

# Тепловое расширение монокристаллов $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ при низких температурах

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

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

\*Московский государственный институт стали и сплавов,  
117936 Москва, Россия

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

E-mail: golov@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 9 сентября 2004 г.)

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

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования и науки РФ.

## 1. Введение

Для ряда купратных и других оксидных соединений было обнаружено аномальное (отрицательное) тепловое расширение  $\alpha(T)$  при низких температурах и аномально сильное влияние относительно небольших магнитных полей на  $\alpha(T)$  в этой области температур [1–6]. До сих пор не сделано однозначного вывода о природе этих аномалий. Особенно интересен вопрос о природе 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 подрешетка, уровень легирования и т.д.

Купратные высокотемпературные сверхпроводящие (ВТСП) системы, в которых наблюдались указанные выше аномалии, характеризуются слоистой структурой. В связи с этим интересно исследовать аналогичные слоистые соединения с другим типом катионной подрешетки. Примером являются рутенаты  $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ , которые представляют собой двухслойные соединения, т.е. содержат блоки из двух плоскостей  $\text{RuO}_2$ . В этом отношении они аналогичны „двухслойному“ ВТСП-соединению  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , которое имеет блоки из двух плоскостей  $\text{CuO}_2$ .

## 2. Эксперимент

В настоящей работе измерено тепловое расширение монокристаллов  $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.1$ ) в области температур  $T = 4.2$ –80 К и исследовано влияние на

него магнитных полей до  $H \approx 3.5$  Т. Монокристаллические образцы  $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  были выращены методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом. Детально метод приготовления образцов описан в работе [7]. Исходными материалами для роста кристаллов служили  $\text{La}_2\text{O}_3$  (чистота 99.9%),  $\text{RuO}_2$  (чистота 99.9%) и  $\text{SrCO}_3$  (чистота 99.99%). Оксид  $\text{La}_2\text{O}_3$  предварительно отжигался на воздухе при температуре 900°C в течение 6 h. Исходные материалы смешивались в атомном отношении  $(\text{Sr}+\text{La})/\text{Ru}=1.2$ , прессовались в таблетки и спекались в атмосфере кислорода вначале при 950°C в течение 10 h, затем при 1050°C в течение 10 h с промежуточным размолом и новым прессованием. Полученные таблетки вновь размальывались, порошок прессовался в стержни, которые спекались в кислороде при 1350° в течение 12 h.

Рентгеновский дифракционный анализ показал однофазность такого стержня. Бестигельная зонная плавка с радиационным нагревом проводилась в кислородной атмосфере. Скорость роста кристалла составляла около 30 mm/h. 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 с чувствительностью  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  [9]. Магнитное поле было параллельно плоскостям  $\text{RuO}_2$ , 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

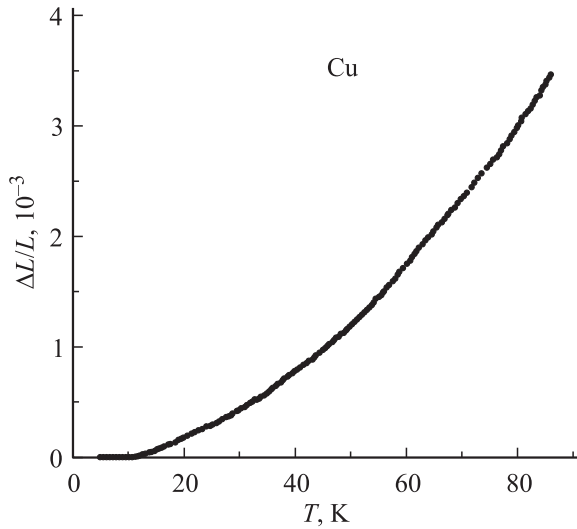


Рис. 1. Температурная зависимость теплового расширения  $\Delta L/L$  для монокристалла меди в области низких температур.

