

©1995

## НЕЙТРОННЫЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРА ВОЗБУЖДЕНИЙ СОЕДИНЕНИЯ $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ ( $y = 0.08, 0.00$ )

*Г.Ф.Сырых, В.П.Глазков, А.В.Суетин, М.Н.Хлопкин,  
И.Л.Сашин, Е.А.Горемычкин*

Российский научный центр «Курчатовский институт»,  
123182, Москва, Россия  
(Поступила в Редакцию 27 апреля 1995 г.)

Исследованы неупругое рассеяние нейтронов и низкотемпературная теплоемкость в соединении  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ . Установлено увеличение плотности низкоэнергетических возбуждений в образце с избыточным содержанием кислорода ( $y = 0.08$ ) по сравнению со стехиометрическим ( $y = 0$ ). Имеются указания на то, что существенная часть этого увеличения обусловлена нефононным вкладом.

Соединение  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  становится сверхпроводящим при замещении атомов La атомами Ba или Sr [1,2], а также при введении дополнительного количества кислорода, превышающего стехиометрический состав [3]. По соображениям валентности появление свободных носителей заряда в  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$  ( $y > 0$ ) имеет то же происхождение что и в  $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ . Интересно, что уже при незначительном допировании кислородом ( $y > 0.01$ ) соединение  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$  может переходить в сверхпроводящее состояние с  $T_c \sim 30$  К, и увеличение  $y$  до 0.1 не приводит к значительному изменению  $T_c$  [4]. Структурные исследования образцов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$  [5,6] показали, что при высокой температуре ( $\sim 450$  К) внедренный кислород распределен равномерно по всему объему образца и находится между двумя LaO плоскостями. При этом переход из тетрагональной фазы в ромбическую смещается в сторону низких температур [4]. С дальнейшим понижением температуры ( $\sim 320$  К) происходит расслоение на две ромбические фазы с близкими параметрами решетки: одна фаза соответствует стехиометрическому составу  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , а другая фаза содержит весь избыточный кислород и является сверхпроводящей.

Исследованию атомной динамики сверхпроводников семейства  $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$  с использованием неупругого рассеяния нейтронов и калориметрии посвящено достаточно большое количество работ [7-9]. В них отмечалось понижение плотности фононных состояний как низкоэнергетической, так и высокоэнергетической частей спектра по сравнению с фононным спектром исходного соединения

$\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Исследования влияния избыточного кислорода на спектр возбуждений  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , выполненные нейтронным методом при комнатной температуре образцов [10], показали, что изменения высокоэнергетической части спектра аналогичны изменениям, наблюдаемым при допировании  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  атомами Sr и Ba. Однако в отличие от систем  $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$  низкоэнергетическая часть спектра системы  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$  проявила значительное увеличение плотности состояний по сравнению со спектром  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

В связи с этим представляло интерес исследовать температурную зависимость динамики сверхпроводящего соединения  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$  в области низких передач энергии методом неупругого рассеяния нейтронов и получить данные о низкотемпературной теплоемкости.

## 1. Эксперимент

Образец  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$  весом 50 г был получен с помощью термической обработки исходного образца  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при 650 °C и давлении кислорода 2.5 kbar в течение 15 часов.

Температура сверхпроводящего перехода измерялась резистивным методом и составляла  $T_c \approx 30$  К. После измерений сечения рассеяния нейтронов и теплоемкости образец  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$  был отожжен в вакууме до стехиометрического состава [5] и измерения повторены на отожженном образце. Таким образом, мы достаточно «чисто» выделили влияние добавочного кислорода на сечение рассеяния нейтронов и не теплоемкость. По изменению веса образца после отжига было определено значение  $y$ , которое составило 0.08. Методом рентгеновской дифракции (излучение Cu,  $K_\alpha$ ) контролировались характерные рефлексы наксислороженного и отожженного образцов.

Изменения по рассеянию нейтронов были выполнены на спектрометре КДСОГ-М, установленном на высокопоточном реакторе ИБР-2 [11]. Одновременно измерялись спектры неупругого рассеяния нейтронов (НРН) и дифракции нейтронов (ДН) для трех фиксированных температур  $T = 300$  К, 77 К и 10 К. Спектры НРН измерялись для углов рассеяния 30°, 50°, 70° и 90° в геометрии на пропускание и 80°, 100°, 120° и 140° в геометрии на отражение. При обработке результатов вычитался фон криостата без образца и проводилось суммирование по углам рассеяния. Экспериментальные данные были нормированы на счет монитора. Разрешение на упругой линии составляло 0.6 meV.

