

©1994

## ТЕПЛОЕМОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Г.Х.Панова, А.П.Жернов, А.А.Шиков, К.В.Гамаюнов

Исследована теплоемкость монокристаллического образца  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  в области температур 2–800 К без поля и в магнитном поле 8 Т, направленном параллельно оси  $C$ . Экспериментально определены коэффициент при линейном члене теплоемкости  $\gamma \simeq 9.0 \text{ мДж/моль} \cdot \text{К}^2$  и плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N(\epsilon_F)$ . Найден скачок теплоемкости  $\Delta C$ , соответствующий сверхпроводящему переходу, что свидетельствует об объемном характере сверхпроводимости;  $\Delta C/T_C \simeq 2.3 \text{ мДж/моль} \cdot \text{К}^3$ . Из экспериментальных данных по скачку теплоемкости  $\Delta C/T_C$ ,  $\gamma$  и  $T_C$  определены параметры спектра притягательного взаимодействия: константа электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  и характерная частота  $\omega_{1n}$ , составляющая всего  $\sim 250 \text{ К}$ , величина эффективной массы, энергия Ферми  $\epsilon_F$ , групповая скорость носителей  $V_F$ , параметр порядка  $\Delta(0)$  и длина когерентности  $\xi(0)$ .

Несмотря на значительное время, прошедшее со времени открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости в соединении  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , и целый ряд экспериментальных работ (см., например, [1–5]), количественное понимание характеристик электронной и фононной подсистем и особенностей возникновения сверхпроводящего состояния далеко от удовлетворительного. Причин несколько. Дело в том, что исследования проводились на поликристаллических образцах, приготовленных по различной методике и имеющих разное содержание сверхпроводящей фазы. В результате существует большой разброс в таких основополагающих величинах, как значение плотности электронных состояний на поверхности Ферми, эффективная масса ( $\text{мДж/моль} \cdot \text{К}^2$ ) носителей заряда, а также скачок теплоемкости при сверхпроводящем переходе.

Поскольку в поликристаллических соединениях  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  верхнее критическое поле  $H_{c2}(0) \approx 70 \div 80 \text{ Т}$ , то имеющиеся экспериментальные методики не позволяют провести измерения теплоемкости в таких полях для получения характеристик исследуемого образца в нормальном состоянии. В связи с этим во всех работах оценка постоянной Зоммерфельда  $\gamma$  (при  $T = 0$ ) проводилась из скачка теплоемкости при  $T_C$ , опираясь на соотношение теории БКШ, что некорректно. В отличие от поликристаллических образцов на монокристаллах из-за резкой анизотропии критических магнитных полей можно экспериментально определить значение фактора Зоммерфельда  $\gamma$  при измерениях в области низких температур без поля и в поле  $H_{c2}(0) \parallel C$ , что позволяет оценить основные параметры электронного спектра. Однако такие ис-

следования сверхпроводников  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  до настоящего времени в значительной мере сдерживались сложностью получения достаточно крупных и сверхпроводящих монокристаллов.

В настоящей работе впервые проведены измерения теплоемкости (2–800 К) монокристаллического образца  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  в магнитном поле 8 Т, параллельном оси  $C$ , что дало возможность существенно снизить  $T_C$  и оценить значение параметра Зоммерфельда при  $T \rightarrow 0$  К. Из экспериментальных данных по  $\gamma$  и скачку  $\Delta C/T_C$  оценены параметры электронного спектра: энергия Ферми, эффективная масса, групповая скорость, фермиевский импульс, а также определены параметры спектра притягательного межэлектронного взаимодействия.

## 1. Подготовка образца и его характеристика

Исследуемый монокристалл  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  размером  $1 \times 8 \times 2$  мм был получен методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве  $\text{CuO}$ . Использовался платиновый тигель объемом  $10 \text{ см}^3$ . Исходными реагентами служили оксиды и карбонаты квалификации ОСЧ. После выделения из флюса кристалл отжигался в атмосфере кислорода по 10 ч при температуре 900 и  $550^\circ \text{C}$ . Состав образца контролировался путем проведения измерений на рентгеновском микроанализаторе. Элементный состав для исследованного образца следующий:  $\text{La}_{1.933}\text{Sr}_{0.109}\text{Cu}_{0.991}\text{O}_4$ .

Степень кристаллического совершенства контролировалась определением кривых качания на нейтронном и  $\gamma$ -дифрактометрах. Согласно интегральным дифракционным данным, исследуемый образец можно рассматривать как монокристаллический.

Температура сверхпроводящего перехода  $T_C$  определялась резистивным способом по его середине,  $T_C = 26$  К, при ширине перехода  $\Delta T_C \sim 6$  К. Исследование сверхпроводящего скачка калориметрическим методом непрерывного нагрева при скорости нагрева  $250 \text{ мК/с}$  подтвердило объемный характер сверхпроводимости, а также параметры сверхпроводящего перехода, определенные резистивным методом.

Малая величина первого критического поля и сильный пиннинг затрудняют определение доли сверхпроводящей фазы в образце методом измерения отношения величины эффекта Мейсснера к величине эффекта экранировки магнитного поля. Величина этого отношения, измеренная с помощью вибрационного магнитометра в магнитном поле 2.6 Ое, составила 60–70%, в то время как Мейсснер-эффект из кривых ( $ZFC$ ) и ( $FC$ ) составил всего 10% эффекта экранировки. Таким образом, имея оценку «снизу», можно утверждать, что объем сверхпроводящей фазы составляет не менее 60%.

## 2. Результаты измерений

Основные экспериментальные результаты по исследованию теплоемкости монокристаллического образца  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  в широкой области температур (2–800 К) и в поле 8 Т представлены на рис. 1–5 и в табл. 1, 2.

