

Аномалии низкотемпературной теплоемкости в купратах La_2CuO_4 , $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$)

© К.А. Квавадзе, М.М. Надареишвили, Г.Г. Базилия, Д.Д. Игитханишвили, Л.А. Тархнишвили, Ш.В. Двали

Институт физики академии наук Грузии,
380077 Тбилиси, Грузия

(Поступила в Редакцию 31 июля 1996 г.
В окончательной редакции 24 января 1997 г.)

С помощью техники импульсной дифференциальной калориметрии исследована низкотемпературная теплоемкость купратов La_2CuO_4 , $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) в интервале температур 2–45 К. Обнаружено, что коэффициент остаточного линейного члена теплоемкости остается постоянным во всем исследованном интервале температур. Показана особая роль атомов La в формировании аномалии в акустической области фононного спектра этих объектов вблизи 6 meV, связанная со специфичностью взаимодействия этих атомов с окружением.

В ряде теоретических [1,2] и экспериментальных [3–6] работ отмечается высокая плотность состояний в низкочастотной области фононного спектра высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$. Изучение особенностей фононного спектра ВТСП крайне важно, поскольку если в обычных сверхпроводниках электрон-фононное взаимодействие обуславливает сверхпроводящий переход, то понимание роли фононов в сверхпроводниках нового типа представляет большой интерес для установления механизма сверхпроводимости в этих системах. В [2] высокая плотность состояний в низкочастотной области фононного спектра связывается с ангармоническими колебаниями слабо связанных атомов, создающих мягкие конфигурации. Высказывается предположение о том, что взаимодействие сверхпроводящих носителей заряда с атомами, ответственными за возникновение мягких ангармонических мод, непосредственно влияет на процесс спаривания носителей заряда и температуру сверхпроводящего перехода T_c .

Калориметрические исследования лантановых систем показали, что выше $\approx 7\text{K}$ становится значительным отклонение от закона T^3 и наблюдается более резкий рост теплоемкости [6–10]. Было высказано предположение о существовании в плотности состояний фононов дополнительного эйнштейновского пика. На своеобразии низкочастотного фононного спектра этих объектов указывает и [5]. В спектрах неупругого рассеяния и дифракции нейтронов в соединении $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ была обнаружена линия с энергией около 6 meV, интенсивность которой уменьшалась с введением примеси Zr и росла с уменьшением температуры измерения [3]. Основываясь на температурной зависимости интенсивности этой линии, авторы связывают эту особенность с магнитным характером соответствующего ей возбуждения. Однако в [4] на основании исследования рамановских спектров $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ высказана иная точка зрения относительно природы происхождения полосы при 50cm^{-1} (6 meV). Проводя аналогию между этими спектрами и рамановскими спектрами системы K_2MnF_4 , имеющей сходную с La_2CuO_4 структуру, авторы пришли к заключению, что в

лантановой системе должна существовать полоса слабой интенсивности при $\approx 50\text{cm}^{-1}$, связанная с колебательной модой атомов La симметрии E_g .

Целью данной работы является исследование особенностей низкочастотной области фононного спектра ВТСП на основе лантана. Для решения этой задачи наиболее эффективно изучение вызванных этими особенностями изменений низкотемпературной теплоемкости методом дифференциальной калориметрии ввиду высокой чувствительности этой физической характеристики к деформациям фононного спектра в акустической области. Только детальное знание характера этих особенностей позволит с большой точностью выделить и исследовать теплоемкость сверхпроводящих носителей заряда, которая составляет малую часть от общей теплоемкости этих материалов.

Измерения проводились в интервале температур 2–45 К на разработанном нами высокочувствительном адиабатическом импульсном дифференциальном калориметре [11], который в отличие от существующих ныне дифференциальных калориметров непрерывного нагрева позволяет определить разность теплоемкостей исследуемых образцов в равновесных условиях. Предметом наших исследований были следующие объекты: La_2CuO_4 , $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05, 0.1$), $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.13, 0.15$). Образцы La_2CuO_4 , $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ были изготовлены стандартным методом твердофазной реакции спекания окислов соответствующих материалов. Рентгеноструктурный анализ не обнаружил наличия другой фазы в исследуемых объектах.

