

К-78

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

17-95-158

На правах рукописи
УДК 538.945

КРАСАВИН
Сергей Евгеньевич

**СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ
В СОЕДИНЕНИЯХ КУПРАТА ЛАНТАНА**

Специальность: 01.04.02 — теоретическая физика

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Дубна 1995

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики
им. Н.Н. Боголюбова Объединенного института ядерных исследований.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор

Н.М. Плакида

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор

А.П. Жернов

доктор физико-математических наук,
профессор

И.В. Стасюк

Ведущая организация:

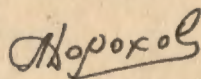
Институт физики металлов Уральское отделение РАН

Защита диссертации состоится ^{на} 31 апреля 1995 г. в 15 часов
на заседании специализированного совета К047.01.01 при Лаборатории теоретической
физики Объединенного института ядерных исследований по адресу: Московская обл.
г. Дубна.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Объединенного института ядерных
исследований.

Автореферат разослан апреля 1995 г.

Ученый секретарь
специализированного совета К047.01.01
доктор физико-математических наук


А.Е. Дорохов

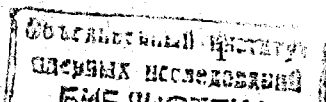
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В 1986 году швейцарские физики К. А. Мюллер и Й. Г. Беднорц обнаружили явление сверхпроводимости в соединении Ba-La-Cu-O при температуре около 35K. В последующих экспериментальных исследованиях было показано, что температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c для соединения Y-Ba-Cu-O составляет $T_c \approx 90K$. К настоящему времени для соединений типа $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ ($n \geq 3$) в условиях высокого давления обнаружена величина $T_c \approx 160K$. Кроме высокой критической температуры, для медно-оксидных соединений были выявлены другие, аномальные с точки зрения традиционной сверхпроводимости свойства, малая длина когерентности, высокие критические магнитные поля, квазидвумерный характер электронных свойств. Явление сверхпроводимости в купратах реализуется при низких значениях плотности носителей, при сильной зависимости всех

свойств этих соединений от их концентрации

Попытки теоретического объяснения многочисленных экспериментальных свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) привели к возникновению большого числа моделей. Это в первую очередь модели, в которых учитывается сильное кулоновское отталкивание на узлах меди. Исследование сверхпроводящих корреляций в таких моделях без учета дополнительного взаимодействия с притяжением не дает убедительного ответа на вопрос о реальном механизме спаривания и высоких температурах перехода в сверхпроводящее состояние в этих соедине-



ниях. Другую группу составляют теории, в которых рассматривается сильное взаимодействие электронов (дырок) с некоторой бозонной подсистемой. В качестве бозонной подсистемы могут выступать фононы, магнаны, плазмоны, экситоны. Спаривание между электронами (дырками) в данном случае осуществляется за счет обмена такими бозонами. В то же время, как показали многочисленные исследования, объяснить все свойства ВТСП в рамках одного подхода не представляется возможным, и вызывают интерес модели, в которых учитывается как сильное кулоновское отталкивание между носителями, так и притяжение, обусловленное взаимодействием с бозонами. Одним из теоретических направлений в изучении свойств ВТСП является исследование роли фононов в этих соединениях и их влияние на сверхпроводящие свойства. О важной роли фононной подсистемы свидетельствуют следующие факты:

1. Исследования сдвига фононных частот и их уширения при переходе в сверхпроводящее состояние в соединениях RBCO указывают на появление щели в спектре квазичастиц со значением $2\Delta/kT_c \approx 5$.
2. Во всех купратах обнаружены локальные структурные искажения в кислородной подрешетке при переходе в сверхпроводящее состояние, что также свидетельствует о сильном электрон-фононном взаимодействии.
3. Наличие эффекта Фано в соединениях LSCO и YBCO свидетельствует о сильной связи некоторых оптических мод с носителями заряда.

