0.14$ получены методом свободного роста в газовых камерах раствора расплава KCl [7] с температурами перехода в сверхпроводящее состояние T_c от 72 К до 85 К и $\Delta T_c = 1.5\text{--}2.5$ К в зависимости от условий кристаллизации. Этот метод не требует послеростовой обработки для улучшения сверхпроводящих свойств. Размер использованных для рентгенографии кристаллов составлял $2 \times 2 \times 0.05 \text{ мм}^3$.

Низкотемпературная порошковая рентгенография в интервале температур 300–120 К при охлаждении с шагом 10 К проводилась с помощью криогенной приставки КРН-190 на дифрактометре ДРОН-1-УМ (K_α -излучение Cu, Ni-фильтр, диапазон углов $\Delta 2\theta = 20\text{--}80^\circ$, шаг съемки 0.03° , среднее время набора данных в каждой температурной точке около 60 мин., скорость охлаждения между измерениями около 1 К/мин.). Температура во время измерения контролировалась с точностью ± 1 К. Уточнение кристаллической структуры проводилось с помощью программного комплекса GSAS [8]. Фон аппроксимировался с помощью полинома Чебышева с восемью параметрами, тепловые факторы рассчитывались в изотропной форме $U_{iso} = \exp(-8\pi^2 B \sin^2 \theta / \lambda^2)$, использовалась функция профиля линии псевдо-Войта с 8–12 профильными коэффициентами. В качестве исходной использовалась следующая модель [9]: пространственная группа $I4/mmm$, координаты атомов Ca (000), Bi ($1/2 \ 1/2 \ z$), Sr (00z), Cu ($1/2 \ 1/2 \ z$), O1 ($0 \ 1/2 \ z$), O2 ($1/2 \ 1/2 \ z$), O3 ($x \ 1/2 \ z$), где $x \sim 0.719$. Факторы достоверности при всех температурах составляли $\chi^2 \sim 1.3$, $R_B \sim 23\%$, $\omega R_p \sim 4\%$, $R_p \sim 3\%$. Большая величина брэгговского фактора достоверности связана с наличием примесной фазы Bi-2201.

Дифракция на монокристалле выполнена для фрагмента монокристалла размером

$0.14 \times 0.07 \times 0.01 \text{ мм}^3$ на монокристалльном дифрактометре Oxford XCalibur, K_α -излучение Mo, графитовый монохроматор, позиционно-чувствительный CCD-детектор. Съемку проводили при трех температурах: 295, 200 и 110 К при охлаждении и затем при нагреве. Поправка на поглощение введена аналитически ($\mu = 55.828 \text{ мм}^{-1}$) по модели многогранного кристалла. Измерялось 2564 отражений, из них 1135 независимых, число уточняемых параметров 163. Обработку данных выполняли с помощью программы ShellX [10].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки, полученная из данных порошковой дифракции, представлена на рис. 1. Погрешность в определении параметров составляет $\Delta a = 0.001 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0.008 \text{ \AA}$. Координаты атомов практически не зависят от температуры. Можно видеть, что ниже примерно 250 К при охлаждении имеет место рост обоих параметров ячейки a и c , при 180 К наблюдается излом, ниже 180 К рост параметров замедляется. Интересно отметить, что, несмотря на значительную анизотропию структуры, температурная зависимость параметров a и c практически одинакова, что говорит об изотропном характере взаимодействия, определяющего отрицательный КТР.

В том, что приведенные на рис. 1 данные справедливы, можно убедиться, проанализировав изме-

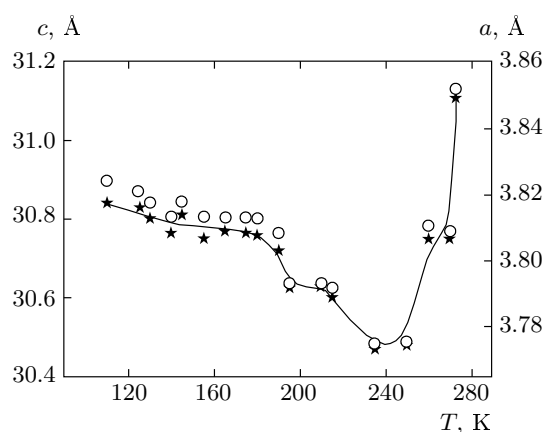


Рис. 1. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки a (светлые кружки, правая ось) и c (темные звездочки, левая ось) для Bi-2212 по данным порошковой рентгенографии. Линия проведена для $c(T)$ произвольно

