

Nova elektronska uređenja u kupratnim supravodičima

Najev, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:292297>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Ana Najev

NOVA ELEKTRONSKA UREĐENJA U
KUPRATNIM SUPRAVODIČIMA

Diplomski rad

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

Ana Najev

Diplomski rad

**Nova elektronska uređenja u
kupratnim supravodičima**

Voditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Miroslav Požek

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za nuklearnu magnetsku rezonanciju i mikrovalna mjerenja na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu uz financiranje Hrvatske zaklade za znanost (Projekt IP-11-2013-2729 LOMEDY). Ovim putem zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Miroslavu Požeku na pruženoj prilici te svim poticajima i ohrabrenjima tijekom izrade ovog rada. Također mu zahvaljujem na uloženom vremenu i korisnim savjetima pri pisanju istog. Njegov koncizan i pedantan pristup uvijek će mi biti za primjer.

Posebno zahvaljujem dr. sc. Damjanu Pelcu bez čije upornosti i motivacije ovaj rad ne bi bio moguć. Iskreno mu hvala na prenesenom znanju, uloženom vremenu i pristupačnosti.

Nadalje, zahvaljujem Mariji Vučković na uzorcima korištenim u ovom radu te svim savjetima i poticajnim razgovorima.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Mihaelu Grbiću i Tončiju Cvitaniću koji su uvijek bili spremni uskočiti kad je trebala pomoć.

Hvala Teodoru Klaseru i doc. dr. sc. Željku Skoku na provedenoj analizi uzoraka.

Hvala grupi prof. Sasagawe iz Tokyo Institute of Technology te Biqiong Yu iz grupe profesora Martina Grevena sa Sveučilišta Minnesota na monokristalnim uzorcima korištenim u ovom radu.

Na kraju zahvaljujem svojim roditeljima koji su me uvijek bezuvjetno poticali da slijedim svoje snove.

Sažetak

U ovom radu izneseni su rezultati mjerenja toplinskog kapaciteta jako poddopiranih uzoraka $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ dopiranih sa $x = 1.5\%$, 2% , 2.5% , 3% i 3.5% stroncija. U tu svrhu korištena je posebno izrađena proba bazirana na diferencijalnoj metodi mjerenja malih toplinskih kapaciteta ispod sobne temperature. Visoka osjetljivost ovakve probe potvrđena je detekcijom supravodljivog prijelaza uzorka LSCO-a dopiranja $x = 12.5\%$ jako male mase. Iznesen je poseban postupak modeliranja pozadine i određivanja malih signala faznih prijelaza pri analizi dobivenih podataka. Izmjereni su vrhovi u toplinskom kapacitetu navedenih poddopiranih uzoraka za koje postoje indicije da su povezani s novim oblikom uređenja u ovim sustavima. Ako teorijski predviđena feronematska faza odgovara takvim faznim prijelazima, ona ima potencijala produbiti razumijevanje kupratnih supravodiča.

Ključne riječi: visokotemperaturni supravodiči, kuprati, feronematik, fazni dijagram, kalorimetrija

New electron orders in cuprate superconductors

Abstract

In this thesis we present the measurements of specific heat on heavily underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ samples for strontium doping of $x = 1.5\%$, 2% , 2.5% , 3% and 3.5% . The measurements were carried out using a home-made probe which is able to differentially measure small heat capacity at low temperatures. We have confirmed the high sensitivity of our probe by measuring the superconducting transition of a small LSCO sample of $x = 12.5\%$ doping. A procedure of obtaining phase transition peaks by modeling the background of acquired data is presented. We report detection of peaks in the specific heat of mentioned samples which could be related to a new form of order. If the theoretically predicted ferronematic is this kind of order, it has the potential of deepening our understanding of cuprate superconductors.