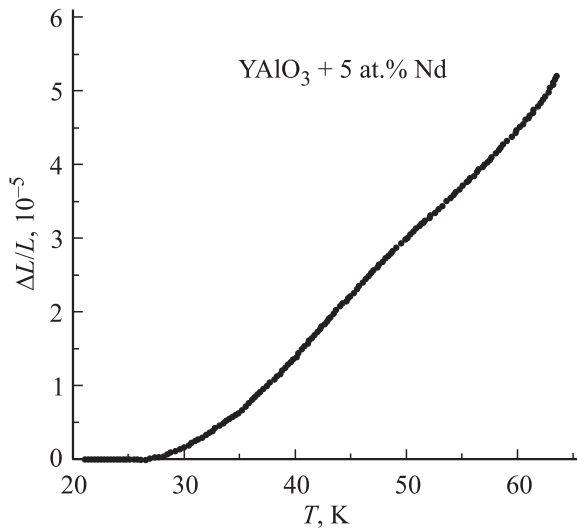


Рис. 2. Температурная зависимость теплового расширения  $\Delta L/L$  для монокристалла  $YAlO_3 + 5 \text{ at.}\% \text{ Nd}$ .

$\alpha(T)$  в исследуемом интервале температур. На рис. 1 приведена калибровочная кривая, полученная для монокристалла меди. На рис. 2 показана калибровочная кривая монокристалла  $YAlO_3 + 5 \text{ at.}\% \text{ Nd}$ , имеющего коэффициент теплового расширения того же порядка величины, что 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  $H = 0$ . На вставке к этому рисунку выделена область аномалии теплового расширения. В нулевом магнитном поле аномалия  $\alpha(T) = (1/L)dL/dT$  наблюдается в области температур  $T \leq 18 \text{ K}$ . В области  $9.5 \leq T \leq 18 \text{ K}$  величина  $\alpha < 0$ .

Влияние магнитного поля  $H = 3.5 \text{ T}$  на тепловое расширение монокристалла  $(Sr_{0.9}La_{0.1})_3Ru_2O_7$  в области аномалии показано на рис. 4. Как видно, магнитное поле сильно влияет на величину  $\alpha$  и положение области аномалии, что также является аномалией. Обычно такое относительно слабое магнитное поле оказывает пренебрежимо малое влияние на величину теплового

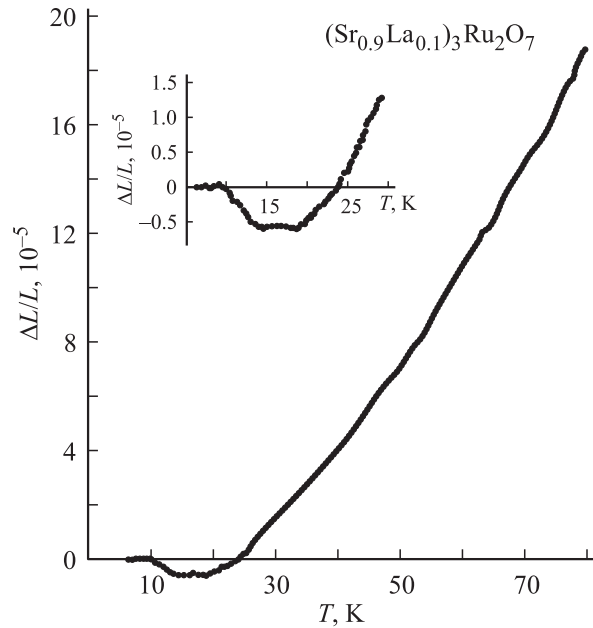


Рис. 3. Температурная зависимость теплового расширения  $\Delta L/L$  для монокристалла  $(Sr_{0.9}La_{0.1})_3Ru_2O_7$  в нулевом магнитном поле. На вставке выделена область аномалии теплового расширения.