Теплоемкость образца измерялась в интервале температур 2–100 К адиабатическим методом [12]. Погрешность измерения составляла величины порядка 8% в интервале температур 2–4 К, 3% в интервале 4–10 К и менее 1% в интервале 10–100 К.

## 2. Результаты и обсуждение

Известно [4], что при допировании кислородом величина ромбического искажения решетки  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при комнатной температуре уменьшается. На рис. 1 приведены рентгенограммы стехиометрического и наксислороженного образцов. Видно, что ромбическое расщепление рефлексов (200,020) и (024,204) практически снимается в последнем случае. На рис. 2 приведены данные по дифракции нейтронов. Из-за не-

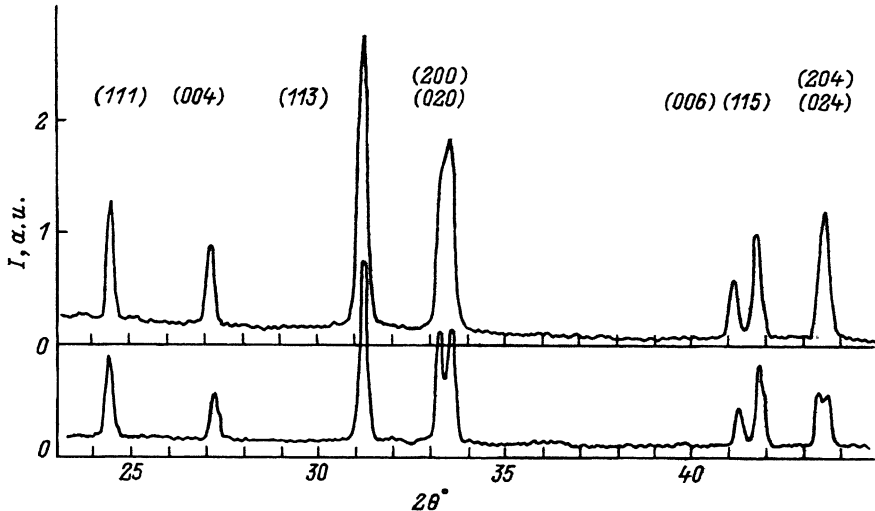


Рис. 1. Фрагменты рентгеновской дифрактограммы.  
Верхняя кривая —  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , нижняя —  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ .

достаточного уровня разрешения дифрактометра расщепление рефлексов (202,022) и (200,020) не наблюдается. Однако имеется различие в ширинах (для наикислороженного образца она меньше), что подтверждает внедрение кислорода в объем образца. При низких температурах явно фиксировалось расщепление рефлексов (200), (020) и (022), (202) наикислороженного и отожженного образцов с идентичными положениями. Это соответствует тому, что области стехиометрического состава и обогащенные кислородом имеют очень близкие параметры решетки.

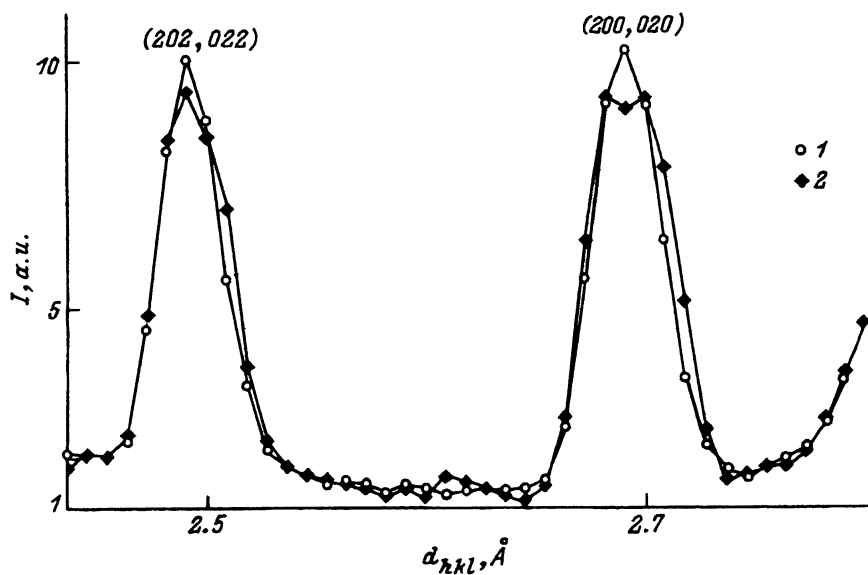


Рис. 2. Фрагменты спектров дифракции нейтронов.  
1 —  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , 2 —  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ .

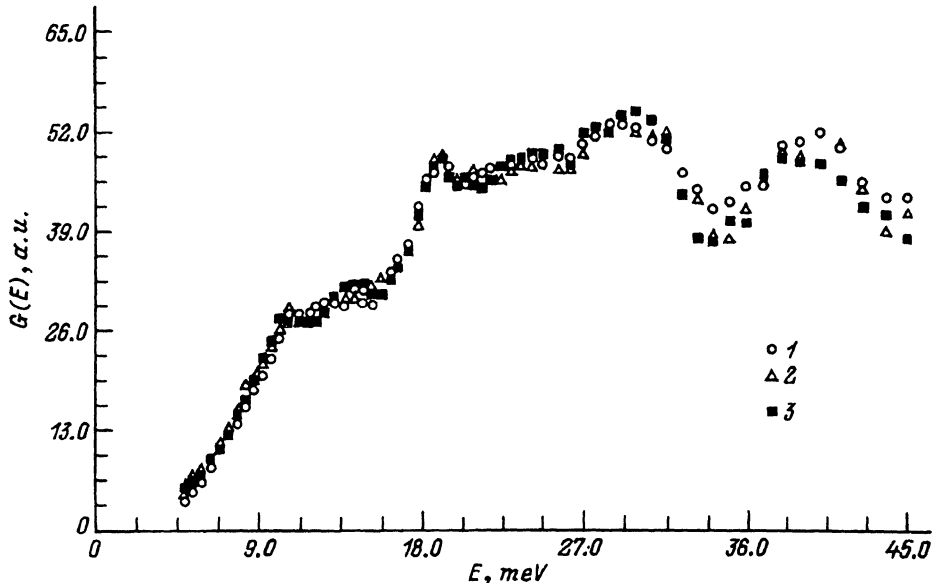


Рис. 3. Обобщенная плотность состояний  $G(E)$  для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при трех фиксированных температурах.

$T$  (К): 1 — 300, 2 — 77, 3 — 10.

Спектры неупругого рассеяния нейтронов были обработаны в приближении ядерного некогерентного рассеяния. В этом случае восстанавливается обобщенная плотность колебательных состояний  $G(E)$ , которая является взвешенной суммой парциальных колебательных спектров атомов образца [13]. Весовые факторы определяются отношением сечений рассеяния нейтронов в массе ядер. Сравнение функций  $G(E)$ , измеренных при комнатной температуре для образцов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ , показывает, что плотность низкоэнергетических возбуждений для накислороженного образца заметно выше, чем для отожженного. Эти изменения для энергии 5 meV составляют  $\sim 55\%$ , что подтверждает результат, полученный в работе [10].

Если избыточный кислород рассматривать как примесь, то следует заметить [14], что для примесных кристаллов изменения, возникающие в обобщенной плотности фононных состояний  $G(E)$ , пропорциональны концентрации примеси и могут быть усилены или ослаблены в зависимости от амплитуды рассеяния нейтронов на примесном атоме. Однако полученные нами данные о деформации спектра  $G(E)$  при введении дополнительного количества кислорода в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  значительно превышают ожидаемое изменение в рамках примесной модели.

Проанализируем температурную зависимость спектров  $G(E)$  для накислороженного и отожженного образцов. На рис. 3 представлены спектры  $G(E)$  для системы  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , восстановленные из измерений при трех температурах 300, 77 и 10 К. Отсутствие заметных изменений спектра  $G(E)$  в зависимости от температуры в представленном диапазоне частот находится в согласии с результатами работы [15] и соответствует тому, что в этом случае функция  $G(E)$  в основном определяется колебательными возбуждениями системы. В то же время для