На рис. 1 приведена температурная зависимость электросопротивления  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  в области сверхпроводящего перехода в полях

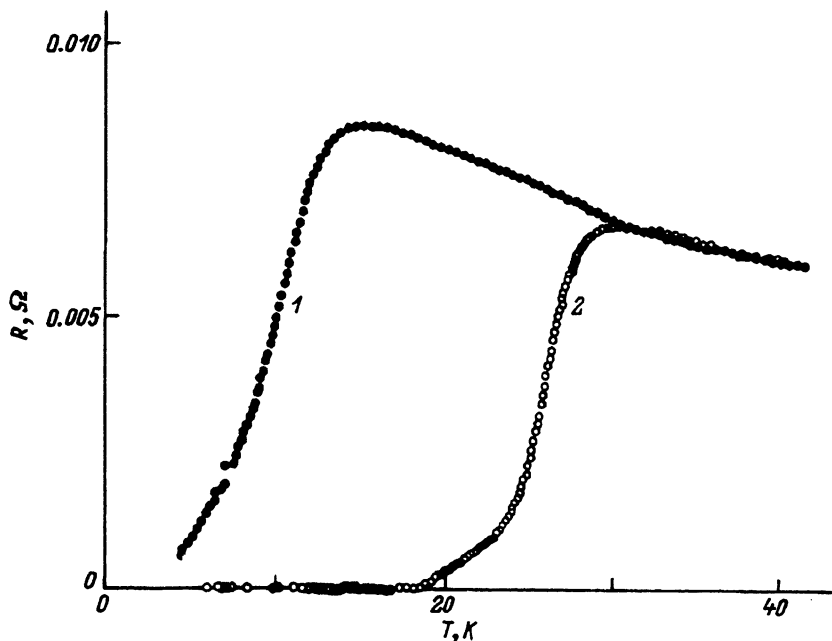


Рис. 1. Сверхпроводящий переход  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  по сопротивлению без поля (1) и в поле 8 Т (2).

$H = 0$  и 8 Т. Видно, что значение  $T_C$  изменяется от 26 до 10 К в поле 8 Т (оценка по середине перехода).

Экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости монокристалла  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  в области 2–9 К без магнитного поля и в поле 8 Т приведены на рис. 2.

При низких температурах данные по теплоемкости хорошо описываются зависимостью  $C = \gamma^*T + \beta T^3$ , справедливой для нормальных металлов. В исследуемом образце в отсутствие поля значение коэф-

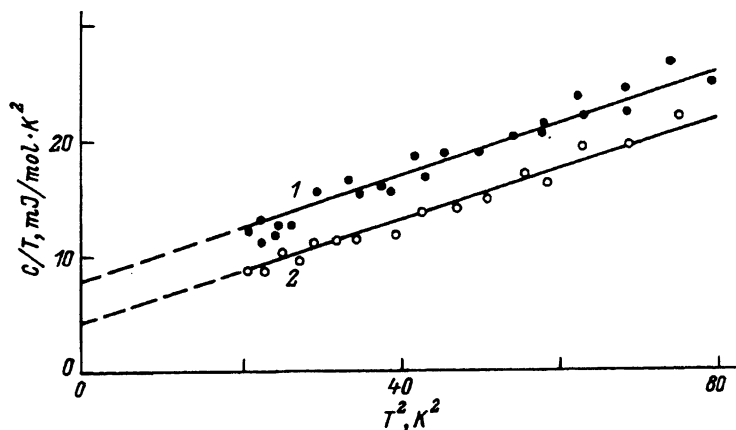


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  в области низких температур в координатах  $C/T$  от  $T^2$  без поля (1) и в поле 8 Т (2).

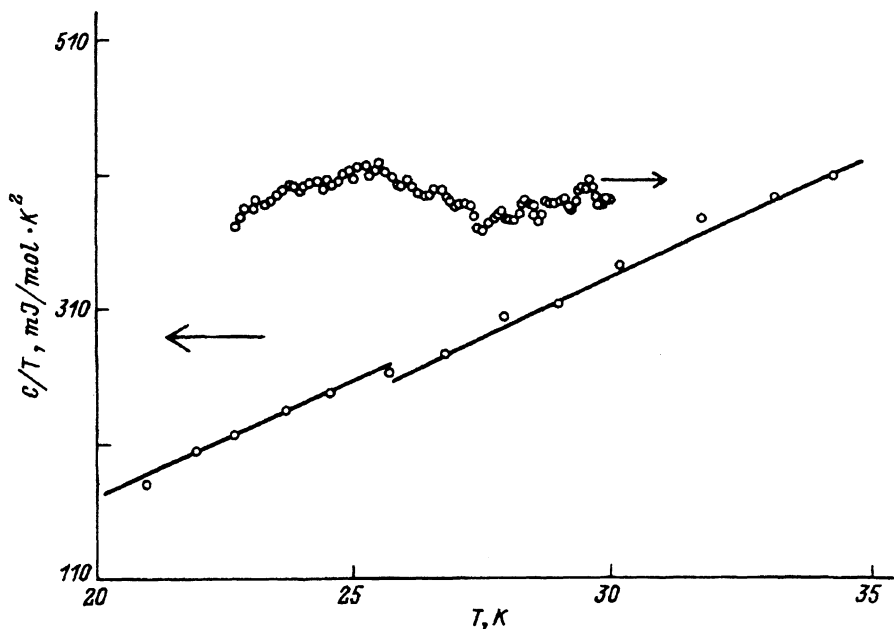


Рис. 3. Теплоемкость монокристалла  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  вблизи сверхпроводящего перехода в координатах  $C/T$  от  $T$ .

фициента при линейном члене теплоемкости  $\gamma^* = 3.9 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ . В магнитном поле 8 Т образец переходит в смешанное состояние, при этом  $\gamma^* = 7.1 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ . Отсюда получаем значение производной  $\partial\gamma^*/\partial H \simeq 0.4 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{T}$ .