Соединение La_2CuO_4 , не обладающее сверхпроводящими свойствами, становится сверхпроводником при введении в него соответствующей концентрации x примеси стронция или бария ($0.05 \leq x \leq 0.25$). При $x < 0.05$ соединение является диэлектриком, а при $x > 0.25$ обладает металлическими свойствами. Замена трехвалентного La на двухвалентный Sr (Ba) приводит к появлению в соединении дырок и сверхпроводимость в $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) носит дырочный характер [12].

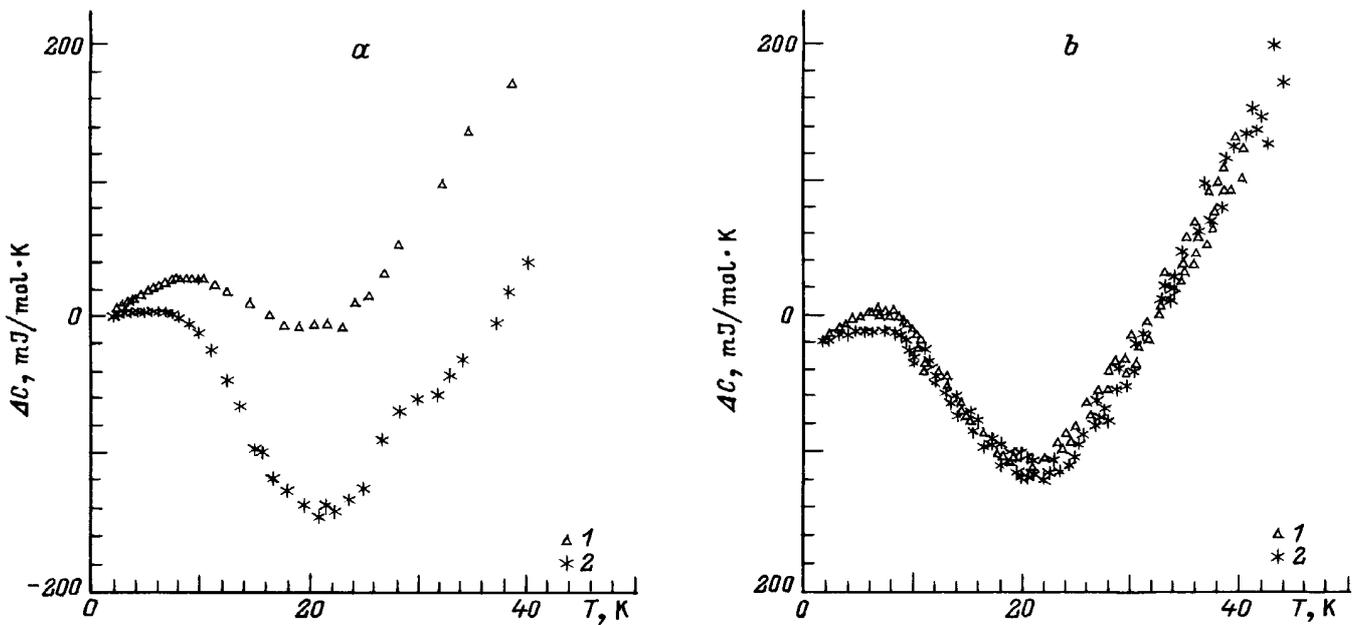


Рис. 1. Температурные зависимости разности теплоемкостей $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ и La_2CuO_4 . $M = \text{Sr}$ (a) и Ba (b). x : a) 1 — 0.05, 2 — 0.1; b) 1 — 0.13, 2 — 0.15.

На рис. 1, a представлены температурные зависимости разности теплоемкостей $\Delta C(T)$ между $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и La_2CuO_4 , а на рис. 1, b — аналогичные зависимости в случае примеси Ba (как в этом случае, так и во всех экспериментах данной работы разность теплоемкостей $\Delta C(T)$ измерялась между образцами, содержащими одинаковое количество атомов). Как видно из этих рисунков, наблюдаемые аномалии разности теплоемкостей имеют сложный вид: при низких температурах ($\approx 8-10$ К) имеются максимумы $\Delta C(T)$, а при температуре ≈ 22 К — минимумы для обоих видов примеси.