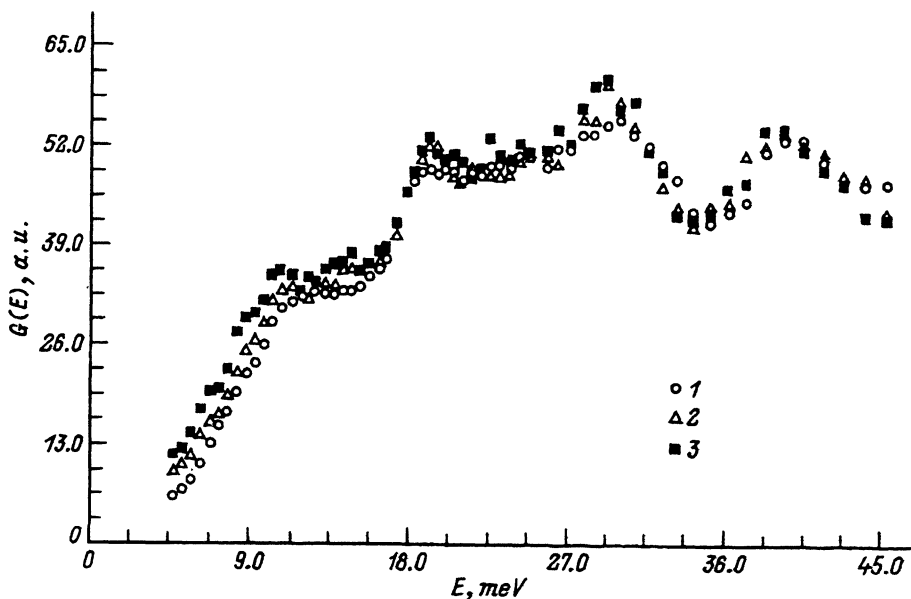


Рис. 4. Обобщенная плотность состояний  $G(E)$  для  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$  при трех фиксированных температурах.  
 $T$  (K): 1 — 300, 2 — 77, 3 — 10.

накислороженного образца было обнаружено существенное изменение функции  $G(E)$  в зависимости от температуры (рис. 4). Видно, что плотность состояний в низкоэнергетической части спектра  $G(E)$  (до  $\sim 20$  meV) увеличивается с понижением температуры. Эти изменения для энергии 5 meV составляют  $\sim 55\%$  при переходе от 300 К до 77 К и  $\sim 100\%$  при переходе от 300 К до 10 К.

Одним из возможных объяснений такой деформации спектра  $G(E)$  при переходе от комнатной температуры к азотной могло бы быть увеличение плотности состояний элементарных возбуждений в системе за счет расслоения образца на две фазы, когда формирование металлической фазы, ответственной за сверхпроводимость, закончено и эффективное содержание кислорода в ней при 77 К превышает значение  $y$  при 300 К. При этом дальнейшее увеличение плотности состояний низкоэнергетической части спектра  $G(E)$  с понижением температуры до 10 К не соответствует бозе-статистике и, таким образом, указывает на заметный нефермионный вклад в плотность низкоэнергетических возбуждений.

Экспериментальные данные по теплоемкости приведены в табл. 1, 2 и на рис. 5. Отметим, что наши данные по стехиометрическому образцу хорошо согласуются с результатами [16–18] — отличие наших данных от [16] в интервале 25–100 К не превышает 1%. Теплоемкость накислороженного образца во всей исследованной области температур выше теплоемкости стехиометрического, причем различие плавно зависит от температуры и составляет  $\sim 50\%$ ,  $\sim 6\%$  и  $\sim 1\%$  при температурах 3, 10 и 50 К соответственно.

Таблица 1

Сглаженные значения теплоемкости  $C$  стехиометрического  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и наислороженного  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$  в зависимости от температуры  $T$

$T, \text{K}$	$C, \text{g/mol}\cdot\text{K}$	
	$\text{La}_2\text{CuO}_4$	$\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$
5	0.034	0.043
10	0.317	0.337
15	1.37	1.41
20	3.57	3.61
25	6.88	6.96
30	11.05	11.22
35	15.82	16.04
40	20.9	21.1
45	26.1	26.3
50	31.2	31.4
60	41.3	41.9
70	51.1	52.5
80	60.9	62.0
90	70.1	70.7
100	77.9	77.9

На рис. 5 приведены теплоемкости наислороженного и отожженного до стехиометрического состава образца в области низких температур в координатах  $C/T$  от  $T^2$ . В интервале температур 3–14 К теплоемкость хорошо описывается законом:  $C = \gamma T + \beta T^3 + \alpha T^5$ . Величины коэффициентов  $\gamma$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ , определенные по экспериментальным данным в интервале 3–14 К по методу наименьших квадратов, приведены в таблице 2. Как видно, внедрение кислорода в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  приводит к существенному росту коэффициента  $\gamma$  при линейном вкладе, в то время как изменение членов третьего и пятого порядков невелико (см. таблицу). Аналогичный результат был получен и при исследовании наислороженных и отожженных монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [17].