По скачкам теплоемкости, соответствующим сверхпроводящему переходу без поля и в поле 8 Т, были проведены оценки нижнего предела верхнего критического поля. Мы нашли, что  $H_{c2}(0) \simeq 14 \text{ Т}$ .

Как известно, в сверхпроводниках второго рода в смешанном состоянии параметр Зоммерфельда  $\gamma$  может быть оценен на основе данных по полевой зависимости  $\gamma^*$  и предельного значения  $H_{c2}(0)$

$$\gamma = H_{c2}(0) \frac{\partial\gamma^*}{\partial H}. \quad (1)$$

Используя экспериментальные значения  $H_{c2}(0)$  и  $\partial\gamma^*/\partial H$ , получаем  $\gamma = 5.6 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ .

Теплоемкость исследуемого образца в окрестности сверхпроводящего перехода представлена на рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости, полученные методом непрерывного нагрева и импульсным методом, подтверждают наличие скачка в теплоемкости в области 28 К. Из анализа зависимости  $C/T$  от  $T$  вблизи  $T_C$  был определен скачок  $\Delta C/T_C = 13 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ , свидетельствующий об объемном характере сверхпроводимости. При этом характерный для сверхпроводимости параметр  $\Delta C/\gamma T_C \simeq 2.3$ .

Отметим, что параметр  $\Delta C/\gamma T_C$  превышает значение 1.43, даваемое теорией БКШ. Однако отклонение от теории БКШ не слишком велико,

так что можно считать (если основываться на фоновной модели), что соединение  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  относится не к сверхпроводникам со слабой связью, а к системам с промежуточной связью, когда константа связи  $\lambda \approx 1$ . Поэтому при определении по  $\gamma$  плотности электронных состояний необходимо учесть ее перенормировку из-за электрон-фононного взаимодействия.

Следует отметить, что экспериментально получаемые значения  $\gamma$  и величины скачка  $\Delta C$  составляют лишь часть исследуемых величин, поскольку содержание сверхпроводящей фазы, по нашим оценкам, составляет  $\approx 60\%$ . Учитывая это обстоятельство, можно утверждать, что в идеальном образце со 100%-ным содержанием сверхпроводящей фазы параметр при низких температурах  $\gamma = 9.0 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ , и соответственно возрастает величина скачка теплоемкости  $\Delta C$  при  $T_C$ .

Что касается характеристик фононного спектра, то ситуация следующая. Из анализа данных (рис. 2) следует, что фононная теплоемкость в области низких температур меняется по кубическому закону и практически одинакова без поля и в поле 8 Т. Соответствующее значение дебаевской температуры составляет  $\approx 387 \text{ K}$ .

На рис. 4 представлена температурная зависимость фононной части теплоемкости в области температур 2–50 К, подтверждающая наличие особенности в энергетической плотности фононных состояний в области низких энергий ( $\omega \sim 12 \text{ meV}$ ). Соответствующий пик в плотности состояний ранее был выявлен в нейтронных экспериментах [6].

Результаты измерений теплоемкости в области температур 100–800 К при постоянном давлении представлены на рис. 5 в координатах  $(C_p - 3R)/T$  от  $T^{-3}$ . Прямая линия в указанных координатах соответствует следующей зависимости теплоемкости:

$$C_p = 3R \left( 1 - \frac{\tilde{\Theta}^2}{20T^2} \right) + (A + \tilde{\gamma})T, \quad (2)$$

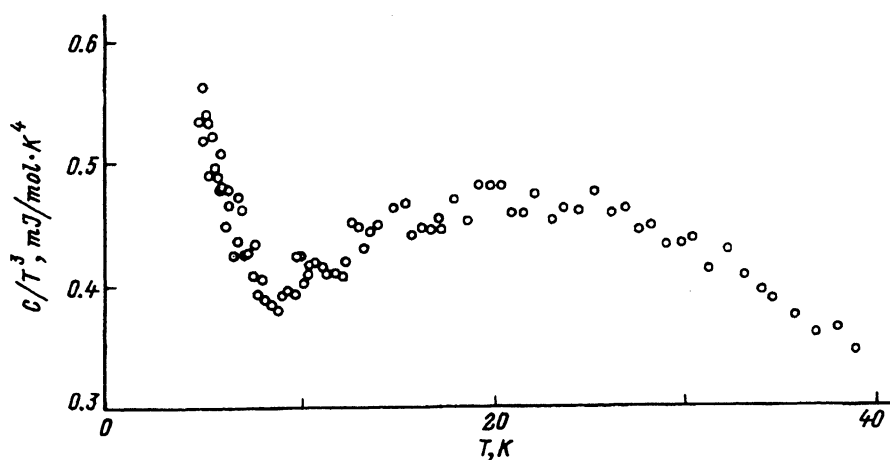


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  в координатах  $C/T^3$  от  $T$ .

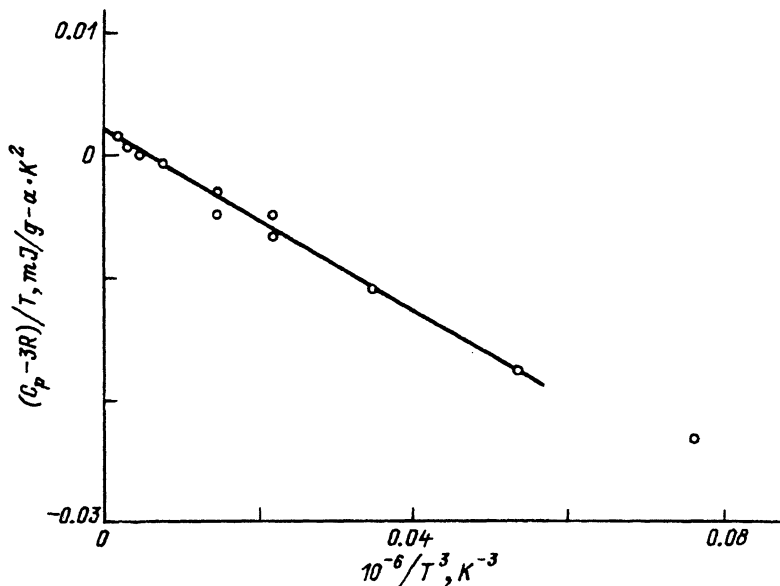


Рис. 5. Теплоемкость монокристалла  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  в области температур 100–800 К.