Keywords: high temperature superconductors, cuprates, ferronematic, phase diagram, calorimetry

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Kuprati i kompleksna elektronska uređenja	2
2.1	Fazni dijagram LSCO u ovisnosti o dopiranju	2
2.2	Dopiranje Mottovog izolatora	5
2.3	Feronematik	13
3	Uzorci i njihova sinteza	17
4	Eksperimentalni postav i mjerenje toplinskog kapaciteta	21
4.1	Eksperimentalna realizacija postava za DTA uzoraka	22
4.2	Princip mjerenja	25
5	Rezultati mjerenja i rasprava	28
5.1	Provjera osjetljivosti metode	28
5.2	Rezultati mjerenja jako poddopiranih uzoraka LSCO-a	30
5.3	Budući planovi i poboljšanje metode	35
6	Zaključak	37
	Dodaci	38
A	Programski kod za prilagodbu	38
	Literatura	39

1 Uvod

Supravodljivost, svojstvo vođenja struje bez otpora, ne prestaje biti intenzivan predmet istraživanja još od svog otkrića 1911. godine. Prvi konkretan opis ove pojave daje nam *BCS teorija* koja se bazira na sparivanju elektrona izmjenom fonona (kvanta vibracije kristalne rešetke) u tzv. Cooperove parove. Ovakvo kvantno-mehaničko stanje iznenađujuće je robusno na defekte i nečistoće koje pronalazimo u realnim materijalima. Daljnja istraživanja na sve kompleksnijim spojevima dovela su do otkrića visokotemperaturnih supravodiča i preispitala dotadašnja saznanja o supravodljivosti.

Bednorz i Müller na uzroku spoja $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (LBCO) otkrili su 1986. godine visokotemperaturnu supravodljivost s temperaturom prijelaza od $T_C \approx 30\text{K}$ [1]. Ovo otkriće potaklo je daljnja istraživanja spojeva iz porodice kuprata od koji su mnoga imala temperature supravodljivog prijelaza iznad temperature tekućeg dušika (77K). Tako visoke kritične temperature ne mogu se objasniti standardnom BCS supravodljivošću za ovakve spojeve. Jake korelacije u elektronskom sustavu, koje su posljedica kompleksne strukture visokotemperaturnih supravodiča, uz supravodljivost nude veliko bogatstvo isprepletenih fenomena čije se objašnjenje traži dan danas.

Upravo su vrlo recentna teorijska objašnjenja i predviđanja [2] elektronskih uređenja u jako poddopiranom režimu kupratnih supravodiča poslužila kao motivacija ovom radu. Glavna namjera rada je razviti dovoljno osjetljivu metodu za mjerenje toplinskog kapaciteta kako bi se ponudio eksperimentalni dokaz za takva teorijska predviđanja. Uz mjerenja na već dostupnim uzorcima, sintetizirani su novi kako bi se popunile praznine u faznom dijagramu. Time se postižu preduvjeti za potragu za novim fazama elektronskih uređenja.

2 Kuprati i kompleksna elektronska uređenja

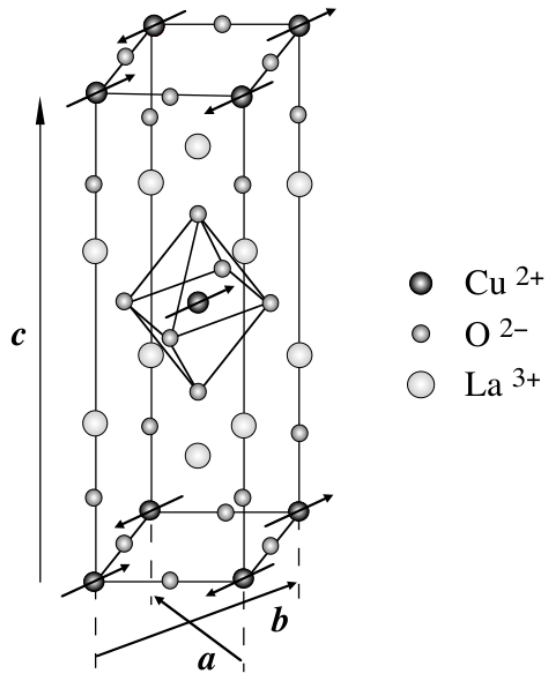
Kupratima nazivamo porodicu spojeva slojevite perovskitne strukture CuO_2 ravnina između kojih se nalaze blokovi rezervoara naboja. Oni se dijele u nekoliko podklasa [3]:

- $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (LMCO), $\text{M}=\{\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}\}$
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO)
- $\text{A}_m\text{M}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ gdje je $\text{A}=\{\text{Bi}, \text{Tl}, \text{Hg}\}$ i $\text{M}=\{\text{Ba}, \text{Sr}\}$
- $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

U spojevima s Nd pronalazimo elektronsku vodljivost, dok su u ostalim spojevima nosioci naboja šupljine. Općenito, vrijednost kritične temperature supravodljivog prijelaza jako ovisi o dopiranju, koncentraciji kisika te ostalim oblicima nereda. Unatoč velikoj raznolikosti, kuprate povezuje zajednički strukturni element - CuO_2 ravnine jedinstvene elektronske i magnetske strukture. Supravodljivo stanje tvore singletni Cooperovi parovi d-simetrije nosioca naboja te popratno dolazi do otvaranja procijepa u spektru kao kod konvencionalnih BCS supravodiča, no tu sva sličnost prestaje. Daljnja diskusija bazirat će se na spoju $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO), na kojem su provedena mjerenja.

2.1 Fazni dijagram LSCO u ovisnosti o dopiranju

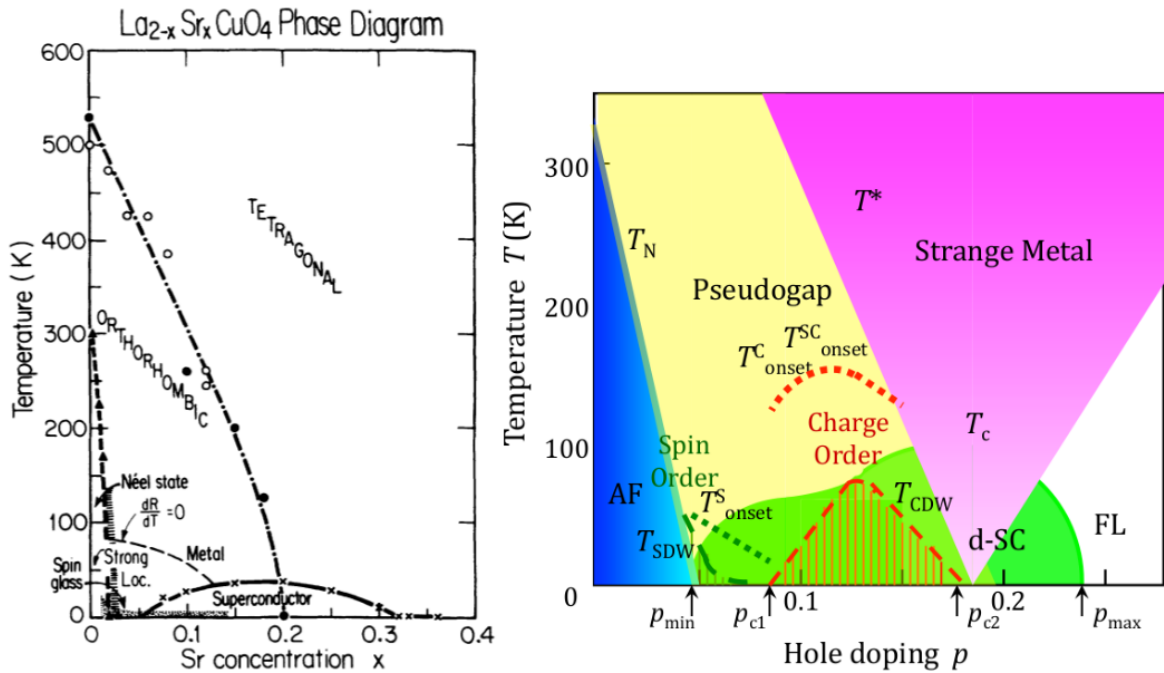
Nedopirani spoj La_2CuO_4 (Slika 2.1) strukturno se razlikuje na temperaturama iznad i ispod 525K. Snižavanjem temperature ispod te kritične vrijednosti dolazi do strukturnog prijelaza iz tetragonskog u ortorompsko uređenje. Dodatno, na sobnim temperaturama ovakav spoj pokazuje magnetski prijelaz u kojem dolazi do antiferomagnetskog uređenja spinova. Ispod Neelove temperature $T_N=325\text{K}$ manifestira se antiferomagnetizam duž a osi ortorompske strukture antiparalelnom izmjenom susjednih spinova (usmjerenih duž b osi) na bakrovim ionima. Antiferomagnetizam je posljedica stanja Mottovog izolatora koje nam potvrđuje važnost jakih elektronskih interakcija u ovom materijalu. Ovaj spoj se dopira postavljanjem dvovalentnog iona stroncija na mjesto trovalentnog lantana. Na taj način Sr, koji posjeduje jedan elektron manje, proporcionalno dopira spoj šupljinama i tako izmjenjuje koncentraciju