Для анализа полученных экспериментальных данных теплоемкость La_2CuO_4 мы, как общепринято, представили в виде суммы $C_0(T) = \gamma T + C_{\text{ph}}(T)$, а теплоемкость соединений с примесью Sr (Ba) — как $C(T) = \gamma T + C_{\text{ph}}(T)$. Тогда $\Delta C(T) = (\gamma - \gamma_0)T + \Delta C_{\text{ph}}(T)$ (γ_0 и γ — коэффициенты остаточных линейных членов теплоемкостей La_2CuO_4 и $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ соответственно). В наших экспериментах теплоемкость сверхпроводящих носителей заряда в $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ниже 25 К незначительна по сравнению с наблюдаемыми эффектами, поэтому ею можно пренебречь. Ввиду того, что абсолютная теплоемкость нами измеряется с такой же точностью, как и классическим импульсным методом, линейный член теплоемкости La_2CuO_4 не удалось зафиксировать: коэффициент линейного члена γ_0 , по видимому, так мал, что лежит в пределах ошибки эксперимента. Поскольку в хорошем приближении можно допустить, что $\gamma_0 \approx 0$, $\Delta C(T)$ можно представить в виде $\Delta C(T) = \gamma T + \Delta\beta T^3$ (при температурах ниже 7 К). Зависимости $\Delta C/T = f(T^2)$ в области низких температур (2–7 К) близки к линейным, и их экстра-

поляция до пересечения с осью ординат дает значения коэффициента остаточного линейного члена теплоемкости γ [6] ($\gamma_{0.05}^{\text{Sr}} = 4.3 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$, $\gamma_{0.1}^{\text{Sr}} = 2.0 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$, $\gamma_{0.135}^{\text{Ba}} = 3.2 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$, $\gamma_{0.15}^{\text{Ba}} = 4.4 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$). Эти значения коэффициента линейного члена γ хорошо ложатся на концентрационную зависимость $\gamma(x)$, полученную в [13,14]. В обоих случаях зависимости $\Delta C/T = f(T^2)$ имеют отрицательный наклон ($\Delta\beta < 0$), свидетельствующий об уменьшении фоновой части низкотемпературной теплоемкости при введении в матрицу примесей замещения Sr и Ba.

В результате вычитания члена γT из величины разности теплоемкостей $\Delta C(T)$ низкотемпературные максимумы при $T \approx 8-10$ К исчезают (рис. 2) (что указывает на то, что их присутствие связано с наличием в теплоемкости примесных образцов остаточного линейного члена) и хорошо выявляются отрицательные пики фоновых частей разности теплоемкостей с максимумом при $T \approx 22$ К для всех концентраций обоих видов примеси.

Для объяснения причины возникновения узкого отрицательного пика в разности фоновых частей теплоемкостей, т.е. существенного уменьшения фоновой части теплоемкости $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ по сравнению с теплоемкостью La_2CuO_4 в интервале температур 2–40 К, необходимо привлечь результаты, полученные нами ранее при исследовании модельных твердых тел — ионных кристаллов.

В [15] теоретически было предсказано, что введение в кристалл тяжелых примесей должно привести к появлению резонансных колебаний в акустической области фоновонного спектра и, следовательно, к существенному увеличению низкотемпературной теплоемкости. Соглас-