где  $C_p$  — теплоемкость при постоянном давлении, отнесенная к грамм-атому;  $R$  — газовая постоянная;  $\Theta$  — предельное значение температуры Дебая при высоких температурах, пропорциональное среднему квадрату частот  $\langle \omega^2 \rangle$ ;  $A$  — коэффициент при линейном по температуре члене, обусловленный ангармоническими эффектами и тепловым расширением решетки;  $\tilde{\gamma}$  — высокотемпературное значение коэффициента Зоммерфельда. В результате графоаналитического анализа были получены следующие величины:  $\Theta = 580 \text{ K}$ ,  $(A + \tilde{\gamma}) = 23 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ . Используя  $\tilde{\gamma} = \gamma/(1 + \lambda) = 3.6 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ , находим  $A \simeq 19 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ , что свидетельствует о большой величине решеточного ангармонизма.

Полученные экспериментальные данные были использованы ниже для оценок основных параметров электронного и фононного спектра и электрон-фононного взаимодействия.

### 3. Основные параметры электронного спектра в фермижидкостном приближении

В случае высокотемпературных сверхпроводников долгое время возможность использования фермижидкостного подхода ставилась под сомнение. В настоящий момент наличие элементов фермиевской поверхности у этих систем выявлено тремя методами: де Гааза-ван Альфена по осцилляциям электронных характеристик в магнитных полях, по данным об угловой корреляции излучения, вызванного электрон-позитронной аннигиляцией, а также по фотоэмиссионным спектрам. Результаты, полученные в рамках трех подходов, согласуются между собой и с теоретическими расчетами, выполненными на основе однопериодической зонной теории с использованием метода функционала плотности (см., например, [7–9]).

Таким образом, можно утверждать, что фермижидкостный подход для электронных состояний в новых сверхпроводниках подтверждается экспериментами и теоретическими расчетами. Отметим еще, что одной из отличительных черт купратов является слоистость структуры и сильная анизотропия (расстояние между слоями  $\delta \gg d_a, d_b$ , где  $d$  — межatomное расстояние в слое  $\text{CuO}_2$ ). Этот факт должен явно учитываться при анализе результатов.

Обычно для купратов полагают, что при рассмотрении поверхности Ферми следует достаточно точно учесть межэлектронное взаимодействие в слоях, а влиянием электронных переходов между слоями можно пренебречь. В такой ситуации поверхность имеет цилиндрический вид и не зависит от  $z$ -компоненты импульса электрона. Принимая во внимание сказанное, можно, опираясь на совокупность трех экспериментальных величин, рассчитать основные характеристики носителей. В качестве таких параметров возьмем калориметрически определяемый фактор Зоммерфельда  $\gamma$  и трехмерную плотность носителей  $n$ , восстановленную из холловского сопротивления. Кроме того, нам понадобится  $\delta$ -расстояние между проводящими слоями. Через названные величины непосредственно выражаются эффективная масса  $m^*$  и энергия Ферми  $\epsilon_F$ . В обсуждаемом квазидвумерном случае имеем (см., например, обзор [10])

$$m_*^{2D} = \frac{3\hbar^2}{\pi k_B^2} \delta \gamma, \quad (3)$$

$$\epsilon_F = \frac{\pi n_{2D} \hbar^2}{m_*^{2D}} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3\gamma} n_{3D}. \quad (4)$$

Здесь принято, что  $n_{3D} = \delta \hbar_{2D}$ .

Положим еще сечение поверхности Ферми не слишком отличающимся от сферической формы. Тогда можно определить фермиевский импульс и групповую скорость

$$k_F = \frac{p_F}{\hbar} = \frac{(2m_* \epsilon_F)^{1/2}}{\hbar} = (2\pi n_{3D} \delta)^{1/2}, \quad (5)$$

$$V_F^{2D} = \frac{p_F}{m_*^{2D}} = (2\pi \hbar^2 n_{3D} \delta)^{1/2} m_*. \quad (6)$$

Обратим внимание на то, что, согласно экспериментам,  $\Theta_D \simeq 387$  К и  $\epsilon_F \simeq 1000$  К. Для систем с такими параметрами под вопросом оказывается применимость для описания электрон-ионной системы адиабатического приближения. Поскольку основной параметр  $(m_*/M)^{1/4}$ , где  $M$  — масса иона, все еще мал, мы полагаем возможным использовать стандартный подход.