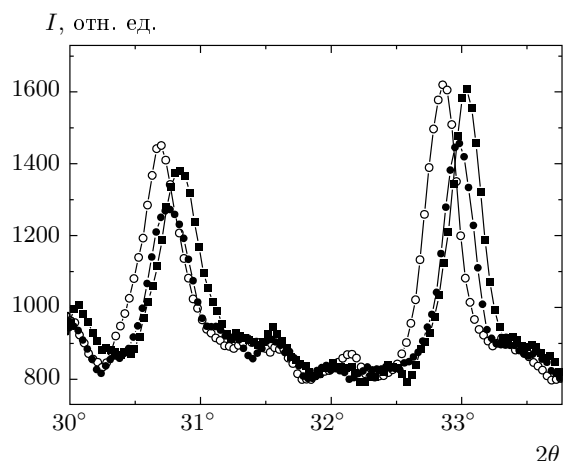


Рис. 2. Фрагмент порошковой дифрактограммы для Bi-2212 при следующих температурах: \circ — 110 К, \blacksquare — 210 К, \bullet — 270 К

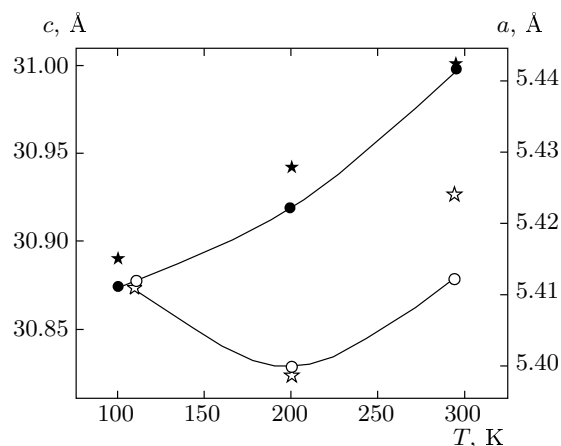


Рис. 4. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки c (левая ось, звездочки) и a (правая ось, кружки) для монокристалла Bi-2212 при охлаждении (светлые символы) и нагреве (темные символы)

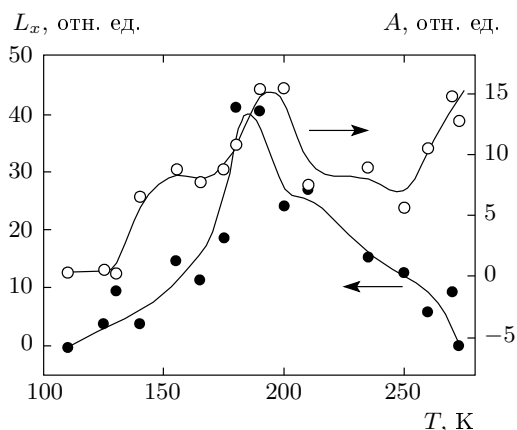


Рис. 3. Температурные зависимости величины лоренцевского вклада L_x в уширение рентгеновских линий (темные символы) и асимметрии линий A (светлые символы) для Bi-2212 по данным порошковой рентгенографии. Линии проведены произвольно

нение положения дифракционных линий (107) и (110) при охлаждении, см. рис. 2. Поскольку справедлива формула Брегга–Вульфа: $2d \sin \theta = n\lambda$, где d — межплоскостное расстояние, λ — длина волны излучения, n — целое число, сдвиг дифракционной линии в малые углы соответствует увеличению d . Видно, что, как и на рис. 1, параметры при $T = 270$ К имеют промежуточное значение, параметры при $T = 110$ К максимальны, а при $T = 210$ К — минимальны.