Таким образом, изложенное выше указывает на то, что, наряду с сильными кулоновскими корреляциями, учет электрон-фононного взаимодействия представляется важным при разработке механизма ВТСП. Одним из наиболее ярких проявлений взаимосвязи решеточной неустойчивости с электронной подсистемой является корреляция между температурой сверхпроводящего перехода T_c и структурой в соединениях $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (LMCO) где $\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$. В данном классе соединений наблюдается последовательность структурных фазовых переходов (СФП) из высокотемпературной тетрагональной фазы ($T, I4/mmm$) в низкотемпературную орторомбическую $O1$ ($Bmab$) и низкотемпературную тетрагональную НТТ ($P4_2/nct$) фазы. Имеется промежуточная орторомбическая фаза с симметрией $O2$ ($Pccn$). В экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов было показано, что данные СФП обусловлены конденсацией мягкой ротационной моды типа "качания" в точке X зоны Бриллюэна для двухлучевой звезды с волновыми векторами $\mathbf{k}_X(1, 2) = (\pi/a)(\pm 1, 1, 0)$ и жестким вращением октаэдров CuO_6 вокруг осей $[1, 1, 0]$ и $[-1, 1, 0]$.

При СФП в $P4_2/nct$ фазу наблюдается резкое подавление T_c в соединении $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ при $x = 1/8$. Кроме того, в соединении $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ была обнаружена прямая зависимость между СФП и T_c . Принимая во внимание указанные экспериментальные данные, свидетельствующие о корреляции между температурой перехода в сверхпроводящее состояние и структурой в LMCO соединениях, представляется важным теоретическое описание СФП в данном классе соединений.

Цель диссертации

Целью диссертационной работы являлось:

1. Построение микроскопической ангармонической модели динамики решетки соединений $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, относящихся к классу высокотемпературных сверхпроводников.
2. Описание последовательности СФП $I4/mmm \rightarrow Vmab \rightarrow P4_2/nct$ в данном соединении на основе развитой самосогласованной теории.
3. Изучение влияния СФП на температуру сверхпроводящего перехода T_c .
4. Исследование возможности проявления неэргодического (стеклоподобного) поведения в купрате лантана вблизи СФП $I4/mmm \rightarrow Vmab$ в рамках самосогласованной теории взаимодействующих мод.

Научная новизна

В рамках метода самосогласованных фононов на основе микроскопического гамильтониана получена самосогласованная система уравнений для описания СФП $I4/mmm \rightarrow Vmab \rightarrow P4_2/nct$ в LSCO соединениях. Получены зависимости частот мягкой моды от температуры, которые качественно совпадают с экспериментально наблюдаемыми кривыми. Получено и проанализировано выражение для свободной энергии системы. Показано, что симметрия низкотемпературной фазы определяется величинами модельных, ангармонических констант, входящих в свободную энергию.

Впервые в рамках эффективной модели электрон-фононного взаимодействия с учетом СФП получена зависимость T_c от концентрации носителей заряда n в НТТ-фазе, где наблюдалось резкое падение T_c при половинном заполнении эффективной кислородной зоны ($n \approx 2$). Впервые исследована возможность проявления неэргодического поведения, как критерия возникновения структурных аномалий, в соединениях La_2CuO_4 . Получены численные оценки температурной области существования неэргодического поведения.

Научная и практическая значимость работы
Использование представления локальных нормальных координат и вариационного принципа Боголюбова позволяют получить спектр физических характеристик (температура СФП, собственные частоты мод и т.д.) для описания СФП, обусловленных ротационными модами, в перовскитоподобных соединениях. Приведенный в диссертации формализм может быть применен для изучения электрон-фононного взаимодействия в системах со структурной неустойчивостью. Кроме того, предложенный подход может быть важен при изучении стеклоподобного поведения в перовскитах.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработана микроскопическая ангармоническая модель динамики решетки соединений $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ для описания моды типа "качания" и ее взаимодействие с деформациями. Используя представление локальной нормальной координаты (ЛНК) и метод самосогласованных фононов, вычислена свободная энергия системы. Получены

равновесные значения параметров порядка и равновесные деформации на основании вариационного подхода для свободной энергии, а также собственные частоты мягкой моды в Т₀ и НТТ фазах.