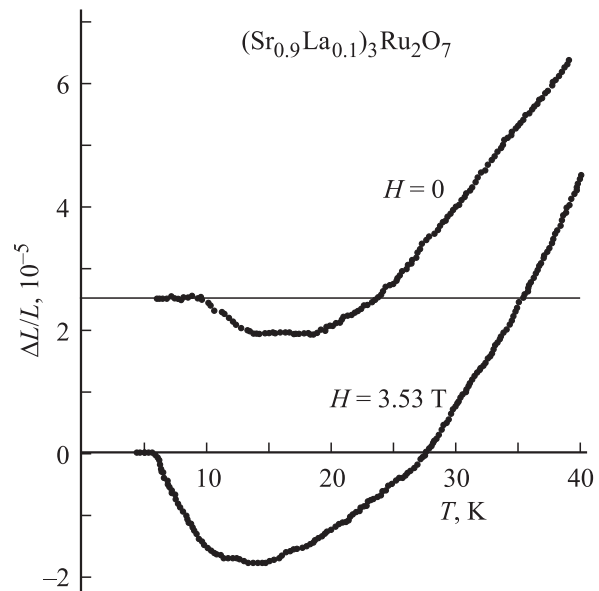


Рис. 4. Влияние магнитного поля  $H = 3.53 \text{ T}$  на тепловое расширение в области аномалии. Для удобства кривая для  $H = 0$  сдвинута по оси ординат на величину  $2.5 \cdot 10^{-5}$ .

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 К). Увеличивается по абсолютной величине и значение отрицательного коэффициента теплового расширения  $\alpha$  в минимуме. В других слоистых оксидных соединениях, например в ВТСП-системах [5,6], магнитное поле также смещает область аномалии  $\alpha$  в сторону низких температур, однако подавляет ее, т.е. уменьшает область аномалии и абсолютную величину  $\alpha$  в минимуме. Возможно, различное поведение исследуемого рутената и ВТСП-систем связано с тем, что в данном рутенате при низких температурах существуют ферромагнитные флуктуации [8], тогда как в указанных выше оксидных системах наблюдается антиферромагнитное упорядочение.

Было обнаружено, что при многократных процессах термоциклирования в вакууме величина аномалии  $\alpha$  увеличивается. Однако покрытие образца тонким слоем клея БФ останавливало дальнейшее изменение  $\alpha$ . Можно предположить, что на указанное изменение  $\alpha$  при термоциклировании в вакууме влияет уход кислорода из образца. Поэтому на рис. 3 и 4 приведены результаты измерений на свежеприготовленном образце.

### 3. Обсуждение

Эффекты отрицательного теплового расширения  $\alpha(T)$  при низких температурах и сильного влияния магнитного поля на аномалию  $\alpha(T)$  наблюдались ранее в 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 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 и приводит к обратному переносу части электронов от анионной подрешетки к катионной. 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 в  $La_2CuO_4$  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, сформированную из таких состояний, называют

зоной Зана–Райса [11]. Иначе ее можно назвать зоной, возникающей из-за переноса заряда (charge transfer zone) [12,13]. В металлической фазе (при легировании) эти состояния находятся у поверхности Ферми. Именно носители заряда в таких состояниях оказывают основное влияние на кинетические и тепловые свойства соответствующих соединений.

В указанных выше системах, в том числе и в рутенатах наблюдалась сильная зависимость аномалии теплового расширения от магнитного поля. Причем влияние поля сказывается уже в относительно слабых магнитных полях  $H = 2–4$  Т. Например, для ВТСП-систем 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. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что в таких 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 указанные выше дополнительные электронные упорядочения ответственные состояния, находящиеся вблизи уровня Ферми в металлах или у потока валентной зоны в диэлектриках.

Как отмечалось выше, 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, как известно, 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  $CuO_2$ , и представляет собой волну зарядовой плотности (ВЗП). В анионной подрешетке оно 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 антиферромагнитное 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 в основном рассматривалось сверхструктурное электронное упорядочение 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-систем или волн спиновой плотности для рутенатов типа  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [8]. Появление свободных носителей уменьшает амплитуду „кислородной“ ВЗП вследствие экранирования. При этом уменьшается роль такой „кислородной“ ВЗП в сохранении устойчивости решетки кристалла. Конкретные модели анионного упорядочения рассмотрены в работах [14,15].