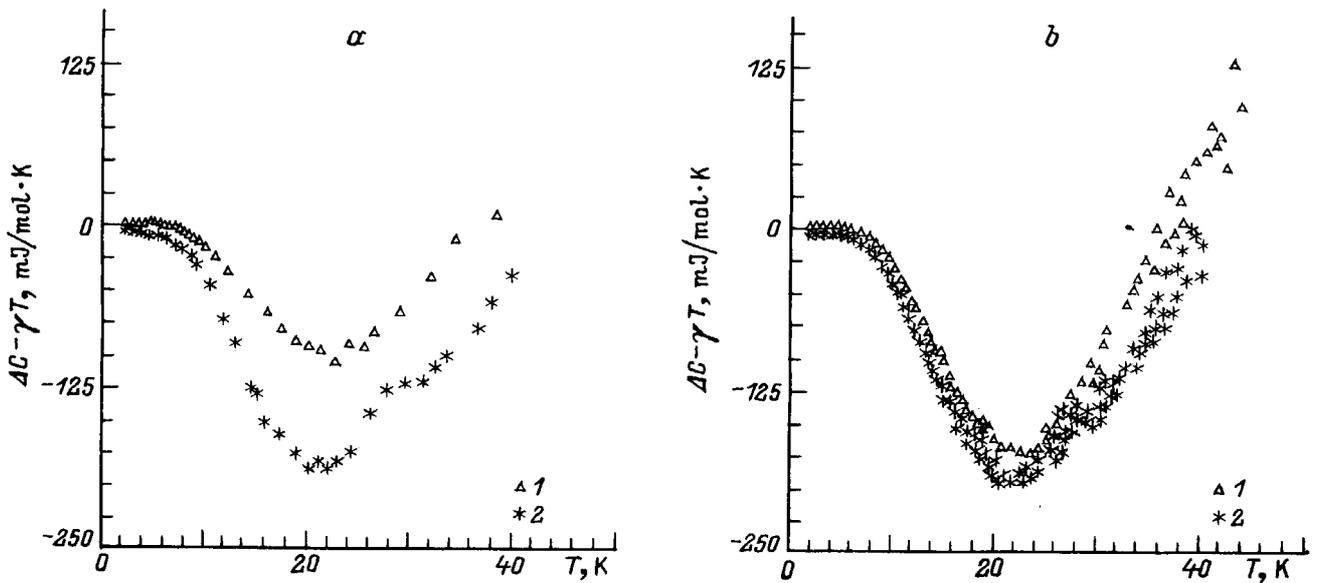


Рис. 2. Температурные зависимости фоновых частей разности теплоемкостей $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ и La_2CuO_4 ($\Delta C - \gamma T$). $M = \text{Sr}$ (a) и Ba (b). Обозначение кривых то же, что и на рис. 1.

но этой теории, разность теплоемкостей $\Delta C(T)$ между примесным и чистым кристаллами должна иметь широкий максимум, простирающийся от гелиевых до дебаевских температур. Эксперименты, проведенные на металлах, показали хорошее согласие с теоретическими предсказаниями [16,17]. Однако резонансное увеличение плотности состояний в низкочастотной области фонового спектра при введении тяжелых примесей в легкую матрицу КС1 [18–20] привело к появлению неожиданного узкого максимума на зависимостях $\Delta C(T)$ ($\Delta C(T)$ — разность фоновых теплоемкостей между примесным и чистым образцами). Появление такого узкого максимума в $\Delta C(T)$ было объяснено в теоретической работе [21]. В расчетах учитывались ионные массы и короткодействующие межионные взаимодействия.

В лантановой системе наблюдается обратная картина: введение примеси Sr вызывает уменьшение уже существующего в чистом (исходном) материале La_2CuO_4 резкого пика в плотности состояний фонового спектра вблизи 6 meV (50 cm^{-1}), что и приводит к формированию узкого отрицательного пика на температурной зависимости разности фоновых частей теплоемкостей примесного и чистого образцов. Введение примеси Ba, так же как и Sr, в матрицу La_2CuO_4 приводит к формированию узкого отрицательного пика в разности фоновых частей теплоемкостей, т.е. к уменьшению существующего в исходном материале La_2CuO_4 пика при $\approx 6 \text{ meV}$ в акустической области фонового спектра. Выяснению происхождения этой аномалии в фоновом спектре системы $\text{La}-\text{Cu}-\text{O}$ и посвящена в основном дальнейшая часть предлагаемой работы.

На рис. 3 представлены температурные зависимости функции $\Delta C - \gamma T$, нормированные на единичную кон-

центрацию Sr (a) и Ba (b). Как следует из рис. 3, для каждого вида примеси кривые, относящиеся к разным концентрациям, хорошо совпадают друг с другом. Необходимо подчеркнуть, что такое совпадение кривых происходит только в том случае, когда из экспериментальных зависимостей $\Delta C(T)$ (рис. 1, a, b) во всем температурном интервале вычитается вклад линейного члена теплоемкости (соответствующие значения γ приведены выше) для каждой концентрации примеси соответственно. Такое хорошее совпадение однозначно доказывает, что остаточный линейный член теплоемкости присутствует во всем исследованном интервале температур (2–45 K), а значение его коэффициента, определенное при низких температурах, остается постоянным в этой области температур. Наблюдаемая картина (рис. 3) также указывает на то, что величина аномалии низкотемпературной теплоемкости пропорциональна концентрации примеси (в исследуемой области концентраций).

Сравнение рис. 3, a и b показывает, что величина аномалии фоновых частей теплоемкостей зависит также и от вида примеси. Введение примеси (как Sr, так и Ba, замещающих атомы La в матрице La_2CuO_4) приводит к перекачке плотности состояний фононов из низкочастотной области спектра ($\approx 6 \text{ meV}$) в сторону более высоких частот [6]. Однако общее уменьшение плотности состояний при низких частотах в случае Sr более существенно, чем и обусловлено наличие более интенсивного отрицательного пика на температурной зависимости разности фоновых частей теплоемкостей, рассчитанных на единичную концентрацию примеси.