2. Получена самосогласованная система уравнений, позволяющая описать структурные фазовые переходы: $I4/mmm \rightarrow Bmab \rightarrow P4_2/nct$ в соединении $LMCO$. Анализ модельного выражения для свободной энергии показал, что переход в О или НТТ фазу зависит от величин параметров ангармонизма, деформационных констант связи, а также коэффициентов жесткости, входящих в уравнение для свободной энергии, которые, в свою очередь, сильно зависят от концентрации примесей.

3. На основе самосогласованной системы уравнений получены зависимости частоты мягкой моды от температуры для всех структурных модификаций.

4. На основе эффективной двухзонной электрон-фононной модели для соединений $La_{2-x}M_xCuO_4$, а также микроскопической ангармонической модели была оценена температура сверхпроводящего перехода T_c в Т₀ и НТТ фазах в зависимости от концентрации дырок n на кислородных $O2p_{\sigma}$ орбиталях. Провал T_c при половинном заполнении ($n \simeq 2$) был получен для НТТ фазы, и объясняется расщеплением двух кислородных зон при переходе системы в данную структурную фазу. Результаты вычислений качественно согласуются с экспериментами.

5. В рамках ангармонической модели мягкой ротационной моды рас-

считана зависимость параметра неэргодичности от температуры для соединения La_2CuO_4 . Численные значения параметров модели определялись исходя из двух теоретических подходов: приближения локальной плотности и определения энергии Маделунга. Получены оценки величины интервала существования центрального пика выше точки СФП.

Апробация работы

Материалы, представленные в диссертации, докладывались на семинарах в Лаборатории теоретической физики им. Боголюбова ОИЯИ, а также III Международной конференции по ВТСП (г. Каназава, 22-26 июля, 1991 г. Япония), на 29 Совещании по физике низких температур (Казань, 1992 г.), Международной конференции "Решеточные эффекты в ВТСП" (Санта-Фе, 1992 г. США), Международном симпозиуме "Форум по новым материалам" (Флоренция, 1994 г. Италия). Основные результаты диссертации опубликованы в работах [1-6].

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, приложения, заключения, а также списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации – 70 страниц машинописного текста, в том числе 13 рисунков и две таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении дано краткое описание современного состояния про-

блемы ВТСП, сформулирована цель работы, описана структура диссертации.

Первая глава посвящена описанию СФП в соединениях $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$. Приведены экспериментальные факты, свидетельствующие о взаимосвязи СФП со сверхпроводимостью. Изложены основные теоретические модели по описанию СФП и их связи со сверхпроводимостью.

Вторая глава является основной и посвящена рассмотрению микроскопической ангармонической модели для описания СФП в соединениях $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$. В разделе 2.1 формулируется модель, которая описывает смещения атомов кислорода октаэдра CuO_6 в мягкой моде типа "качания". Полный гамильтониан имеет вид:

$$H = H_R + H_{R-\epsilon} + H_\epsilon, \quad (1)$$

где H_R - решеточная часть гамильтониана (1); $H_{R-\epsilon}$ описывает взаимодействие смещений атомов кислорода с локальными деформациями; H_ϵ - деформационный вклад в энергию решетки. Решеточная часть гамильтониана представляется в виде:

$$H_R = \frac{m}{2} \sum_{l,k,\alpha} \dot{u}_\alpha^2(l,k) + \frac{1}{2} \sum_{l',k,k'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{kk'}^{\alpha\beta} u_\alpha(l,k) u_\beta(l',k') + \frac{B_0}{4} \sum_{l,k=1,2} u_z^4(l,k) + \frac{B_1}{4} \sum_{l,k=3,4} (u_x^4(l,k) + u_y^4(l,k)) + \frac{B_2}{2} \sum_{l,k=3,4} u_x^2(l,k) u_y^2(l,k). \quad (2)$$