Для анализа характеристик электронного спектра  $m_*$ ,  $\epsilon_F^{2D}$  и  $n^{2D}$  в [11] предложен другой набор экспериментальных данных. Он включает в себя эффективную магнитную длину проникновения (определенную методом мюонной спиновой релаксации) и скачок теплоемкости, а также  $\delta$ . При этом, зная скачок по теории БКШ, находят  $\gamma$ . Заметим, что скачок всегда оценивается с той или иной степенью погрешности. Использование для определения  $\gamma$  непосредственно теории БКШ дополнительно огрубляет результат. Полученные нами значения  $\gamma$  для

Данные, полученные из эксперимента

Свойство	La <sub>1.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CuO <sub>4</sub> (монокристалл)	La <sub>1.85</sub> Sr <sub>0.15</sub> CuO <sub>4</sub> (поликристалл)
$T_C$ , К	26	36 [1] 37 [3]
$\partial\gamma/\partial H$ , мДж/мол · К <sup>2</sup> · Т	0.4	0.109 [2] 0.112 [3]
$\gamma(0)$ , мДж/мол · К <sup>2</sup>	9.0	9 [1,4] 8.6 [2] 7 [3]
$\Delta C/T_C$ , мДж/мол · К <sup>2</sup>	13	14 [1] 13 [4] 9 [2] 7 [3]
$\Theta_D$ , К	387	401 [1] 430 [2] 378 [4] 370 [3]

La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub> приведены в табл. 1. Там же находятся величины для  $n_{3D}$  и  $\delta$ . Для сравнения приведены данные для La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>.

С использованием табличных данных по формулам (1)–(4) мы определили характеристики носителей (табл. 2). Из рассмотрения наших результатов для соединения La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub> следует, что эффективная масса за счет сильного межэлектронного и электрон-фононного взаимодействия оказалась относительно большой. В то же время из-за низкой плотности и большой массы две другие характеристики  $\epsilon_F$  и  $V_F$  на два порядка меньше, чем в случае нормальных сверхпроводников.

Электронный импульс  $k_F$  определяется электронной плотностью и не зависит от  $m_*$ . Он меньше, чем в стандартных системах. Однако

Таблица 2

Расчетные параметры

Свойство	La <sub>1.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CuO <sub>4</sub> (монокристалл)	La <sub>1.85</sub> Sr <sub>0.15</sub> CuO <sub>4</sub> (поликристалл)
$T_C$	26	36
$m^*/m_e$	5.4	5
$\epsilon_F$ , eV	0.046	0.1
$V_F$ , см/с	$6.5 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^6$
$K_F$ , см <sup>-1</sup>	$2.3 \cdot 10^7$	$3.5 \cdot 10^7$
$\xi_0$ , А	12	20
$H_{c2}(0)$ , Т	14( $H \parallel C$ )	90



различие не столь большое, как для энергии и скорости. Это обстоятельство важно, поскольку величина  $k_F$  определяет часть электронных состояний, претерпевающих фазовый переход.

Сопоставим значения полученных нами параметров с аналогичными величинами для  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ . Оказалось, что эффективные массы близки. Что касается фермиевской энергии, то она приблизительно в два раза меньше. Этот вывод согласуется с результатами, полученными методом мюонной спиновой релаксации [11].

#### 4. Определение параметров спектра притягательного взаимодействия

По-прежнему актуальным остается изучение высокотемпературной сверхпроводимости с позиций фононного механизма [12,13]. В этой связи подчеркнем, что целый ряд экспериментов, включая данные по эффекту де Гааза-ван Альфена, подтверждает наличие в новых сверхпроводниках фермиевской поверхности. Выполненные туннельные измерения показали, что особенности восстановленных спектров электрон-фононного взаимодействия  $S_E(\omega)$  близки к особенностям фононных спектров, которые ранее были получены методом неупругого рассеяния нейтронов [14-16]. Кроме того, с использованием экспериментальных спектров  $S_E(\omega)$  с разумной точностью описываются значения  $T_C$ . Исследование системы  $\text{La-Sr-CuO}$  методом туннельной и микроконтактной спектроскопии позволило определить параметр  $2\Delta/T_C$  и константу связи  $\lambda \simeq 1.5$  (для материала 123  $\lambda \simeq 2 \div 2.5$ ). Иными словами, новые сверхпроводники, по-видимому, не относятся к числу гипотетических систем с предельно сильной связью [17,18].

Принимая во внимание сказанное, рассчитаем в рамках фононной модели для монокристаллического образца  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  основные параметры спектра притягательного взаимодействия, а именно константу  $\lambda$  и характерную логарифмическую частоту  $\omega_{\ln}$  (отвечающую спектру  $S_E(\omega)$ ) с использованием экспериментальных данных по скачку  $\Delta C/T_C$ ,  $\gamma$  и  $T_C$ .

Согласно теории, зависимость  $\Delta C/\gamma T_C$  от  $T_C/\omega_{\ln}$  в случае промежуточной связи и стандартного притягательного спектра описывается формулой вида

$$\frac{\Delta C(T \leq T_C)}{\gamma T_C} = \frac{3}{2\pi^2} a_c^2 \left( 1 + \alpha_1 \left( \frac{T_C}{\omega_{\ln}} \right)^2 \ln \frac{1.13\omega_{\ln}}{\beta_1 T_C} \right) - 3.77 \left( 1 + \alpha_2 \left( \frac{T_C}{\omega_{\ln}} \right)^2 \ln \frac{1.13\omega_{\ln}}{\beta_1 T_C} \right) t, \quad (7)$$

где  $a_c = \pi(8/7\xi(3))^{1/2}$ ,  $t = 1 - T/T_C$ . Фигурирующие здесь константы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  равны 53, 117 [19,20] и  $3a_c^2$ , 122 [21]. Зная левую часть (7), непосредственно находим  $T_C/\omega_{\ln}$ .

Подставим в левую часть (7) данные для  $\Delta C$ ,  $\gamma$  и  $T_C$ . Для случая, когда содержание стронция  $x = 0.1$ , оказывается, что  $T_C/\omega_{\ln} \simeq 0.1$  и

$\omega_{1n} \approx 250$  К. При оптимальном составе  $x = 0.15$  существующие данные по теплоемкости не позволяют оценить  $\omega_{1n}$ .