Анализ вкладов, описывающих форму дифрак-

ционной линии, показывает, что в области наиболее сильного роста объема ячейки Bi-2212 при охлаждении в интервале 180–250 К наблюдается рост параметра асимметрии [11] дифракционной линии и величины лоренцевского вклада в уширение линии, обусловленного микронапряжениями [12] (рис. 3). Можно предположить, что это связано с неоднородностью материала, появляющейся или усиливающейся в данном температурном диапазоне, основу для такого предположения дают данные STM [13]. Возможно, при охлаждении ВТСП-материал распадается на две фракции с разными уровнями допирования носителями заряда и, как следствие, разными, хотя и близкими параметрами элементарной ячейки. Возможно также, что при понижении температуры происходит перераспределение долей фракций таким образом, что низкотемпературная фракция имеет большие параметры ячейки, при этом на дифракционной картине должно фиксироваться смещение дифракционных линий в область меньших углов и увеличение асимметрии и ширины линии.

Для проверки этого предположения мы выполнили эксперимент по дифракции на монокристалле Bi-2212 с содержанием кислорода около 8.14, что соответствует слабонердопированному состоянию. Кристаллическая структура оказалась модулированной, дифракционные данные проиндексированы в пространственной группе $Csc2$, ромбическая сингония с параметрами $a = a_0\sqrt{2} = 5.4121(4)$, $b \sim na = 27.008(3)$, $c = c_0 = 30.927(4)$, $n \sim 5$ при $T = 295$ К, здесь a_0 и c_0 — параметры ячейки без уче-

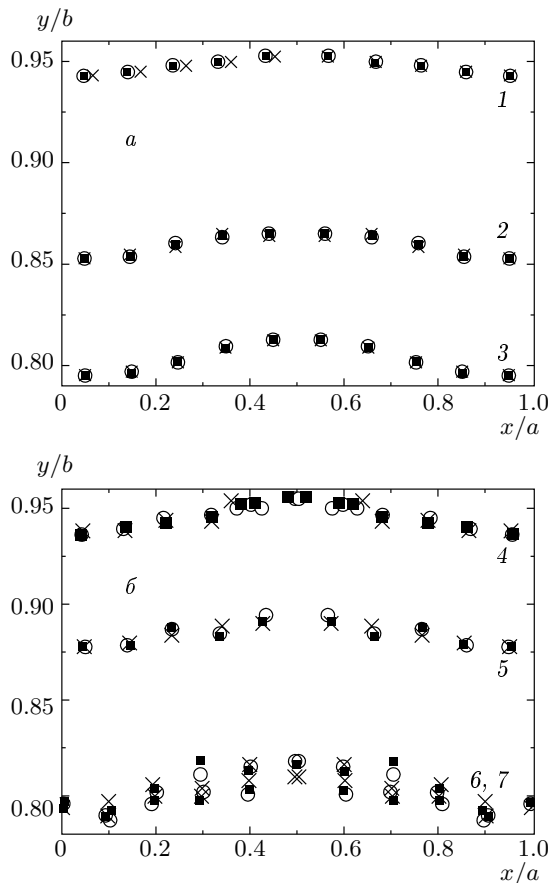


Рис. 5. Относительные координаты x/a и y/b атомов Bi (1), Sr (2), Cu (3) и связанного с соответствующим катионом кислорода O4–O7 в модулированной структуре Bi-2212 по данным монокристаллической дифрактометрии при различных температурах: \circ — 110 К, \blacksquare — 200 К, \times — 295 К. В слоях Cu–O на один атом меди приходится два атома кислорода: O6 и O7. Погрешность для металлов не превышает размера символа, для кислорода — превышает в два раза размер символа

та модуляций, фактор расходимости $R \sim 8\%$. Подобная модуляция структуры отмечалась ранее [14, 15], также отмечалось отсутствие влияния температуры на нее при охлаждении.

Полученные параметры элементарной ячейки приведены на рис. 4. Они имеют минимум (только при охлаждении) при $T = 200$ К. Эффект отрицательного КТР исчезает при нагреве, для воспроизведения необходима выдержка образца при комнатной температуре в течение нескольких дней. Изменения формы дифракционных пятен при изменении температуры не наблюдается, т. е. перераспределение долей фракций не происходит. Следовательно,

отрицательный КТР — это свойство самой фазы. Отрицательный КТР фиксируется для всех параметров ячейки, тогда как модуляция структуры имеет место в одном направлении, следовательно, она не оказывает влияния на отрицательный КТР.

