

537.362:548.7

©1993

## АНОМАЛЬНОЕ ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

*Н.В.Аншуква, Ю.В.Богуславский, А.И.Головашкин, Л.И.Иванова,  
И.Б.Крынецкий, А.П.Русаков*

Измерен коэффициент теплового расширения однофазных образцов системы  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ . Обнаружена аномальная зависимость  $\alpha(T)$ , которая при больших концентрациях калия (в металлической фазе) становится обычной. В высокотемпературной сверхпроводящей фазе  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  анализ  $\alpha(T)$  указывает на усложненную картину электронной структуры, содержащей в себе черты как металлической, так и диэлектрической фаз.

Система  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  является одной из наиболее интересных систем, где (при  $x = 0.35 \div 0.45$ ) наблюдается высокотемпературная сверхпроводимость. Образцы этой безмедной системы с критической температурой  $T_c$  имеют не слоистую, а кубическую решетку, т.е. механизм сверхпроводимости в этой системе не идентичен механизму квазидвумерной сверхпроводимости плоскостей  $\text{CuO}_2$ , как в остальных высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП).

Система  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  имеет максимальную величину  $T_c \sim 30$  К среди безмедных окисных соединений. Температура перехода  $T_c$ , отнесенная к плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ , является довольно высокой среди всех сверхпроводящих соединений [1]. Кроме этого, в этой системе наблюдается целый ряд аномальных явлений: фазовый переход металл-диэлектрик (при изменении  $x$ ), необычная температурная зависимость верхнего критического магнитного поля и других электрофизических характеристик [2].

Учитывая необычные свойства этой системы и возможную их связь с высокотемпературной сверхпроводимостью, интересно исследовать тепловые и упругие характеристики  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ . Такие исследования могут пролить свет на природу фазового перехода металл-диэлектрик и в конечном счете на механизм сверхпроводимости  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ .

В настоящей работе выполнены измерения теплового расширения образцов  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  с различными  $x$  в широком интервале температур 4.5 – 130 К.

Образцы  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  ( $x = 0.13, 0.27, 0.40, 0.55$ ) были приготовлены нитратным методом [2]. Смесь порошков  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{KNO}_3$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , взятых в количествах, соответствующих формуле  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ , тщательно перитиралась и спекалась без прессования при температуре 715° С в атмосфере азота. Характерное время спекания зависит от количества вещества

и составляет примерно 1 ч для 2 г смеси. Затем температура резко понижалась (закалка) до 450° С и проводился отжиг при этой температуре в потоке кислорода в течение 30 мин. Далее температура доводилась до 150° С (в течение 5 ч), после чего смесь заново перетиралась, спекалась и отжигалась. Весь процесс повторялся 5–6 раз с перетиркой смеси.

Затем порошок прессовался в таблетку и повторялась процедура спекания и отжига. Рентгеноструктурный анализ образцов показал их однофазность.

Образцы с  $x = 0.13$  и  $0.27$  являлись диэлектриками, образцы с  $x = 0.40$  и  $0.55$  имели металлическую проводимость. Температурная зависимость сопротивления металлических образцов  $R(T)$  отличается от аналогичных зависимостей для других ВТСП — наблюдается отрицательный температурный коэффициент сопротивления в интервале температур  $\approx 100 \div 300$  К, при более низких температурах зависимость  $R(T)$  переходит в плато или появляется слабый падающий участок вблизи  $T_c$ .

Образец  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  имел  $T_c = 28$  К, ширину перехода в сверхпроводящее состояние  $\Delta T \approx 1$  К. Объем сверхпроводящей фазы, измеренной по эффекту Мейснера в поле 2 Э, составлял в нем около 50%.

Измерения теплового расширения образцов  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  проводились с помощью тензометрического dilatометра, представляющего собой стандартную мостовую схему с микровольтмикроамперметром в качестве нулевого прибора. Чувствительность dilatометра (по относительной деформации)  $5 \cdot 10^{-7}$ . Скорость изменения температуры образцов при измерениях 1 К/мин. Запись кривых теплового расширения осуществлялась при помощи двухкоординатного самописца.

Результаты измерений показали, что тепловое расширение исследуемых образцов кардинально зависит от особенностей их зонной структуры, главным образом от наличия или отсутствия запрещенной зоны. Найдено, что для диэлектрических образцов ( $x = 0.13$  и  $0.27$ ) имеет место достаточно редко встречающаяся ситуация: линейный коэффициент теплового расширения  $\alpha = l^{-1}(dl/dT)$  в области низких температур отрицательный ( $l$  — длина образца).