Slika 2.1: Prikaz kristalne i magnetske strukture La_2CuO_4 na kojoj je crnim strelicama označena spinska konfiguracija bakrovih iona. Preuzeto iz [6].

naboja u Cu-O ravninama. Dopirane šupljine mogu preskakati s jednog Cu atoma na drugi što im efektivno „oduzima“ spin i razbija magnetske veze. Već za jako mala dopiranja, dugodosežni antiferomagnetizam se narušava i spoj postaje vodljiv. Na jako niskim temperaturama u LSCO-u dolazi do dinamičkog uređenja spinova u tzv. spinsko staklo, a daljnjim dopiranjem pronalazimo supravodljivost. Temperatura supravodljivog prijelaza ima karakterističnu paraboličnu ovisnost o koncentraciji šupljina i javlja se za dopiranja između $6\% \lesssim x \lesssim 26\%$. Optimalno dopiranje x_{opt} (za LSCO $x \approx 16\%$), za koje se postiže najviša vrijednost temperature supravodljivog prijelaza (za LSCO $T_C \approx 39\text{K}$), predstavlja granicu kojom se odjeljuju dva dijela faznog dijagrama (Slika 2.2). Spojeve u kojima je koncentracija šupljina $x < x_{opt}$ nazivamo poddopiranim, a one u kojima je $x > x_{opt}$ naddopiranim. Ta se dva režima po svojim svojstvima vrlo razlikuju.

U poddopiranom području velik dio faznog dijagrama ispod karakteristične temperature T^* sačinjava tzv. pseudoprocijep. Tada se otvara procijep u elektronskom spektru i dolazi do jakog potiskivanja elektronske gustoće na niskim energijama koju nije lako povezati s nekim oblikom slomljene simetrije. Temperatura T^* na kojoj se pojavljuje pseudoprocijep je puno viša od temperature supravodljivog prijelaza te za razliku od T_C -a, raste kako se dopiranje smanjuje [5]. Supravodljivost je nestabil-



Slika 2.2: Lijevo, fazni dijagram $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ u ovisnost o koncentraciji dopiranih šupljina x . Preuzeto iz [7]. Desno, recentni shematski fazni dijagram kuprata s prikazom raznih elektronskih uređenja koja su još uvijek predmet istraživanja. AF predstavlja antiferomagnet, d-SC d-valnu supravodljivost, a FL fermijevu tekućinu. SDW i CDW su spinski i nabojni valovi gustoće. Preuzeto iz [4].

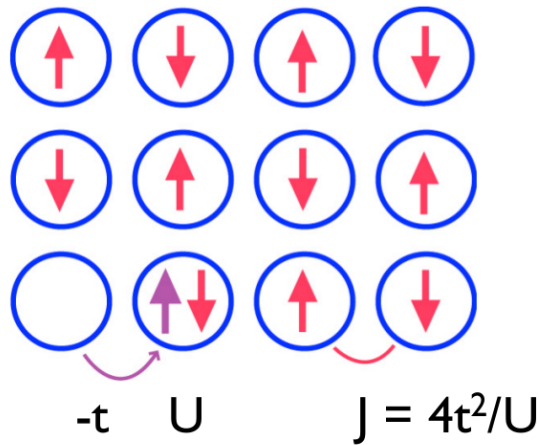
nost normalnog stanja, stoga je za njeno potpuno razumijevanje potrebno poznavati stanje iz kojeg nastaje. Otvoreno je pitanje je li pseudoprocijep ono stanje iz kojeg se snižavanjem temperature kondenzira supravodljivost, ili je ono faza s kojom se supravodljivost u kupratima natječe [5]. Također, nije sasvim jasno u kakvom je odnosu stanje pseudoprocijepa s osnovnim stanjem Mottovog antiferomagneta. U istom dijelu faznog dijagrama (Slika 2.2, desno) pronalazimo razne oblike nabojnih (CDW) i spinskih (SDW) valova gustoće te elektronskog nematskog uređenja čija veza s pseudoprocijepom još uvijek nije razjašnjena. Ta se navedena uređenja, zbog bliskih energijskih skala, natječu i sa samom supravodljivošću [4]. Sve to čini ovaj dio faznog dijagrama kuprata vrlo aktualnim predmetom istraživanja.