Здесь $u_\alpha(l,k)$ - α -я компонента смещения атомов кислорода в плоскости CuO_2 при $k = 1, 2$ и вершинных атомов при $k = 3, 4$ в l -й примитивной ячейке, m - масса атома кислорода, $\Phi_{kk'}^{\alpha\beta}$ - гармоническая силовая постоянная, B_0, B_1, B_2 - константы локального ангармонического

взаимодействия. Второй член в гамильтониане (1) имеет вид:

$$H_{R-\epsilon} = (1/2) \sum_{l,k} g_{\alpha\beta\delta\gamma}^k E_{\alpha\beta}(l) u_\delta(lk) u_\gamma(lk), \quad (3)$$

где константы связи $g_{\alpha\beta\delta\gamma}^k$ даются тензором четвертого ранга:

$$g_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{k=1,2} \equiv g_{\mu 3}^k, \quad g_{\alpha\beta,\delta\gamma}^{k=3,4} \equiv g_{\mu\nu} (\nu = 1, 2, 6). \quad (4)$$

Принимая во внимание локальную симметрию кислородных позиций (D_{2h} для $k = 1, 2$ и C_{4v} для $k = 3, 4$), находим семь ненулевых компонент:

$$g_{13}^{(1)} = g_{23}^{(2)} = g_{13}; \quad g_{11}^{(3)} = g_{22}^{(4)} = g_{11}; \quad g_{23}^{(1)} = g_{13}^{(2)} = g_{23}.$$

Смещения атомов кислорода в мягкой ротационной моде удобно представить с помощью локальных нормальных координат - (ЛНК):

$$u_z(l,k) = \frac{1}{2\sqrt{2}m} e_{z\lambda k} [R_\lambda(l + \xi_a) - R_\lambda(l)]; \quad \xi_1 = (1, 0, 0), \quad \xi_2 = (0, 1, 0). \quad (5)$$

ЛНК в представлении (5) описывают смещения атомов кислорода $k = 1, 2$ в плоскости CuO_2 при повороте октаэдра вокруг осей $\lambda = 2(1) \equiv y(x)$, m - масса атома кислорода, $e_{\alpha\beta\gamma}$ - антисимметричный тензор Леви-Чевита. Аналогично вводятся ЛНК для вершинных атомов кислорода.

Представляя ЛНК в виде статической части $\langle\langle R_s(l) \rangle\rangle = A_s e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{l}}$, $s = 1, 2$ и флюктуационной мы получаем окончательный, эффективный гамильтониан для описания СФП в этом соединении.

В разделе 2.2 излагается метод самосогласованных фононов, в основе которого лежит вариационный принцип Боголюбова. Согласно этому

методу, модельная свободная энергия является верхней оценкой истинной свободной энергии. При этом:

$$F_{mod}(H) = F(H_0) + \frac{Sp(H'e^{-H_0/T})}{Sp(e^{-H_0/T})} \equiv F(H_0) + \langle H - H_0 \rangle_0, \quad (6)$$

где $F(H)$ - истинная свободная энергия системы; $F_{mod}(H)$ - модельная свободная энергия системы; H_0 - пробный гармонический гамильтониан; H - модельный гамильтониан.