Как отмечалось выше, ВЗП вносит дополнительный стабилизирующий вклад в устойчивость решетки [16–18]. Амплитуда ВЗП уменьшается с ростом температур 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 (решетка типа NaCl) и тем более с координационным числом 8 (решетка типа CsCl). Однако такие „рыхлые“ решетки существуют благодаря тому, что в них имеются „ковалентные“ заряды на связях, которые играют роль дополнительных „атомов“, повышающих координационное число и тем самым обеспечивающих устойчивость этих решеток. При уменьшении зарядов на связях с ростом экранирования, например, в ряду алмаз, Si, Ge, серое олово снижается 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, 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 вследствие экранирования. Конечно, параллельно с этим механизмом в решетке существует хорошо известный механизм межатомного ангармонического взаимодействия. Он приводит к противоположному знаку влияния температуры на тепловое расширение по сравнению с 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, в том числе и в рутенатах, при низких температурах превалирует „зарядовый“ механизм теплового расширения, т.е. влияние ВЗП на устойчивость решетки существенно. При более высоких температурах становится определяющим обычный „атомный“ ангармонизм.

Приведенные выше утверждения удалось сформулировать лишь после экспериментальных исследований помимо купратов соединений  $\text{MgB}_2$  [5,10,19,20],  $\text{BaKBiO}$ ,  $\text{BaPbBiO}$  [14,21] и рутенатов (данные настоящей работы).

## Список литературы

- [1] H. You, U. Welp, Y. Fang. *Phys. Rev. B* **43**, 3660 (1991).
- [2] Z.J. Yang, M. Yewondwossen, D.W. Lawther, S.P. Ritcey, D.J.W. Geldart, R.A. Dunlap. *J. Supercond.* **8**, 223 (1995).
- [3] Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, А.П. Русаков. Письма в ЖЭТФ **71**, 550 (2000).
- [4] O. Friedt, M. Braden, G. André, P. Adelman, S. Nakatsuji, Y. Maeno. *Phys. Rev. B* **63**, 174432 (2001).
- [5] Н.В. Аншукова, Б.М. Булычев, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, И.Б. Крынецкий, А.А. Минаков, А.П. Русаков. ЖЭТФ **124**, 1, 80 (2003).
- [6] Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, И.Б. Крынецкий, А.П. Русаков, Д.А. Шулятев. ФТТ **46**, 1356 (2004).
- [7] D. Shuklyatev, A.A. Aksenov, S.G. Karabashev, Y.M. Mukovskiy. *J. Cryst. Growth* **198–199**, 511 (1999).
- [8] С.Г. Овчинников. УФН **173**, 27 (2003).
- [9] N.V. Anshukova, A.I. Golovashkin, Y.U. Bugoslavskii, L.I. Ivanova, A.P. Rusakov, I.B. Krinetskii. *J. Supercond.* **7**, 427 (1994).
- [10] R. Lortz, C. Meingast, D. Ernst, B. Renker, D.D. Lawrie, J.P. Franck. *JLTP* **131**, 5–6, 1101 (2003).
- [11] F.C. Zhang, T.M. Rice. *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1988).
- [12] H. Eskes, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1415 (1988).
- [13] A. Damascelli, Z. Hussain, Z.-X. Shen. *rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [14] А.И. Головашкин, А.П. Русаков. УФН **170**, 192 (2000).
- [15] Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, А.П. Русаков. ЖЭТФ **123**, 1188 (2003).
- [16] Е.Г. Максимов. Тр. ФИАН **86**, 101 (1975).
- [17] Проблема высокотемпературной сверхпроводимости / Под ред. В.Л. Гинзбурга, Д.А. Киржниц. Наука, М. (1977).
- [18] H. Wendel, R.M. Martin. *Phys. Rev. B* **19**, 10, 5251 (1979).
- [19] Н.В. Аншукова, Б.М. Булычев, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, И.Б. Крынецкий, А.П. Русаков. ФТТ **45**, 1, 8 (2003).
- [20] N.V. Anshukova, B.M. Bulichev, A.I. Golovashkin, L.I. Ivanova, I.B. Krinetskii, A.P. Rusakov. *Physica C* **377**, 190 (2002).
- [21] N.V. Anshukova, A.I. Golovashkin, L.I. Ivanova, I.B. Krinetskii, A.P. Rusakov. *Physica B* **284–288**, 1485 (2000).