S druge strane, u naddopiranom režimu supravodljivo stanje se narušava te se stvara fermijeva tekućina dopiranih šupljina čija su svojstva vrlo slična običnim metalima. U tom dijelu faznog dijagrama, iznad temperature pseudoprocijepa, može se pronaći i područje tzv. čudnog metala (eng. strange metal) [4]. Ime je dobilo po tome što je vodljivost u tom području nekoliko redova veličine manja od one kod običnih metala te se mnoga svojstva, kao što je temperaturna ovisnost, ne mogu opisati konvencionalnom teorijom metala. Općenito se smatra da je takvo ponašanje

posljedica sustava u kojem vladaju jake korelacije među elektronima te da nije u vezi s visokotemperaturnom supravodljivošću [4].

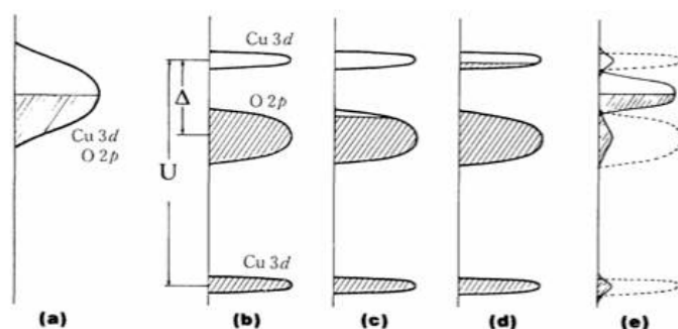
U nastavku rasprave fokusirati ćemo se na dopiranje Mottovog izolatora i raspad dugodosežnog antiferomagnetskog uređenja.

2.2 Dopiranje Mottovog izolatora



Slika 2.3: Shematski prikaz Hubbardovog modela s energijom izmjene. Preuzeto iz [6].

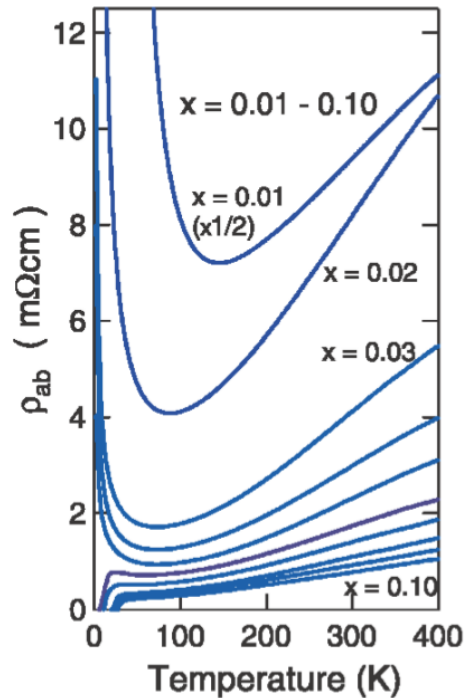
U kupratima su mnoga zanimljiva uređenja posljedica jakih elektronskih korelacija Mottovog izolatora. d^9 konfiguracija bakrovih iona Cu^{2+} u Cu-O ravninama ostavlja jednu nesparenu šupljinu u d ljusci po jediničnoj ćeliji. Teorija vodljivih vrpca, koja uzima u obzir samo kinetičku energiju elektrona, stoga ove materijale krivo svrstava u vodiče. Potpuniju sliku nudi nam Hubbardov model interagirajućih čestica na rešetci (Slika 2.3). Kako bi smanjili svoju energiju, naboji teže delokalizaciji, što rade preskocom (energije t) na susjedno mjesto. Širina takve vrpce iznosi $8t$. Među nabojima na istom ionu postoji jako kulonsko odbijanje U . Kada energija odbijanja U dominira nad energijom preskoka t (odnosno, kad je veća od širine vrpce) naboji se lokaliziraju. S druge strane, naboji mogu dodatno smanjiti svoju kinetičku energiju tzv. virtualnim preskocom na najbliže susjedno mjesto i nazad. Zbog Paulijevog principa zabrane to je moguće ako su spinovi na susjednim mjestima suprotno orijentirani. Takvo virtualno preskakanje opisujemo energijom izmjene $J = 4t^2/U$. Ono ovaj sustav čini antiferomagnetom [6] [8]. Antiferomagnetski uređeni spinovi su gotovo lokalizirani na bakrovim ionima te posjeduju ekstremno veliku energiju