На рис. 1,а,б приведены результаты (относительная величина изменения длины образца  $\Delta l/l$  как функция  $T$ ) для двух вышеуказанных диэлектрических образцов. Видно, что с ростом температуры величина  $\alpha$  проходит через нуль и становится положительной. Сравнение рис. 1,а и б показывает, что при приближении к металлической фазе (росте  $x$ ) и уменьшении ширины запрещенной зоны происходит уменьшение температурного интервала, где  $\alpha < 0$ . Кроме того, величина  $\alpha$  в области положительных значений для образца с  $x = 0.27$  существенно превышает значение  $\alpha$  для образца с  $x = 0.13$  при одинаковой температуре. Так, в интервале примерно линейной зависимости  $\Delta l/l$  от  $T$   $\alpha = 3 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$  для  $\text{Ba}_{0.73}\text{K}_{0.27}\text{BiO}_3$  ( $T = 35 \div 75$  К).

Результаты для образцов с металлической проводимостью ( $x = 0.4$  и  $0.55$ ) приведены на рис. 2,а, б. Четко наблюдается та же тенденция, что и на рис. 1,а, б — сужение области с  $\alpha < 0$  и рост величины  $\alpha$  в области положительных значений при увеличении концентрации носителей тока (росте  $x$ ). Металлический образец  $\text{Ba}_{0.45}\text{K}_{0.55}\text{BiO}_3$  ( $T_c = 16$  К) обнаруживает классическую зависимость  $\alpha(T)$ : примерно до  $T \sim 20$  К величина  $\alpha$  близка к нулю, затем начинается ее рост (рис. 2,б). В области

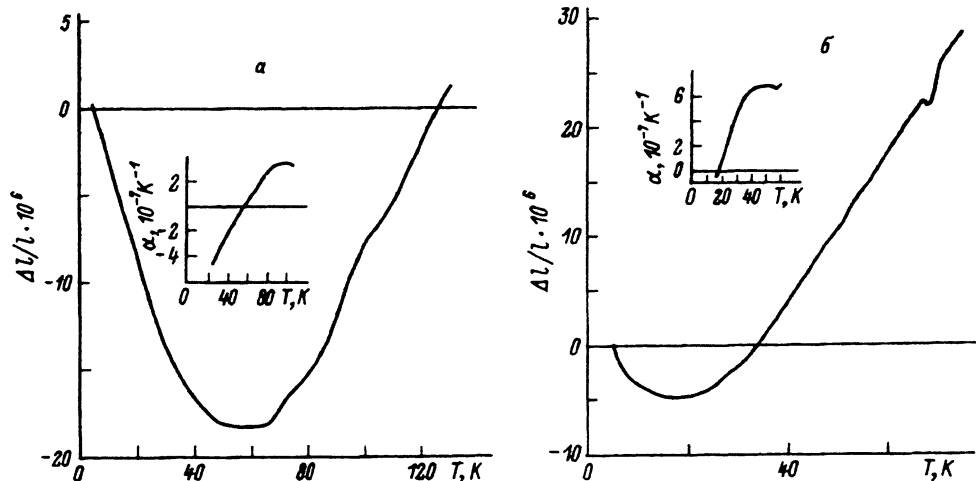


Рис. 1. Относительная величина изменения длины образцов  $Ba_{0.87}K_{0.13}BiO_3$  (а) и  $Ba_{0.73}K_{0.27}BiO_3$  (б) как функция температуры.

На вставке —  $\alpha(T)$ .

$T = 35 \div 60$  К  $\alpha = 1.3 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ , что значительно превышает величину  $\alpha$  для диэлектрических образцов (в положительной области  $\alpha$ ) и близко к стандартным значениям  $\alpha$  для керамических оксидов [3].

Наиболее сложной оказалась зависимость  $\alpha(T)$  для образца  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ , в котором реализуется высокотемпературная сверхпроводимость с  $T_c \sim 28$  К (рис. 2,а). Примерно до  $T = 15$  К в нем наблюдается дебаевская область с  $\alpha \sim 0$ , затем область отрицательных значений  $\alpha$  ( $15K \leq T \leq 30K$ ), причем абсолютная величина  $\alpha$  там достаточно мала и не превышает  $1.6 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ , и, наконец, область положительных  $\alpha$  при  $T > 35$  К. В области линейной зависимости  $\Delta l/l \alpha = 7.5 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ .

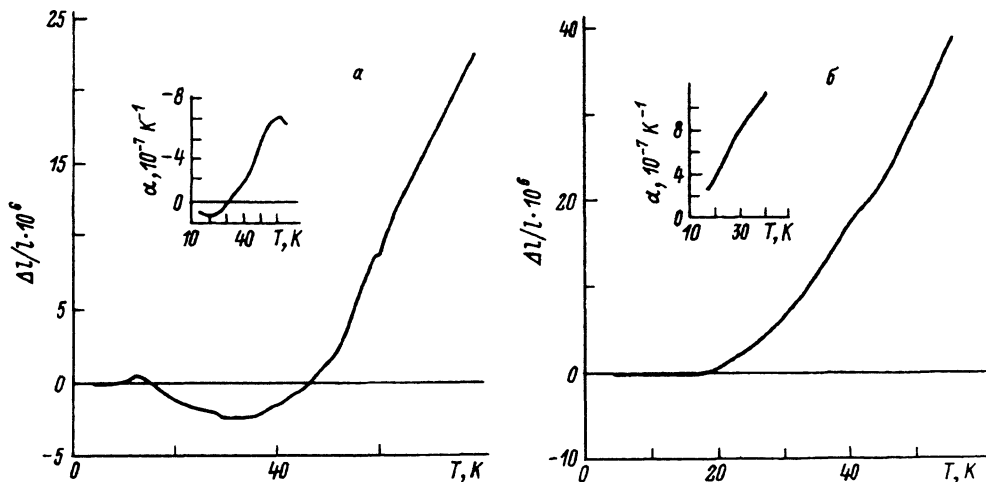


Рис. 2. Относительная величина изменения длины образцов  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  (а) и  $Ba_{0.45}K_{0.55}BiO_3$  (б) как функция температуры.

На вставке —  $\alpha(T)$ .

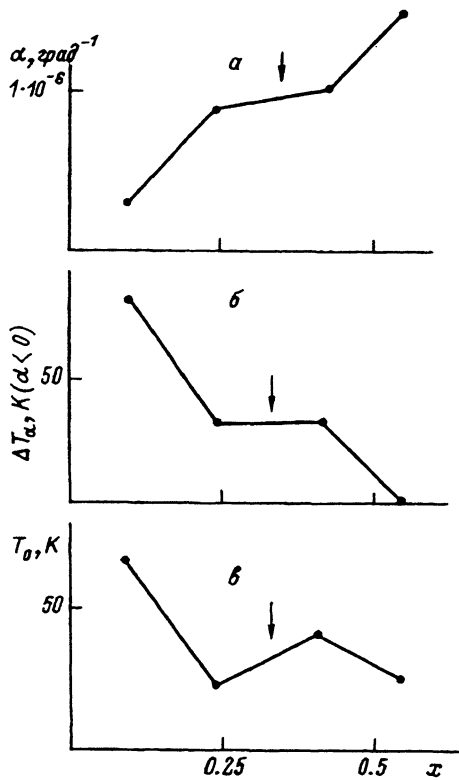


Рис. 3. Концентрационные зависимости линейного коэффициента теплового расширения  $\alpha$  (а); интервала температур  $\Delta T_\alpha$ , в котором  $\alpha < 0$  (б); характеристической температуры  $T_0$  резкого возрастания  $\alpha$  (в).

Стрелкой указан состав, соответствующий фазовому переходу металл-диэлектрик.

В области  $T \sim 60$  К нами наблюдалась аномалия теплового расширения. Особенно четко она видна на образцах, находящихся вблизи фазового перехода металл-диэлектрик (рис. 1, б и 2, а), причем как на металлическом ( $x = 0.4$ ), так и на диэлектрическом ( $x = 0.27$ ) образце. Природа этой аномалии в настоящее время недостаточно ясна. По-видимому, в этой области температур в ВаКВiО происходит изменение упругих характеристик. Исследования температурных зависимостей скорости звука и его поглощения [4] также выявили наличие заметных аномалий в указанном диапазоне температур.

На рис. 3 показаны зависимости от  $x$  ряда характеристик, полученных в настоящей работе: коэффициента  $\alpha$  для области линейной зависимости  $\Delta l/l$ ; интервала  $\Delta T_\alpha$ , в котором  $\alpha < 0$ ; характеристической температуры  $T_0$ , выше которой наблюдается сильное увеличение  $\alpha$  (после перехода через нуль). Характеристики несомненно указывают на влияние фазового перехода металл-диэлектрик, наблюдающегося в этой системе при  $x = 0.35 \div 0.45$ . Кстати, из зависимости  $T_0(x)$  видно, что характеристическая температура  $T_0$  в области фазового перехода совпадает с величиной максимальной  $T_c$  в системе ВаКВiО.

Полученные результаты отражают переход от диэлектрических (полупроводников) образцов при малых концентрациях калия к металлическим при  $x \gtrsim 0.4$ . Известно также, что вблизи перехода диэлектрик-металл проводимость в этой системе  $p$ -типа, а вдали от границы (в металлической фазе) —  $n$ -типа. При этом максимальное значение  $T_c$  на-

блюдается вблизи этого фазового перехода (в нашем случае в образце  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ ). Результаты, полученные для теплового расширения, указывают также на отсутствие в области фазового перехода резкого изменения таких характеристик, как коэффициент линейного расширения. Эти результаты хорошо согласуются и могут быть качественно описаны в рамках модели локализованных дырок [5]. Согласно этой модели, в  $\text{BaKBiO}$  вблизи перехода металл-диэлектрик сохраняется диэлектрическая щель и образец является вырожденным дырочным полупроводником. Именно в этом интервале концентраций и может осуществляться высокотемпературная сверхпроводимость, что и наблюдается для системы  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ . Таким образом, эксперимент действительно показывает, что в  $\text{BaKBiO}$  в области концентраций, где реализуется высокотемпературная сверхпроводимость, наблюдается усложненная картина электронной структуры, содержащей в себе черты как металлической, так и диэлектрической фазы.