Таблица 2

Масса моля  $m$ , характеристическая Дебаевская температура  $\Theta$  и коэффициенты  $\gamma$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ , описывающие теплоемкость в интервале температур 3–14 К зависимостью  $C = \gamma T + \beta T^3 + \alpha T^5$ , для стехиометрического  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и наислороженного  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$

Параметр	$\text{La}_2\text{CuO}_4$	$\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$
$m, \text{g}$	405.4	406.7
$\gamma, \text{mJ/mol}\cdot\text{K}^2$	0.64	2.51
$\beta, \text{mJ/mol}\cdot\text{K}^4$	0.226	0.223
$\alpha, \text{mJ/mol}\cdot\text{K}^6$	0.0008	0.0009
$\Theta, \text{K}$	396	394

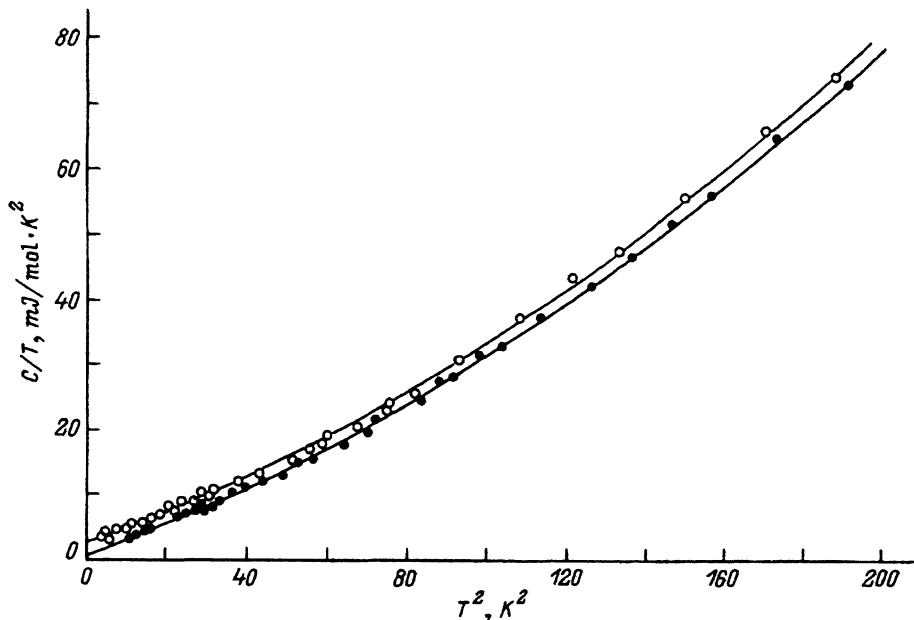


Рис. 5. Теплоемкость  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$  в координатах  $C/T$  от  $T^2$ . 1 —  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , 2 —  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ . Сплошные линии — описание экспериментальных данных в интервале температур 3–14 К соотношением  $C = \gamma T + \beta T^3 + \alpha T^5$  по методу наименьших квадратов.

При интерпретации теплоемкости обычно считают, что линейный по температуре член в теплоемкости  $\gamma T$  соответствует вкладу нормальных (несверхпроводящих) электронов проводимости. В работе [17] линейный по температуре член  $\gamma T$  интерпретировался как вклад электронов проводимости от несверхпроводящей металлической фазы, присутствующей в образце.

Следует отметить, что в  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ , кроме электронов и обычных фононов, могут существовать и другие ветви элементарных возбуждений, например магноны и специфические двухуровневые состояния, соответствующие переходам атомов внедрения между позициями внедрения, причем эти возбуждения могут давать вклады в теплоемкость, близкие к линейному. Оценки, сделанные для магнитных возбуждений в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [19], показывают, что в области температур выше 10 К вклад этих элементарных возбуждений в теплоемкость мал по сравнению с фононным вкладом.

Члены более высокого порядка  $\beta T^3$  и  $\alpha T^5$  обычно относят к фононной теплоемкости, причем величина  $\beta$  связана с предельным значением температуры Дебая  $\Theta$  соотношением:  $\beta = 12\pi^4 R n / (5\Theta^3)$ , где  $R$  — газовая постоянная, а  $n$  — число атомов в формульной единице (в нашем случае  $n = 7$ ). Оценка величины  $\Theta$  по вышеприведенному соотношению приведена в таблице.