Используя данный метод, найдем выражение для F_{mod} - модельной свободной энергии. Минимизируя модельную свободную энергию по параметру порядка, корреляционной функции, получаем уравнение для параметра порядка, а также выражение для частоты мягкой моды выше и ниже точки СФП. Таким образом, получена самосогласованная система уравнений, позволяющая описать СФП $I4/mmm \rightarrow Bmab \rightarrow P4_2/nct$, определить температуру СФП при заданных параметрах модели, получить температурные зависимости частоты мягкой моды. Разделы 2.4 и 2.5 посвящены анализу модельной свободной энергии. Принимая во внимание тот факт, что параметры u и v , входящие в выражение для F_{mod} , содержат микроскопические ангармонические параметры B_0 , B_1 и B_2 , а также параметры деформации, анализируется возможность СФП в ту или иную фазу. Показано, что для концентрации примесей $x \approx 0.12$, в данной модели реализуется переход в НТТ фазу. Отмечено также, что деформационная перенормировка параметра \tilde{v} ($\tilde{v} = v - \gamma/C_{66}$) сравнима по величине с исходным параметром v . Вследствии этого небольшое изменение параметров ангармонизма B_i ($i = 0, 1, 2$) и деформационной константы связи γ или коэффициента жесткости C_{66} при изменении концентрации примесей может привести

к изменению знака параметра \tilde{v} и переходу в О фазу.

Третья глава диссертации посвящена вычислению зависимости T_c от концентрации кислородных дырок n во всех структурных фазах.

В разделе 3.1 формулируется модель, гамильтониан которой состоит из электронной части, описывающей дырочный спектр кислородной подрешетки CuO_2 плоскости, содержащей две зоны, эффективной электрон-фононной части и фононной, описываемой гамильтонианом (1). Электрон-фононное взаимодействие дается следующим выражением:

$$H_{el-R} = g_1 \sum_l \sum_{i\sigma} p_{i\sigma}^+(l) p_{i\sigma}(l) u_z^2(l) + g_2 \sum_l \sum_{ij\sigma} p_{i\sigma}^+(l) p_{i\sigma}(l) u_z^2(l_j). \quad (7)$$

Здесь $p_{i\sigma}^+(l)$ ($p_{i\sigma}(l)$) - операторы рождения (уничтожения) кислородных дырок на $O2p_\sigma$ орбиталях в CuO_2 решетке; g_1 (g_2) < 0 - эффективные параметры электрон-фононного взаимодействия между дырками на узле i и i -м (j -м) смещением атома кислорода в ротационной моде. На основе зонного представления и ЛНК (5), был получен дырочный спектр с учетом структурных искажений в CuO_2 плоскости. При этом, в отличие от О - фазы, в НТТ - фазе наблюдалось расщепление кислородной зоны, как следствие неэквивалентности атомов кислорода CuO_2 плоскости вдоль направлений x и y .

Раздел 3.2 посвящен исследованию сверхпроводящих свойств рассматриваемой модели. Используя метод двухвременных функций Грина и вводя операторы в представлении Намбу, получаем уравнения для вычисления $T_c(n)$ зависимости при отличном от нуля структурном параметре порядка, что позволяет определить температуру перехода в сверхпроводящее состояние во всех структурных фазах.

Как было показано, $T_c(n)$ достигает максимума вблизи сингулярности Ван-Хова при половинном заполнении эффективной кислородной зоны ($n \approx 2$), тогда как в НТТ фазе мы имеем провал $T_c(n)$ при половинном заполнении. Это связано с появлением щели в эффективной кислородной зоне из-за неэквивалентности атомов кислорода в НТТ фазе. Когда уровень Ферми попадает в щель, при половинном заполнении, плотность состояний стремится к нулю, что, в свою очередь, ведет к подавлению T_c . Данная модель дает качественное объяснение провала T_c при $x \approx 0.12$ для соединения $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$.