При дальнейшем увеличении содержания калия диэлектрическая щель полностью закрывается, особенности электронной плотности состояний размываются и  $\text{BaKBiO}$  становится обычным металлом с электронной проводимостью и умеренной  $T_c$ . Его тепловые характеристики (величина  $\alpha$ , температурные зависимости  $\Delta l/l$ ) также приближаются к характеристикам типичных «плохих» металлов.

По существу такая же картина изменения электронной структуры при легировании (диэлектрик — усложненная зонная структура — металл) наблюдается для других ВТСП [6].

Здесь мы не обсуждаем наблюдавшийся аномальный характер температурной зависимости коэффициента теплового расширения  $\text{BaKBiO}$ . Это требует дополнительных исследований в системе  $\text{BaKBiO}$  фазовых переходов иной природы. В этой связи отметим лишь, что аномальное поведение теплового расширения в «медных» ВТСП наблюдалось ранее [7-11] и связывалось с проявлением структурных фазовых переходов. Теория аномального ( $\alpha < 0$ ) теплового расширения в немагнитных материалах, учитывающая отрицательный стрикционный вклад в  $\alpha$  при наличии фазового перехода и сильных флуктуаций, развита в работе [12].

Кроме того, известно [3], что аномальный (отрицательный) коэффициент расширения при низких температурах может возникать и при отсутствии фазового перехода из-за большого отрицательного вклада, связанного с поперечными колебаниями упругих волн. Поэтому для окончательного вывода о причине аномального поведения  $\alpha$  в  $\text{BaKBiO}$  (и других ВТСП) требуются дополнительные исследования фазовых переходов иной природы в этих системах. Таким образом, система  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ , с одной стороны, отличается от других ВТСП систем, а с другой — несомненно имеет общие черты, свойственные всем ВТСП. Все это делает дальнейшие исследования свойств  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  весьма актуальными.

#### Список литературы

- [1] Batlogg V., Cava R. et al. // Preprint ATT. Bell Lab. N.J., 1988.
- [2] Аншукова Н.В., Гинодман В.Б., Головашкин А.И., Жерихина Л.Н., Иванова Л.И., Русаков А.П., Цховребов А.М. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. № 5. С. 1635-1643.
- [3] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. С. 1-294
- [4] Xu M.F., Qian Y.J., Sun K.J., Zheng Y., Ran Q., Hinks D., Bimal K., Sarma, Levy M. Phys. B. 1990. V. 165. N 166. P. 1281-1282.

- [5] Аншукова Н.В., Головашкин А.И., Иванова Л.И., Русаков А.П. // СФХТ. 1992. Т. 5 № 4. С. 644-648.
- [6] Tokura Y. // Phys. C. 1991. V. 185-189. P. 174-179.
- [7] Аншукова Н.В., Воробьев Г.П., Головашкин А.И., Иваненко О.М., Казей З.А., Крынецкий И.Б., Левитин Р.З., Милль Б.В., Мицен К.В., Снегирев В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 9. С. 374-375.
- [8] Мощалков В.В., Брандт Н.Б., Муттик И.Т. // Проблемы ВТСП. Информационные материалы. Свердловск, 1987. Ч. II. С. 190-191.
- [9] Бурханов А.М., Гудков В.В., Жевстовских И.В., Кожевников В.Л., Найт В.Е., Подгорных С.М., Старцев В.Е., Ткач А.В., Устинов В.В., Фотиев В.А., Чешницкий С.М., Ярцев С.В. // Там же. С. 186-187.
- [10] Басаргин О.В., Рудницкий Л.А., Мощалков В.В., Кауль А.Р., Грабой И.Э., Третьяков Д.Д. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 877.
- [11] Акимов А.И., Бойко Б.Б., Гитальская В.И., Демьянов С.Е., Карпей А.Л., Курочкин Л.А., Леонович Ю.Н., Получинкина Л.П., Стрибук Е.К., Старченко И.М., Авдеев Л.З., Снегирев О.В., Богачев С.В., Гайдунов М.М., Клушин А.М. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 4. С. 41-48.
- [12] Solontsov A.Z., Orlov V.K. // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. V. 168. P. 97.

Физический институт им.П.Н.Лебедева  
Москва

Поступило в Редакцию  
13 апреля 1992 г.