Прокомментируем значение частоты  $\omega_{1n}$ . Согласно микроскопическим расчетам, для системы 2–1–4 при учете взаимодействия электронов с атомами кислорода и меди из проводящих слоев  $\text{CuO}_2$  (в подобных вычислениях в той или иной форме учитываются результаты нейтронных экспериментов)  $\omega_{1n} \approx 400$  К. В случае  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  последнее означает, что за спаривание электронов ответственно взаимодействие их преимущественно с атомами кислорода. Однако наши результаты по  $\omega_{1n}$  для системы с  $x = 0.1$  не укладываются, строго говоря, в сложившуюся схему.

Определим константу  $\lambda$ . В рассматриваемом случае  $T_C$ ,  $\lambda$  и  $\omega_{1n}$  связаны простым соотношением [22]. При этом значение  $\lambda$  непосредственно выражается через отношения  $T_C/\omega_{1n}$ . Имеем

$$\lambda \approx \frac{7.45T_C}{\omega_{1n}} + 0.48, \quad (8)$$

откуда при содержании стронция  $x = 0.1$  находим  $\lambda_{0.1} = 1.32$ , а при  $x = 0.15$ , если считать  $\omega_{1n} \approx 400$  К, получаем  $\lambda_{0.15} < \lambda_{0.1}$ .

Аналогичный результат получается и при использовании более точных формул. Таким образом, значение константы  $\lambda$  для двух составов близкие, но  $\lambda_{0.1} > \lambda_{0.15}$ .

Обратим внимание на то, что полученные значения  $\lambda$  сравнительно невелики. Они не позволяют описать за счет электрон-фононного взаимодействия значительное превышение эффективной электронной массы над массой свободного электрона. Для объяснения такого различия нужно привлекать модели, связанные с сильным межэлектронным взаимодействием.

Зная параметр  $\lambda$ , непосредственно можно определить зонную плотность электронных состояний на уровне Ферми. Поскольку

$$\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 k_B N(\epsilon_F)(1 + \lambda), \quad (9)$$

находим  $\gamma_{\text{зон}} = \gamma/(1 + \lambda) = 4.1$  мДж/моль·К<sup>2</sup>, что соответствует плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(\epsilon_F) = 0.87$  ст./эВ·сп·ат.

Относительно неожиданных результатов для  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  по скачку  $\Delta C/\gamma T_C$  и отчасти  $\omega_{1n}$  можно высказать ряд соображений. Отметим здесь, что в литературе активно обсуждается для системы 2–1–4 проблема, связанная с возможными особенностями электронного спектра. Отмечается, что уровень Ферми лежит вблизи особых точек спектра. При этом при легировании атомами Sr(Ba), по-видимому, происходит электронный топологический переход. Для нас важно, что если плотность  $N(\epsilon_F)$  имеет тонкую структуру с энергетическим масштабом  $\Gamma = 0.01$  эВ (из-за двумерных мотивов), то такая структура спектра инициирует дополнительное отклонение величины скачка  $\Delta C/\gamma T_C$ , фигурирующего в теории БКШ, от значения 1.43. Подобное отклонение

связано с электронной плотностью формулой вида [23]

$$\frac{\Delta C}{\gamma T_C} = 1 - \frac{\left[ \int_{-\infty}^{\infty} dz N(z) \operatorname{ch}^{-2}(z') \right]^2}{T_C \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{N(z)}{z} \left[ \frac{\partial \operatorname{th}(z')}{\partial z} \right] \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dz z^2 N(z) \operatorname{ch}^{-2} z' \right]}, \quad (10)$$

где  $z' = \frac{z}{T_C}$ .

По оценкам, при  $T_C/\Gamma \leq 1$  возникающая поправка к скачку в приведенных единицах составляет  $\simeq 0.1 \div 0.5$ . Следовательно, экспериментальная величина скачка при содержании стронция  $x = 0.1$  все еще превышает соответствующую теоретическую величину  $\Delta C$ .

Определим еще значение параметра порядка  $\Delta_0$  и длину когерентности  $\xi$ . Для сверхпроводников с промежуточной связью  $\lambda \leq 1.5$  величина  $\Delta_0$  связана с  $T_C$  соотношением вида

$$\frac{2\Delta_0}{T_C} = 3.53 f \left( \frac{T_C}{\omega_{\ln}} \right). \quad (11)$$

Обычно фактор  $f$ , описывающий отклонения от теории БКШ, представляют в форме

$$f = 1 + \bar{\alpha} \left( \frac{T_C}{\omega_{\ln}} \right)^2 \ln \frac{1.13\omega_{\ln}}{\beta T_C}. \quad (12)$$

В [24] найдено было, что  $\bar{\alpha} = 5.3$ ,  $\bar{\beta} = 1$ . Однако авторы пионерской работы не учли последовательно частотную зависимость электронной гриновской функции  $z(\omega)$ . Поэтому в [25] коэффициенты  $\bar{\alpha}$  и  $\bar{\beta}$  определялись заново подгонкой под большое число экспериментов. Оказалось, что  $\bar{\alpha} = 12.3$ ,  $\bar{\beta} = 2$ . Отметим еще работу [26], где выполнен аналитический расчет с рассмотрением зависимости  $z$  от  $\omega$  и получено  $\bar{\alpha} = n^2$ ,  $\bar{\beta} = e$ .

Используя экспериментальные значения  $T_C$ ,  $\omega_{\ln}$  и результаты [25, 26], мы нашли, что для соединения  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  фактор  $\Delta_0$  равен 55 К. Обратим внимание на то, что отношение  $\Delta_0/\epsilon_F$  характеризует число электронных состояний вблизи поверхности Ферми, существующих как куперовские пары. Для стандартных сверхпроводников оно составляет  $10^{-4} - 10^{-5}$ , в то время как для 2-1-4 мы получаем  $\Delta_0/\epsilon_F \simeq 10^{-1}$ . Такая необычно большая величина  $\Delta_0/\epsilon_F$  указывает на возможную существенную роль критических флуктуаций, а также на структурную неустойчивость атомной решетки.