Принято считать, что уменьшение плотности состояний в низкочастотной области фонового спектра (следовательно, и уменьшение теплоемкости) обусловлено

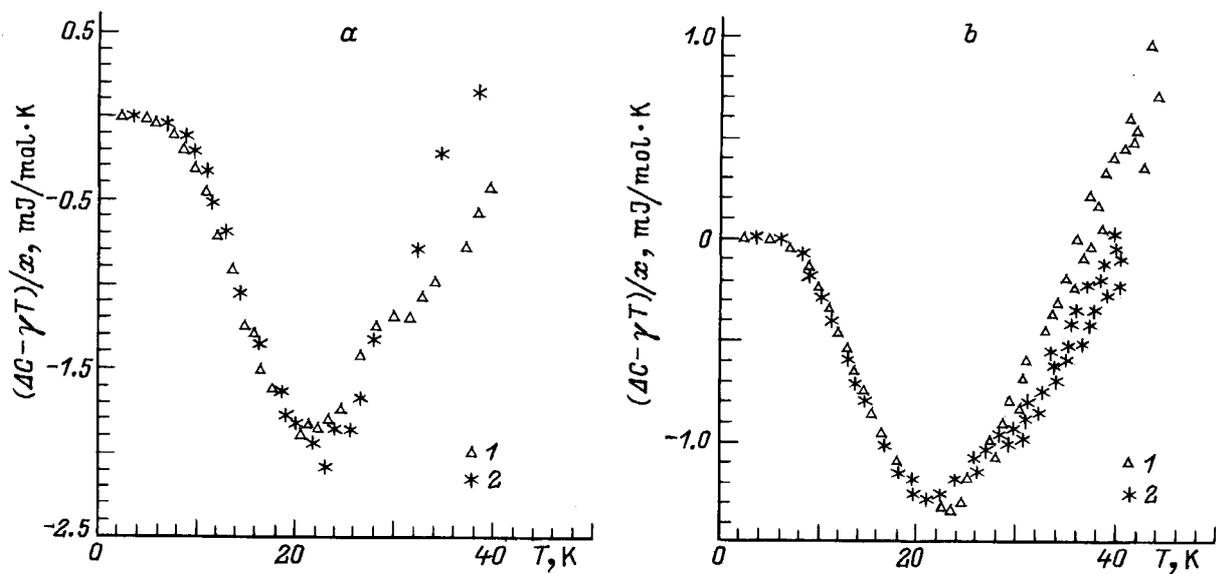


Рис. 3. Температурные зависимости фоновых частей разности теплоемкостей $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ и La_2CuO_4 , нормированных на единичную концентрацию x примеси $(\Delta C - \gamma T)/x$. $M = \text{Sr}$ (a) и Ba (b). Обозначение кривых то же, что и на рис. 1.

либо введением легкой примеси в матрицу, либо усилением силовых постоянных связи примеси с соседями. Массы Ba и La по величине очень близки друг к другу; следовательно, смещение частот может быть обусловлено только усилением силовых постоянных взаимодействия примеси Ba с ближайшими соседями. Одной из причин этого может быть разница в ионных радиусах. Ионный радиус Ba значительно больше ионного радиуса замещаемого им иона La ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.35 \text{ \AA}$, $r_{\text{La}^{3+}} = 1.15 \text{ \AA}$). Введение примеси большого размера должно приводить к искажению решетке и усилению силовых постоянных вблизи данного дефекта. Усиление взаимодействия между атомами вблизи дефекта в свою очередь должно вызвать смещение низкочастотной колебательной моды при 50 cm^{-1} в сторону более высоких частот [6]. В случае примеси Sr смещение частот более существенно: видимо, в данном случае реализуются оба фактора (легкая масса примеси и усиление силовых постоянных). В результате при введении примеси Sr формируется более интенсивный отрицательный пик на температурной зависимости $\Delta C - \gamma T$.

Выше указывалось, что среди исследователей нет единой точки зрения на причину возникновения пика при $\approx 6 \text{ meV}$ [3,4]. Как видно из рис. 3, величина аномалии низкотемпературной теплоемкости пропорциональна концентрации примесей Sr (Ba) в La_2CuO_4 . Отсюда следует, что интенсивность пика при $\approx 6 \text{ meV}$ линейно уменьшается с ростом концентрации примеси, что свидетельствует в пользу фононного характера происхождения этой особенности.