На рис. 5 представлены температурные зависимости относительных координат катионов и кислорода в структуре. Как видно на рис. 5, кислород O4 расположен в слое BiO_x , O5 — в слое SrO, O6 и O7 — в слое CuO_2 . Можно видеть, что координаты Sr и Cu практически не меняются при охлаждении, однако заметны сдвиги атомов висмута в направлении оси модуляции x в слоях BiO_x . Поскольку погрешность определения положения атомов кислорода практически в два раза выше, чем для катионов, анализировать температурную эволюцию их положения значительно сложнее. Наиболее заметно изменение положения атомов кислорода в зависимости от температуры в слоях BiO_x и CuO_2 , причем только для слоя BiO_x это изменение может быть связано с изменением положения ближайших катионов. Слабая температурная зависимость относительных координат всех атомов есть следствие того, что зависимость параметров элементарной ячейки a и c от температуры практически одинакова (рис. 4).

Рассчитанные в изотропной форме амплитуды тепловых колебаний атомов приведены на рис. 6. Можно заметить, что при охлаждении амплитуды тепловых колебаний не уменьшаются. Для атомов висмута при $T = 200$ К амплитуды тепловых колебаний минимальны, для Cu и Sr наблюдается сложная зависимость. Часто для самой низкой температуры $T = 110$ К величины U_{iso} максимальны. Рост амплитуд тепловых колебаний при охлаждении может свидетельствовать о приближении к структурному превращению. Известно, что в Bi-2212 нет структурного превращения при охлаждении, возможно, оно подавляется сверхпроводящим состоянием. Соответствующая предпереходному состоянию мягкая фононная мода, тем не менее, может играть важную роль в повышении критической температуры T_c . По данным неупругого рассеяния нейтронов и синхротронного излучения, смягчение продольной оптической моды в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ коррелирует с концентрационной зависимостью критической температуры [16].

Таким образом, данные монокристаллической дифрактометрии подтверждают наличие отрицательного КТР для ВТСП-купрата Bi-2212 ниже $T = 200$ К, эффект исчезает при термоциклировании, как отмечалось в работе [5], эффект не связан со структурной неоднородностью материала.

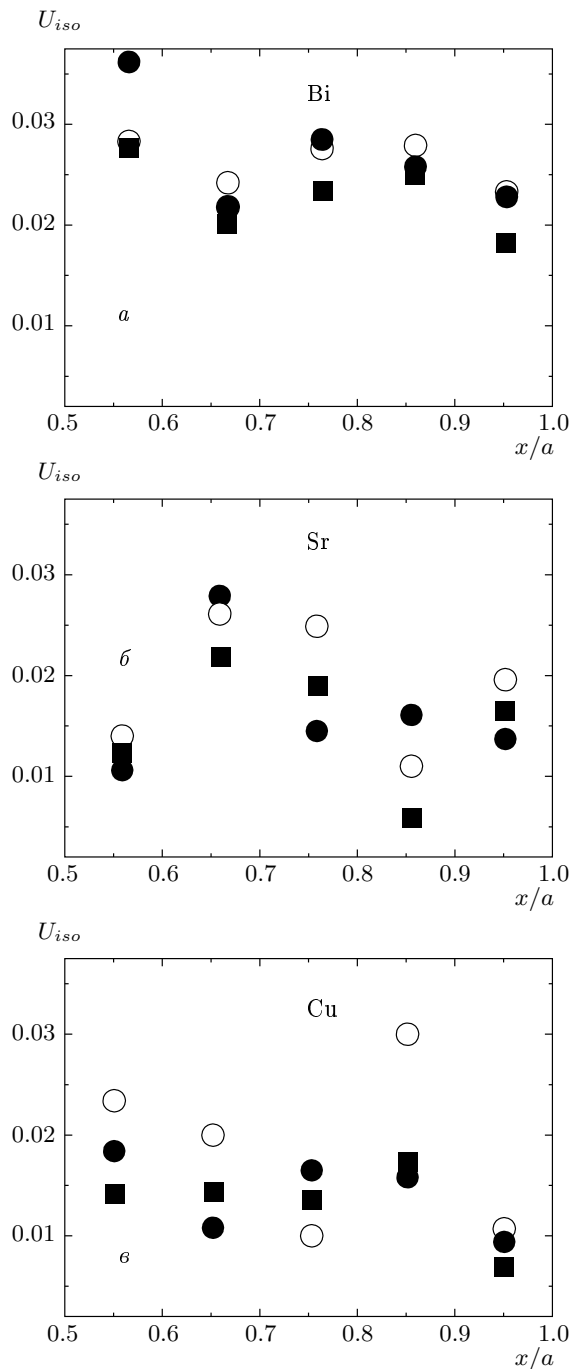


Рис. 6. Изотропные амплитуды тепловых колебаний атомов Bi (а), Sr (б) и Cu (в) при различных температурах: \circ — 110 К, \blacksquare — 200 К, \bullet — 295 К. Погрешность не превышает размера символа