Slika 2.4: Shematski prikaz gustoće stanja za nekoliko različitih modela: a) teorija vodljivih vrpci, b) Hubbardov model, c) Hubbardov model dopiran šupljinama, d) Hubbardov model dopiran elektronima i e) eksperimentalno detektirana gustoća stanja [9]. Preuzeto iz [6].

izmjene, $J \approx 1500\text{K}$. U trodimenzionalnoj strukturi toliki iznos energije izmjene rezultirao bi vrlo visokom Neelovom temperaturom antiferomagnetskog uređenja od $T_N \approx 1500\text{K}$, no stvarna temperatura je mnogo niža $T_N \approx 300\text{-}500\text{K}$ te je posljedica blagog međuravninskog vezanja Cu-O ravnina [8]. Nadalje, potrebno je uzeti u obzir i utjecaj atoma kisika između svakog para bakra. Tada dolazi do preklapanja orbitala i njihove hibridizacije u kojoj CuO_2 ravnine povlače naboj sebi, dalje od La_2O_2 slojeva. Zamjena La^{3+} sa Sr^{2+} oduzima elektrone i dopira CuO_2 ravnine šupljinama te tako dovodi elektronska stanja na Fermijev nivo [6]. Na Slici 2.4 prikazani su shematski dijagrami efektivne gustoće stanja u različitim modelima. Prvi dijagram (a) prikazuje predviđanje konvencionalne teorije vodljivih vrpci po kojoj bi LSCO bio vodič gustoće naboja određene s jednim nosiocem naboja po atomu bakra. Kada se u raspravu uključi kulonsko odbijanje, u Hubbardovom modelu (b) dolazi do cijepanja vrpci bakrovih atoma za iznos U . Tada se $2p$ vrpca kisikovih atoma nalazi između bakrovih što rezultira procijepom $\Delta \approx 2\text{eV}$ za prijelaz u vodljivo stanje. Dijagrami c i d prikazuju efekte dopiranja u takvom modelu. Dopiranjem šupljina Fermijev nivo bi se spustio niže u $2p$ kisikovu vrpcu (c), dok bi za dopiranje elektronima bio pomaknut u gornju Hubbardovu vrpcu (d). S druge strane, eksperimentalne opservacije [9] potvrđuju hibridizaciju kisikovih i bakrovih orbitala zbog koje dolazi do preraspodjele i pozicioniranja Fermijevog nivoa unutar novog stanja (e). Vidimo da se to novo stanje nalazi unutar procijepa kojeg predlaže prethodno diskutiran model.