В последней, четвертой главе исследуется возможность возникновения неэргодического поведения в купрате лантана в температурном диапазоне $T_0 < T < T_g$ (T_0 - температура СФП, T_g - температура перехода в неэргодическую область). В разделе 4.1 приводится физическое обоснование введения параметра неэргодичности:

$$L_{ij} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle u_i(t) u_j(0) \rangle. \quad (8)$$

Здесь $u_i(t)$ - локальные смещения атомов вблизи положения равновесия, $\langle \dots \rangle$ - термодинамическое усреднение. Если система неэргодична, то в ней существуют не исчезающие со временем ($t \rightarrow \infty$) долговременные корреляции локальных атомных смещений. Наряду с этим, в разделе дана общая схема вычисления параметра L_{ij} через функцию релаксации:

$$\Phi_{ij}(t) = \int_0^\beta d\tau \langle u_i(t - i\tau) u_j \rangle, \quad \beta = 1/k_B T. \quad (9)$$

В разделе 4.2 приводится модельный гамильтониан, описывающий динамику плоскостных атомов кислорода в ротационной моде и исполь-

зуется метод Цванцига-Мори для вычисления функции релаксации рассматриваемой системы. Численные расчеты зависимости $L_{ij}(T)$ приведены в разделе 4.3 для двух альтернативных наборов параметров. Показано, что имеется, хотя и достаточно узкий, температурный интервал, где $L_{ij}(T) \neq 0$.

В приложении в рамках скалярной решеточной модели ϕ^4 со структурной неустойчивостью, рассматривается возможность появления фазы структурного стекла в твердом растворе при учете квантовых флуктуаций. Как показано, учет квантовых флуктуаций заметно влияет на СФП. С увеличением вклада квантовых флуктуаций, увеличивается область перехода в фазу структурного стекла.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана микроскопическая ангармоническая модель динамики решетки для соединений $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca} \dots$
2. В рамках метода самосогласованных фононов (вариационный принцип Боголюбова) вычислены собственные частоты мягкой ротационной моды типа "качания" в широком температурном интервале для T ($I4/mmm$), O ($Bmab$) и НТТ ($P4_2/nct$) фаз, а также свободная энергия системы. На основе самосогласованной системы уравнений построены зависимости частоты мягкой моды и параметра порядка от температуры.
3. Построена эффективная двухзонная модель электрон-фононного взаимодействия для вычисления температуры сверхпроводимости T_c .

как функции концентрации дырок на кислородных $O2p_{\sigma}$ орбиталях во всех структурных фазах.

4. Показано, что возникает провал в концентрационной зависимости T_c при половинном заполнении эффективной кислородной зоны ($n \approx 2$) в НТТ фазе, что является качественным объяснением этого явления в соединении $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ при $x \approx 0.12$.
5. Получена зависимость параметра неэргодичности от температуры для соединения La_2CuO_4 с использованием проекционной техники Цванцига-Мори (в рамках микроскопической ангармонической модели). Оценена величина интервала существования центрального пика, являющегося критерием неэргодического поведения.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. S.E.Krasavin Effects of quantum fluctuations in structural glass model JINR Rapid Communication N6, (1988), 22-27.
2. S.E.Krasavin, E.A.Kornilov Nonergodic behaviour in the structural phase transition model in La_2CuO_4 , Сверхпроводимость: физика химия техника том 3, (1990), 1969-2132.
3. N.M.Plakida, S.E.Krasavin A Dynamical Model of the structural phase transition in La_2CuO_4 , Phys.Lett.A, 158, (1991), 313.
4. N.M.Plakida, S.E.Krasavin A Microscopical model of anharmonic lattice dynamics of La_2CuO_4 , Physica C 185-189; (1991), 1531-1532.

5. S.E.Krasavin, N.M.Plakida A Microscopical Model of the structural phase transition in $La_{2-x}M_xCuO_4$, Сверхпроводимость: физика химия техника том 5, (1992), 1173-1185.

6. N.M.Plakida, S.E.Krasavin A Microscopical model of the structural phase transitions in $La_{2-x}M_xCuO_4$ Ferroelectrics, 144, (1993), 167-171.

Рукопись поступила в издательский отдел
11 апреля 1995 года.