Однако он может быть обусловлен зарядовой и/или спиновой неоднородностью на масштабе, меньшем области когерентного рассеяния, т.е. нескольких периодов ячейки, что было предположено теоретически [17] и наблюдается экспериментально с помощью высокоразрешающей STM [13]. Объемный изотропный характер эффекта отражает изотропную природу взаимодействия, приводящего к минимуму объема ячейки при определенной температуре. Изменение координат атомов при изменении температуры пренебрежимо мало, следовательно, отрицательный КТР связан не с изменением структуры, т.е. не со структурным фазовым переходом, а с изменением характера тепловых колебаний (на рис. 6 видно, что амплитуды тепловых колебаний сложным образом зависят от температуры), что, в свою очередь, может быть обусловлено изменением силы межатомного взаимодействия. Эффект наиболее заметен для оптимально допированных составов и сохраняется в передопированном состоянии, что противоречит данным, полученным с помощью дилатометрии монокристаллов [5, 6]. Насколько нам известно, не было сообщений об эффекте отрицательного объемного КТР в ВТСП-купратах по данным порошковой нейтрографии, которые демонстрируют монотонную зависимость параметров ячейки с ничтожным температурным гистерезисом [18]. Это может свидетельствовать о значительном вкладе свойств поверхности, в том числе упорядочения дефектов и/или атомов кислорода на поверхности, в наблюдаемый эффект. Различие результатов рентгенографии и дилатометрии может быть связано с различной термической предысторией образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00349), ИЦНИА (грант № 06-02-22001), а также в рамках программы поддержки ведущих научных школ (ИШ-408.2008.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Титова, Т. И. Арбузова, В. Ф. Балакирев и др., ФНТ **22**, 1226 (1996).
2. С. Г. Титова, Изв. РАН, сер. физ. **68**, 758 (2004).
3. О. М. Федорова, С. Г. Титова, А. М. Янкин, В. Ф. Балакирев, Изв. РАН, сер. физ. **69**, 1049 (2005).
4. N. V. Anshukova, A. I. Golovashkin, L. I. Ivanova et al., Physica C **282–287**, 1065 (1997).
5. Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова и др., ЖЭТФ **129**, 1043 (2006).

6. А. И. Головашкин, А. П. Русаков, УФН **170**, 192 (2000).
7. J. E. Gorina, G. A. Kaljuzhnaia, N. N. Sentjurina, and V. A. Stepanov, Sol. St. Comm. **126**, 557 (2003).
8. A. C. Larson and R. B. Von Dreele, LANSCE, MS-H805, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545 (1986).
9. H. Shaked, P. M. Keane, J. C. Rodriguez et al., *Crystal Structures of the High- T_c Superconducting Copper-Oxides. Science and Technology Center for Superconductivity*, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois (1994), p. 71.
10. G. M. Sheldrick, SHELX-97, release 97-2, Germany, University of Göttingen (1998).
11. H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
12. Л. И. Миркин, *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*, Физматгиз, Москва (1961), с. 863.
13. K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman et al., Nature **415**, 412 (2002).
14. S. Kambe, K. Okuyama, S. Ohshima, and T. Shimada, Physica C **250**, 50 (1995).
15. T. M. Show, S. A. Shivashakar, S. J. Placa et al., Phys. Rev. B **37**, 9856 (1988).
16. J. Mizuki, T. Fukuda, and K. Yamada, SPring-8 Research Frontiers, 46 (2004).
17. А. С. Москвин, Ю. Д. Панов, Н. В. Мельникова, ЖЭТФ **126**, 1267 (2004).
18. S. G. Titova and J. T. S. Irvine, in *Superconductivity Research Developments*, ed. by James R. Tobin, Nova Science Publ. Inc., Hauppauge, New York (2008), p. 95.