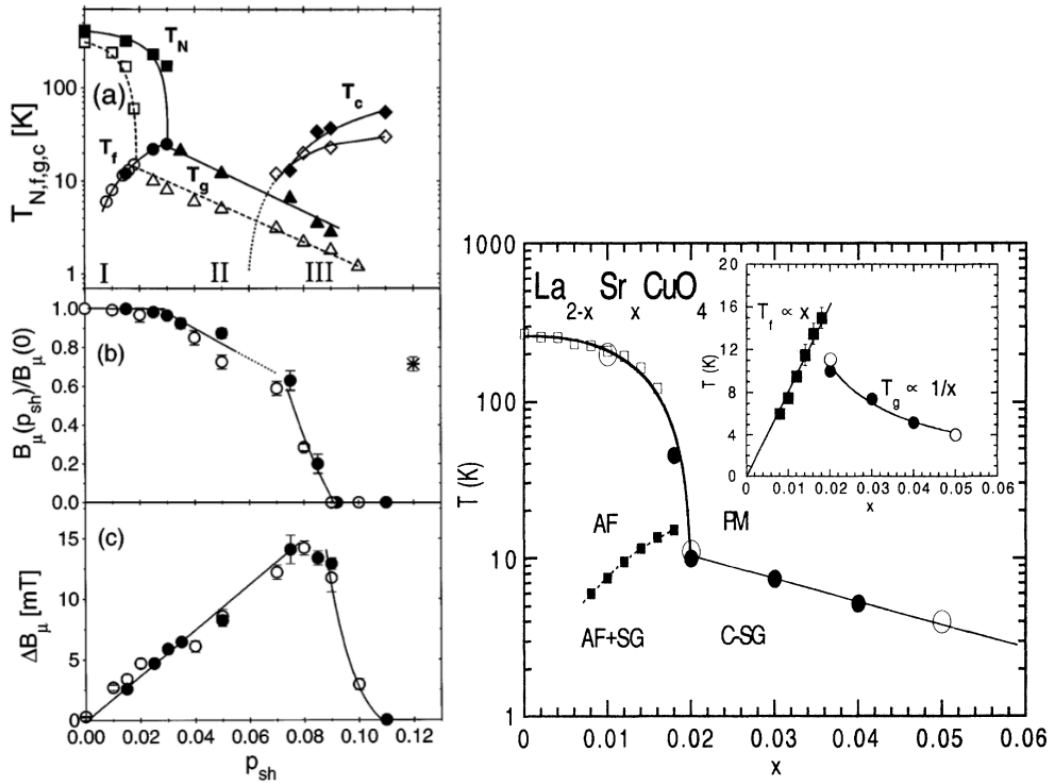
Jedan od ciljeva ovog rada je bolje razumjeti fazni dijagram jako poddopiranih kuprata i ponašanje dopiranih šupljina kad je njihova koncentracija mala. Općenito,



Slika 2.5: Otpornost u CuO_2 ravnini u ovisnosti o temperaturi za dopiranja LSCO $x=0.01-0.10$ s odmakom po 0.01. Preuzeto iz [10].

u kupratima na dopiranjima nižim od potrebnog za supravodljivost dolazi do naglog povećanja otpornosti [10]. To povećanje otpornosti javlja se na sve višim temperaturama što je dopiranje niže. Za 1% dopiranih šupljina u LSCO-u do naglog povećanja ravninske otpornosti dolazi već na temperaturama iznad 100K (Slika 2.5). Takvo ponašanje nas upućuje na jaku lokalizaciju mobilnih dopiranih šupljina. Dodatno, mjerenja na poddopiranim supravodljivim uzorcima LSCO-a, u kojima je supravodljivost potisnuta jakim magnetskim poljima (61 T), otkrivaju logaritamsku divergenciju otpornosti u ravnini (ρ_{ab}) i okomito na nju (ρ_c) u limesu $T/T_C \rightarrow 0$ [11]. Supresijom supravodljivosti željelo se rasvijetliti ponašanje stanja koje je inače u tom području prikriveno, a odgovara normalnom stanju sustava. Kako je tada omjer ρ_c/ρ_{ab} gotovo konstantan, pretpostavlja se da postoji zajednički mehanizam anizotropnog 3D transporta.

