

Энергия ферронного состояния находится стандартным вариационным методом, изложенным в [1]. Для феррона большого радиуса получается следующая оценка:

$$\varepsilon_f < \varepsilon_f^> = 17 |J|^{1/2} |B|^{1/2} \sin^2 \beta. \quad (3)$$

Параметрически ε_q (2) и ε_f (3) отличаются друг от друга формально множителем $(J/B)^{1/2}$, который даже при отношении блоховского интеграла B к обменному $J \sim 10^2$ оказывается ~ 1 . Одного порядка и численные коэффициенты в (2) и (3). Поэтому даже при $\hbar=0$ феррон может быть энергетически выгоднее квазиосциллятора. Если же это не так, то при увеличении \hbar должен происходить переход из квазиосцилляторного в ферронное состояние из-за более сильного понижения энергии последнего.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. С. 431.
 [2] Mell H. // J. Non-Cryst. Sol. 1970. V. 4. P. 304—309.
 [3] Kubelik I. // Czech. J. Phys. 1973. V. B23. P. 115—120.
 [4] Mell H. // Phys. Stat. Sol. b. 1978. V. 88. P. 531—537.
 [5] Street A. // Solid State Electron. 1978. V. 21. P. 1461—1468.
 [6] Нагаев Э. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1967. Т. 6. С. 484—486.
 [7] Булаевский Л. Н., Нагаев Э. Л., Хомский Д. И. // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. С. 1562—1567.
 [8] Фейнман Р., Хиббс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям. М.: Мир, 1968. С. 382.

Научно-производственное
объединение «КВАНТ»
Москва

Поступило в Редакцию
17 апреля 1991 г.

© Физика твердого тела, том 33, № 10, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 10, 1991

ОБ АНОМАЛЬНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес

1. Недавно были опубликованы [1] результаты измерений теплопроводности κ_{\parallel} монокристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ с разным содержанием сверхстехиометрического кислорода δ . Обычно сверхстехиометрические атомы, как и другие точечные дефекты, уменьшают теплопроводность решетки вследствие дополнительного рассеяния фононов [2]. Парадоксально, что у $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ теплопроводность при увеличении δ , наоборот, растет и растет существенно — в 2—3 раза [1].

Получается, что при введении сверхстехиометрического кислорода как бы не только создаются центры рассеяния фононов, но еще и залечиваются какие-то другие центры рассеяния, имеющиеся в стехиометрическом кристалле, причем последний эффект является решительно преобладающим. Обсуждению этого вопроса и посвящена настоящая заметка.

2. Начнем со стехиометрического La_2CuO_4 . Для этого соединения характерна очень низкая теплопроводность ($\kappa_{\parallel} = 1.2$ Вт/мК) по сравнению, например, [3] с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ($\kappa_{\parallel} = 8 \div 10$ Вт/мК) или другими окислами (у кристаллического кварца $\kappa = 10$ Вт/мК при 300 К [4]). Отметим также, что теплопроводность La_2CuO_4 почти не зависит от температуры [1] в довольно большом интервале $T = 100 \div 300$ К. Столь низкие абсолютные величины κ и столь слабая зависимость $\kappa(T)$ характерны скорее для аморфных неупорядоченных материалов, чем для кристаллов [4]. Оценим среднюю длину свободного пробега фононов L исходя из формулы

$$\kappa = \frac{1}{3} C \bar{v} L. \quad (1)$$

Если, как обычно [4], положить в (1) среднюю скорость фононов \bar{v}_ϕ равной $3 \cdot 10^5$ см/с и взять нормальное значение теплоемкости C , то получится $L \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см. Это указывает, что практически в каждой элементарной ячейке стехиометрического La_2CuO_4 имеются очень эффективные центры рассеяния фононов.

Важной особенностью La_2CuO_4 является наличие структурного фазового перехода (ФП) смещения с $T_s = 530$ К. Этот ФП в La_2CuO_4 , как и у многих других кристаллов с решеткой перовскита, связан с наличием зазора между ионами в слоях с решеткой типа NaCl. В данном случае — зазора между La^{3+} и O^{2-} в слоях LaO [5], где расстояние La—O значительно больше суммы ионных радиусов $r_{\text{La}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}}$. Наличие большого зазора между ионами приводит к нецентральному положению ионов, а в случае целой подрешетки в кристалле — к появлению мягкой моды, характерной и для фононного спектра La_2CuO_4 [6]. При ФП сильнее всего смещаются из центрального положения ионы кислорода в слоях LaO, апикальные по отношению к ионам меди в слоях CuO_2 .

Ангармонизм колебаний и смещения ионов, соответствующие мягкой моде, получаются очень большими [6]. Поэтому быстрые гармонические колебания сильно рассеиваются на апикальных кислородах, как на точечных дефектах. Отметим, что полученные оценки длины свободного пробега фононов $L = 3 \text{ \AA}$ как раз соответствуют расстоянию La—O. Аналогичным образом очень низкая фононная теплопроводность имеет место, например, у кристаллов GeTe [7], где также наблюдается ФП смещения. Предлагаемое объяснение увеличения κ у $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ при введении сверхстехиометрического кислорода основано на том, что избыточный кислород (O_i), располагаясь между слоями LaO, вызывает уплотнение этих слоев, вследствие чего колебания вблизи O_i становятся более гармоническими. Поэтому теплопроводность в областях вблизи O_i увеличивается. И этот эффект преобладает над обычным рассеянием фононов на O_i , как на точечных дефектах [2].