Отметим, что теплоемкость фононной системы пропорциональна плотности из состояний, причем температурная зависимость функции  $C/T^3$  является хорошим образом энергетической зависимости функции  $G(E)/E^2$  при  $E = 4.93kT$ , где  $k$  — постоянная Больцмана [20]. Наблю-

даемое нами в нейтронном эксперименте увеличение  $G(E)$  при наклороживании  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  существенно больше увеличения теплоемкости при соответствующей температуре. Так, при энергии 5 meV величина  $G(E)$  возрастает более чем в два раза, в то время как теплоемкость при температуре 10 К увеличивается лишь на 6%.

Таким образом, при наклороживании соединения  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  установлено существенное увеличение интенсивности спектра неупругого рассеяния нейтронов в низкоэнергетической области, при этом его зависимость от температуры не соответствует бозе-статистике. Также наблюдается увеличение низкотемпературной теплоемкости, однако величина изменения значительно меньше. Для прояснения этого противоречия предполагается проведение дополнительных измерений импульсной зависимости рассеяния нейтронов на установке с более высоким энергетическим разрешением.

Работа выполнена в рамках проектов № 93161, № 93078 и № 93118, при поддержке проекта № 93192 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

### Список литературы

- [1] Bednorz J.G., Muller K.A. Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [2] Cava R.J., van Dover R.B., Batlogg B., Reitman E.A. Phys. Rev. Lett. **58**, 408 (1987).
- [3] Grant P.M., Parkin S.S.P., Lee V.Y., Engler E.M., Ramirez M.L., Vazquez J.E., Lim G., Jacowitz R.D., Greene R.L. Phys. Rev. Lett. **58**, 2482 (1987).
- [4] Grenier J.-C. Physica C **202**, 209 (1992).
- [5] Jorgensen J.D., Dabrowski B., Pei S., Hinks D.G., Soderholm L., Morosin B., Schirber J.E., Venturini E.L., Ginley D.S. Phys. Rev. B **38**, 11337 (1988).
- [6] Chaillout C., Cheong S.W., Marezio M., Fisk Z., Lehmann M.S., Morosin B., Schirber J.E. Physica C **158**, 183 (1989).
- [7] Иванов А.С., Митрофанов Н.Л., Румянцев А.Ю., Черноплеков Н.А., Быков А.В., Мельников О.К. СФХТ **1**, 2, 21 (1988).
- [8] Паршин П.П., Землянов М.Г., Панова Г.Х., Хлопкин М.Н., Черноплеков Н.А., Шиков А.А. СФХТ **1**, 2, 34 (1988).
- [9] Renker B., Gompf F., Gering E., Nucker N., Ewert D., Reichardt W., Reitschel H. Z. Phys. B **67**, 15 (1987).
- [10] Сырых Г.Ф., Глазков В.П. СФХТ **5**, 2171 (1992).
- [11] Балуга Г., Белушкин А.В., Брагин С.И. Сообщение ОИЯИ, P13-84-242. Дубна (1984).
- [12] Хлопкин М.Н., Черноплеков Н.А., Черемных П.А. Препринт ИАЭ-3549/10. М. (1982).
- [13] Черноплеков Н.А., Землянов М.Г., Бровман Е.Г., Чечерин А.К. ФТТ **5**, 1, 112 (1963).
- [14] Каган Ю. Материалы школы по теории дефектов в кристаллах и радиационных нарушений. Телави (1965). Тбилиси (1966).
- [15] Rosseinsky M.J., Day P., Prassides K., Dianoux A.J. Phys. Rev. B **37**, 2231 (1988).
- [16] Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Шарпатая Г.А., Шаплыгин И.С., Залукаев В.Л. ЖНХ **26**, 546 (1981).
- [17] Захаров А.А., Суетин А.В., Хлопкин М.Н. 29 совещание по физике низких температур. Тез. докл. Казань (1992). Ч. 1. С. С3.
- [18] Kobayashi T., Kumayasu S., Amaya K., Ishida K., Kitaoka Y., Asayama K. J. Phys. Soc. Jap. **57**, 2261 (1988).
- [19] Блинкин В.А., Витебский И.М., Захаров А.А., Пашкевич Ю.Г., Соболев В.Л., Суетин А.В., Хлопкин М.Н., Шахов В.В. Препринт ИМК-92-31. Харьков (1992).
- [20] Junod A., Jarlborg T., Muller J. Phys. Rev. B **27**, 1568 (1983).