Что касается длины когерентности, то

$$\xi \approx \frac{0.18 \hbar V_F}{k_B T_C} \approx \frac{\hbar V_F}{\pi k_B \Delta_0}. \quad (13)$$

Подставляя найденные при  $x = 0.1$  значения величин  $V_F$ ,  $T_C(\Delta_0)$ , имеем  $\xi = 12 \text{ \AA}$ . Очевидным образом малые значения  $\xi$  обусловлены

низкой фермиевской скоростью и относительно высоким  $T_C$ . Подобная малая величина  $\xi$  является специфической характеристикой новых сверхпроводников. Поскольку  $\xi$  может быть значительно меньше, чем характерная длина пробега электронов, то этот факт создает дополнительные благоприятные условия для наблюдения анизотропных свойств.

## 5. О возможной роли ангармонических мод

Анализ экспериментальных данных по теплоемкости приводит нас к необходимости обсуждения роли структурной неустойчивости и структурных переходов, имеющих место в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x(\text{Ba})\text{CuO}_4$ . Таким переходам сопутствует появление ангармонических колебательных мод. Отметим, что идея о взаимосвязи высоких  $T_C$  и мягких ангармонических мод высказывалась еще Тестарди применительно к A-15. Он же указал на возможную связь между ангармонизмом и особенностями в плотности электронных состояний (см., например, [27]).

Конкретно ситуация следующая. В случае соединений 2-1-4 для ангармонических атомов апексного кислорода обсуждаются две модели. В первой из них анализируется роль сопровождающих структурные переходы ангармонических мод ротационного типа. Такая серия работ была начата дубненской группой Плакиды. Во втором подходе используются данные работ по неупругому рассеянию нейтронов, которые указывают на большую величину среднего квадрата атомных смещений атомов кислорода O(2). При этом описывают подобные смещения как движение в двухъямном потенциале с характерной частотой 100–200 К (см., например, [28,29]).

Предполагают, что в соединениях 2-1-4 с нестабильной кристаллической решеткой при  $0.1 < x < 0.15$  помимо взаимодействия электронов с атомами из слоев  $\text{CuO}_2$  (жестких конфигураций) конечным (отличным от нуля) является и взаимодействие с атомами из мягких конфигураций — апексными атомами кислорода (в октаэдре  $\text{CuO}_6$ ). Оно описывается параметром  $\lambda_a$ . Для соединений со стабильной решеткой при  $x = 0.15$  соответствующий параметр должен быть близок к нулю в согласии с зонными расчетами (см., например, [30]).

Принимая во внимание сказанное, подчеркнем, что наши данные, с одной стороны, явно не указывают на заметное смягчение спектра в соединениях со стронцием при  $x = 0.1$ . Действительно, как следует из низкотемпературных измерений, дебаевская температура  $\Theta_D(x = 0.1) = 387 \text{ К}$  против  $\Theta_D(x = 0.15) = 400 \text{ К}$ . С другой стороны, согласно высокотемпературным измерениям, параметр  $A$ , характеризующий решеточный ангармонизм, оказался весьма большим по величине. Поэтому мы не можем исключить возможность проявления в сверхпроводимости ангармонических мод, например, связанных со структурным переходом. При этом из-за малого статистического веса ангармонические моды слабо влияют на плотность состояний. Вместе с тем из-за большой амплитуды колебаний они могут существенно влиять на величину  $\lambda$  и характерную частоту  $\omega_{\text{fn}}$ . Для нас важно, что при  $x = 0.1$  с наличием таких мягких мод и конечном  $\lambda_a$  можно связать обнаруженную большую величину скачка  $\Delta C/\gamma T_C$ , а именно за счет падения эффективной частоты  $\omega_{\text{fn}}$  параметр  $T_C/\omega_{\text{fn}}$  существенным образом увеличивается. Согласно теории, как раз в этой ситуации и

должен возрастать скачок. При этом для объяснения экспериментов достаточно считать  $\lambda_a/\lambda \leq 1/2$ , что не противоречит предположениям, которые делаются при описании аномально большого изотопического эффекта [29].

На основании полученных экспериментальных данных по температурной зависимости теплоемкости на монокристаллическом образце  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  проведены оценки основных нормальных и сверхпроводящих параметров, важных для понимания физики высокотемпературных сверхпроводников, и сделаны следующие выводы.

1. Из измерений теплоемкости монокристаллического образца  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  без поля и в поле  $H \parallel C$  оценена производная  $\partial\gamma/\partial H$ , позволившая определить  $\gamma$  из низкотемпературных измерений и соответственно зонную плотность состояний на уровне Ферми  $N(\epsilon_F)$ . Наблюден скачок теплоемкости при  $T_C$  и найдена его величина.

2. Рассчитаны основные характеристики электронного спектра, исходя из фермижидкостного подхода для слоистых сверхпроводников и опираясь на совокупность экспериментальных данных по  $\gamma$ , плотности носителей и расстояния между слоями  $\delta$ .

3. Эффективная масса за счет сильного межэлектронного и электрон-фононного взаимодействия оказалась большой,  $m_e \simeq 5.4$ , т.е. носители «тяжелые». В то же время из-за низкой плотности и большой массы две другие характеристики, а именно энергия Ферми  $\epsilon_F$  и скорость  $V_F$  на два порядка меньше, чем в случае нормальных сверхпроводников.

4. Найдено, что отношение параметра порядка и энергии Ферми  $\Delta_0/\epsilon_F \simeq 0.1$ , что свидетельствует, в частности, о сильной структурной неустойчивости. Длина когерентности  $\xi = 12 \text{ \AA}$ , т.е. имеет значение, типичное для новых слоистых сверхпроводников.