Структурные исследования $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [8], особенно нейтронные, чувствительные к кислороду, показывают, что в значительном объеме вблизи O_i правильная структура низкотемпературной фазы смещения нарушается. Это и приводит [9] к снижению температуры структурного ФП при увеличении концентрации O_i . А так как магнитная связь между соседними слоями CuO_2 по симметрии отлична от нуля только в низкотемпературной фазе [10], то уменьшение T_s должно сопровождаться уменьшением T_N , как и при увеличении концентрации дырок [6].

Отметим, что наряду с фононами в переносе тепла в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ могут принимать участие электроны и магноны. Но оценка по формуле Видемана—Франца показывает, что вклад электронов незначителен вследствие большого сопротивления образцов. Магнонный вклад также можно считать несущественным по сравнению с фононным, поскольку несущественен вклад магнонов в теплоемкость. Действительно, на формульную единицу La_2CuO_4 приходится 2 магнонные степени свободы и 21 фононная. Кроме того, вследствие очень большой скорости магнонов [6] не все магнонные колебания возбуждены при $T = 100 \div 300$ К.

3. В [1] концентрация кислорода непосредственно не измерялась, а лишь оценивалась по температуре T_N . Обычно δ не превышает нескольких процентов даже при отжиге образцов при давлениях кислорода [10–12], примерно на три порядка больших, чем в [1]. Тем не менее изменения κ составляют 200 %. Таким образом, относительное изменение теплопроводности $\Delta\kappa/\kappa_0\delta$ очень велико, порядка 10^2 или даже больше, причем подчеркнем, речь идет не о дополнительном рассеянии на дефектах, а об увеличении теплопроводности. Поэтому представляется необходимым оценить, может ли предлагаемое в п. 2 качественное объяснение дать столь большой эффект. При оценке будем исходить из того, что измеряемая $\kappa_{\text{эфф}}$ равна среднему значению κ по объему

$$\kappa_{\text{эфф}} = \kappa_0 V_0 + \kappa_1 V_1, \quad (2)$$

здесь x_0 относится к невозмущенной части V_0 объема $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, а x_1 — к уплотненной части V_1 , вблизи O_i , где рассеяние на нецентральных ионах кислорода отсутствует. Из (1) и (2) имеем при $V_1 \ll V_0$ и $v_{\phi 1} \approx v_{\phi 0}$

$$x_{\text{эфф}} = x_0 \left(1 + \frac{I_1 C_1}{L_1 C_0} \right) = x_0 \left(1 + \frac{x_1}{x_0} \delta v \right), \quad (3)$$

где v — количество ионов вокруг O_i , входящих в уплотненную зону с теплопроводностью κ_1 . При оценке v будем исходить из того, что в La_2CuO_4 концентрация апикальных кислорода, рассеивающих фононы, по отношению к общему количеству атомов равна $2/7$ и каждый межузельный кислород стабилизирует положение по крайней мере четырех ближайших соседних ионов кислорода. В этом случае $v = 7/2 \cdot 4 = 14$. В качестве оценки κ_1 можно взять величину, характерную для других окислов, в частности для купратов, не имеющих мягкой моды, т. е. $\kappa_1 \approx 10$ Вт/мК. Тогда для увеличения $x_{\text{эфф}}$ на 200 % по сравнению с x_0 величина δ должна составлять 1—2 % для образцов, характеризующихся температурой Нееля $T_N = 257$ К. Это хорошо согласуется с данными работы [13], где $\delta = 1.3$ % при $T_N = 260$ К. При этом получается, что только ~ 10 % сверхстехиометрического кислорода является электрически активным (скорее всего O_i^{2-}), а большая часть сверхстехиометрического кислорода находится в электрически неактивном состоянии, скорее всего в виде O_i^{3-} .

В заключение повторим основной результат работы: по нашему мнению, низкая теплопроводность La_2CuO_4 по сравнению с другими купратами связана с наличием мягкой фононной моды, а увеличение κ связано с образованием вокруг ионов сверхстехиометрического кислорода O_i уплотненного объема, в котором положения апикальных ионов кислорода жестко фиксируются.

Список литературы

- [1] Hundley M. F., Kwok R. S., Cheong S.-W., Thompson J. D., Fisk Z. // *Physica C*. 1991. V. 172. N 5—6. P. 455—464.
- [2] Оскотский В. С., Смирнов И. А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.: Наука, 1972. 160 с.
- [3] Hagen S. J., Wang Z. Z., Ong N. P. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 40. N 13. P. 9389—9392.
- [4] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: Пер. с англ. М., 1978. 791 с.
- [5] Красинькова М. В., Мойжес Б. Я. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 1. С. 318—321.
- [6] Биржено Р. Дж., Ширан Дж. // Сб. «Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников». М.: Мир, 1990. С. 163—221.
- [7] Коржуев М. А. Теллурид германия и его физические свойства. М.: Наука, 1986. 103 с.
- [8] Jorgensen J. D., Dabrowski B., Shiyou Pei, Hinks D. G., Soderholm L., Morosin B., Schirber J. E., Venturini E. L., Ginley D. S. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. N 16. P. 11337—11345.
- [9] Мойжес Б. Я. // *ФТТ*. 1984. Т. 26. № 2. С. 578—580.
- [10] Ryder J., Midgley P. A., Exley R., Beynon R. J., Yates D. L., Afalfiz L., Wilson J. A. // *Physica C*. 1991. V. 173. N 1—2. P. 9—24.
- [11] Zhou Jianshi, Sinha Sanjai, Goodenough J. B. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. N 16. P. 12331—12333.
- [12] Roger J. W., Jr., Shinn N. D., Schilber J. E., Venturini E. L., Ginley D. S., Morosin B. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. N 16. P. 12334—12335.
- [13] Preyer N. W., Birgeneau R. J., Chen C. Y., Gable D. R., Jenssen H. P., Kastner M. A., Picone P. J., Thio Tineke // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. N 16. P. 11563—11569.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
23 апреля 1991 г.