Итак, наши экспериментальные данные указывают на то, что в La_2CuO_4 (T -структура) существует аномалия в низкочастотной области фононного спектра — пик плотности состояний вблизи $\approx 6 \text{ meV}$. Введение Sr, явля-

ющегося для данной решетки легкой примесью, приводит к уменьшению этого пика и перекачке плотности состояний фононов в более высокочастотную область. Примесь Ba, существенно отличающаяся по массе от La, но имеющая больший ионный радиус (усиливаются силовые постоянные связи данной примеси с окружением), также уменьшает этот пик.

Суммируя все вышесказанное, приходим к заключению, что в купратах (La_2CuO_4 , $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$), в решетке которых присутствуют атомы La, формируется аномалия в акустической области фононного спектра вблизи 6 meV , за которую ответственны атомы лантана. Это связано, по нашему мнению, со специфическими свойствами взаимодействия атомов La с окружением, обусловленного особенностью строения электронной оболочки этого элемента: атомы La слабо связаны с ближайшими атомами кислорода, создают мягкие динамические конфигурации, которые формируют мягкие колебательные моды в фононном спектре.

Список литературы

- [1] R.E. Cihen, W.E. Pickett, H. Krakauer. Phys. Rev. Lett. **62**, 7, 831 (1989).
- [2] А.П. Жернов. СФХТ **2**, 11, 13 (1989).
- [3] A.V. Belushkin, E.A. Goremychkin, I. Natkaniec, I.L. Sashin, W. Zajac. Physica **B156–157**, 906 (1989).
- [4] S. Blumenroeder, E. Zirngiebl, J.D. Thompson, P. Killough, J.L. Smith, Z. Fisk. Phys. Rev. **B35**, 16, 8840 (1987).
- [5] J.W. Loram, K.A. Mirza, W.Y. Liang, J. Osborn. Physica **C162–164**, 498 (1989).
- [6] К.А. Квавадзе, Г.Г. Базилия, Д.Д. Игитханишвили, М.М. Надареишвили, Л.А. Тархнишвили. СФХТ **6**, 9, 1823 (1993).

- [7] Kitazawa Koichi, Atake Toore et al. Jap. Appl. Phys. **26**, Pt. 2, 5, 751 (1987).
- [8] A.P. Ramirez, B. Batlogg, G. Aeppli, R.J. Cava, E. Rietman. Phys. Rev. **B35**, 16, 8833 (1987).
- [9] I.M. Ferreira, B.W. Lee, Y. Dalichavuch, M.S. Torikachvili, K.N. Yang, M.B. Maple. Phys. Rev. **B37**, 4, 1580 (1988).
- [10] A.Amato, R.A. Fisher, N.E. Phillips, J.B. Torrance. Physica **B165–166**, 1337 (1990).
- [11] К.А. Квавадзе, М.М. Надареишвили. Патент № 1610415 (1991).
- [12] J.E. Hirsch, S. Tang. Phys. Rev. **B40**, 4, 2179 (1989).
- [13] M.Kato, Y. Maeno, T. Fujita. Physica **C152**, 1, 116 (1988).
- [14] K.Kumagai, Y. Nakamichi, I. Watanabe, Y. Nakamura, H.Nakajimg, N. Wada. Phys. Rev. Lett. **60**, 8, 724 (1988).
- [15] Ю. Каган, Я.А. Иосилевский. ЖЭТФ **45**, 3(9). 819 (1963).
- [16] Г.Х. Панова, Б.Н. Самойлов. ЖЭТФ **49**, 2(8). 456 (1965).
- [17] J.A. Cape, G.W. Lehman, W.V. Johnston, R.E. DeWames. Phys. Rev. Lett. **16**, 20, 892 (1966).
- [18] A.V. Karlson. Phys. Rev. **B2**, 8, 3332 (1970).
- [19] G.R. Augst, К.А. Kvavadze. Phys. Stat. Sol. (b) **72**, 1, 103 (1975).
- [20] К.А. Квавадзе, Л.А. Тархнишвили. Сообщ. АН ГССР **114**, 2, 293 (1984).
- [21] R.K. Gurta, A.K. Singh. Solid State Commun **29**, 8, 607 (1979).