5. Из экспериментальных данных по скачку теплоемкости  $\Delta C/T_C$ ,  $\gamma$  и  $T_C$  определены параметры спектра притягательного взаимодействия: константа электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  и характерная частота  $\omega_n$ . Эта частота составляет всего  $\sim 200 \text{ K}$  и меньше эффективной частоты для оптимального состава  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ , где  $\omega_n \simeq 400 \text{ K}$ .

6. Экспериментально установлено значение величины  $\Delta C/\gamma T_C \simeq 2.3 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ , которое больше, чем соответствующее значение, даваемое теорией БКШ. Экспериментальное значение скачка нельзя целиком объяснить, предполагая, что уровень Ферми лежит вблизи особых точек электронного спектра. Малое значение  $\omega_n$  и существенное смягчение спектра притягательного взаимодействия можно трактовать как результат проявления взаимодействия электронов с мягкими ангармоническими модами. Такое предположение уже делалось в работах [29], в которых обсуждалась проблема аномально большого изотопического эффекта в  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ .

В заключение авторы выражают благодарность Н.А. Черноплекову и М.Н. Хлопкину за полезные и плодотворные обсуждения и Ю.Н. Бугославскому за измерения количества сверхпроводящей фазы в образце с помощью вибрационного магнитометра.

Работа поддержана Научным советом по проблеме ВТСП и выполняется в рамках проекта № 90209 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

## Список литературы

- [1] Junod A. et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. Sup. 26-3. P. 1119-1120.
- [2] Phillips N.E. et al. // *Physica B.* 1987. V. 148. P. 360-362.
- [3] Гощицкий Б.Н. и др. // *ФММ.* 1978. Т. 64. № 1. С. 188.
- [4] Wada N. et al. // *Physica C.* 1989. V. 157. P. 453; *Physica B.* 1990. V. 165-166. P. 1341-1342.
- [5] Kitazawa K. et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. P. L751.
- [6] Землянов М.Г. и др. // *СФХТ.* 1991. Т. 4. № 5. С. 961-965.
- [7] Pickett W.E., Krakauer H., Cohen R.E., Singh D.J. // *Science.* 1992. V. 255. P. 46-53.
- [8] Monien H., Zawadowski A. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 63. P. 911-914.
- [9] Millis A.J., Monien H., Pines S. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. P. 167-178; Kohno H., Yamada K. // *Progr. Theor. Phys.* 1991. V. 85. P. 13-25.
- [10] Kresin V., Wolf S. // *Phys. Rev.* 1990. V. 41. P. 4278-4285.
- [11] Harshman D.R., Mills A.P. // *Phys. Rev.* 1992. V. 45. P. 10684-10711.
- [12] Andersen O.K., Liechtenstein A.I., Rodrigues O., Mazin I.I., Jepsen O., Antonov V.P., Gunnarsson O., Gopalan S. // *Physica C.* 1991. V. 185-189. P. 147-155.
- [13] Максимов Е.Г., Гинзбург В.Л. // *СФХТ.* 1992. Т. 5. № 9. С. 1543-1696.
- [14] Huang Q., Zasadzinski J.F., Tvalshavala L., Grey K.E., Hinks D.G., Perg J.T., Green R.L. // *Nature (London).* 1991. V. 317. N 2. P. 369-372.
- [15] Самуэли П., Веденеев С.И., Мешков С.И., Элиашберг Г.М., Янсен А.Х., Уадер П. // *ФТТ.* 1992. Т. 18. № 6. С. 601-606.
- [16] Екино Т. // *ФНТ.* 1992. Т. 18. № 6. С. 574-576.
- [17] Янсон И.К. // *ФНТ.* 1991. Т. 17. № 3. С. 275-277.
- [18] Redyash M.V., Petrov D.K., Ponomarev Ya.G., Rahimov H.T. // *Proc. Conf. «Point Contact Spectrum-91».* Kharkov, 1991.
- [19] Marsiglio F., Carbotte J.P. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. P. 6141-6149; Akis R., Garbotte J.P. // *Physica C.* 1989. V. 157. P. 395-407.
- [20] Carbotte J.P. // *Rev. Mod. Phys.* 1990. V. 62. P. 1027-1039.
- [21] Жернов А.П., Чулкин Е.П. // *СФХТ.* 1993. Т. 6. № 1. С. 1-23.
- [22] Жернов А.П., Чулкин Е.П. // *СФХТ.* 1993. Т. 5. № 7. С. 1201-1206.
- [23] Александров А.С., Архипов В.Е., Гощицкий Б.Н., Елесин В.Ф. Влияние облучения на свойства сверхпроводников. М.: Энергоатомиздат, 1989. 222 с.
- [24] Гейликман Б.Т., Кресин В.З. // *ФТТ.* 1965. Т. 7. № 10. С. 3294-3302.
- [25] Mitrovic D., Zarate H.G., Carbotte J.P. // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. N 1. P. 184-192.
- [26] Жернов А.П., Чулкин Е.П. // *СФХТ.* 1992. Т. 5. № 2. С. 236-259.
- [27] Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. М.: Наука, 1977. 383 с.
- [28] Plakida N.M. // *Physica Scripta.* 1989. V. 29. N 1. P. 72. Plakida N.M. et al. // *Europhys. Lett.* 1987. V. 4. P. 1309-1312.
- [29] Жернов А.П., Мамедов Т. // *СФХТ.* 1991. Т. 4. № 6. С. 1046-1064.
- [30] Andersen O.K., Liechtenstun A.I., Rodrigues O., Mazin I.I., Jepsen O., Antonov V.P., Gunnarsson O., Gopalan S. // *Physica.* 1991. V. 18S/189C. P. 147.

РНИ «Курчатовский институт»  
Москва

Поступило в Редакцию  
27 мая 1993 г.  
В окончательной редакции  
1 ноября 1993 г.