Dopirane šupljine posjeduju vlastiti spin te svojim gibanjem utječu na magnetske korelacije unutar CuO_2 ravnine zakrećući spinove u svojoj okolini. U $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ antiferomagnetsko uređenje je narušeno već za dopiranja šupljinama od $x = 2\%$. Mjerenja dobivena nuklearnom kvadropolnom rezonancijom (NQR) i mionskom spinskom rotacijom (μSR) (Slika 2.6) pokazuju da, unatoč tomu lokalno magnetsko uređenje preživljava na niskim temperaturama. μSR eksperiment u prvom režimu



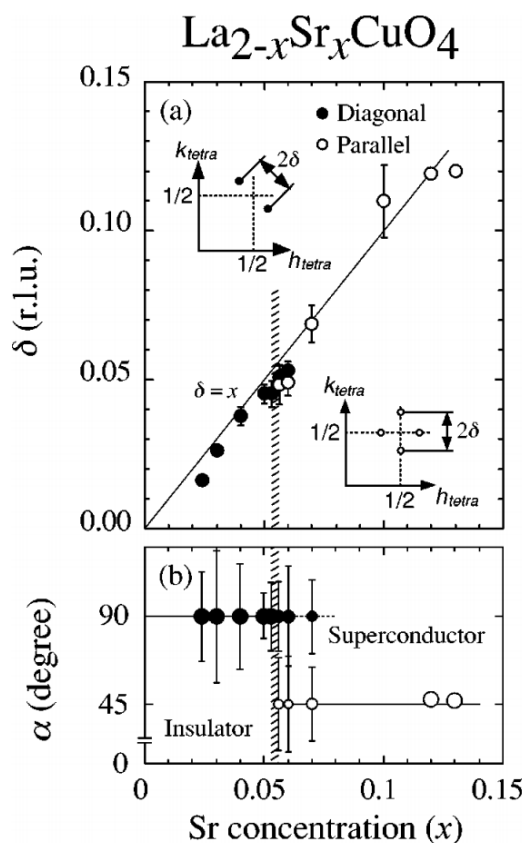
Slika 2.6: Lijevo, rezultati μ SR ispitivanja na $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (prazni kružići) i $\text{Y}_{1-2x}\text{Ca}_{2x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.02}$ (puni kružići). a) Fazni dijagram uređenja u ovisnosti o koncentraciji šupljina po CuO_2 ravnini ρ_{sh} s prikazom Neelove temperature T_N , temperature zamrzavanja T_f , temperature spinskog staklastog uređenja T_g i supravodljivog prijelaza T_C . b) Srednje magnetsko polje na mjestu miona za $T < 1\text{K}$ normalizirano na antiferomagnet. c) Širina distribucije magnetskog polja. Preuzeto iz [12]. Desno, magnetski fazni dijagram $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ u kojem popunjeni kvadrati prikazuju NQR mjerenje. Unutarnji graf prikazuje ovisnost T_f i T_g o dopiranju x na linearnoj skali. PM označava paramagnetsko ponašanje, AF antiferomagnet, SG spinsko staklo, CSG klustersko spinsko staklo. Preuzeto iz [13].

(Slika 2.6 lijevo, oznaka I) pronalazi dva prijelaza: Neelovu temperaturu ispod koje se spinovi na ionima bakra uređuju u 3D antiferomagnetsko stanje i temperaturu T_f na kojoj dolazi do zamrzavanja spinova dopiranih šupljina. Potonje se opisuje kao zamrzavanje spinova šupljina u spinsko staklo koje je superponirano na antiferomagnetsku pozadinu. Zanimljivost takvog uređenja je u tome da njegova temperatura posjeduje linearnu ovisnost o broju dopiranih šupljina $T_f \propto x$. $T_g \propto 1/x$ označava dinamički prijelaz klusterskog spinskog stakla čija magnetska korelacija preživljava duboko u području supravodljivih dopiranja. Takvo se spinsko staklasto uređenje pripisuje dugodosežnim korelacijama antiferomagnetskih domena [12]. Vjerujemo da je razlika među ovim spinskim staklima ta što u uređenju ispod T_f sudjeluju spinovi dopiranih šupljina, a ispod T_g , gdje je antiferomagnetsko dugodosežno uređenje

uništeno, postoje raznovrsni doprinosi svih spinova u spoju.

Spinska stakla [14], općenito su produkt narušenja dugodosežnog magnetskog uređenja nekim oblikom nereda koji je kombinacija natjecanja energije izmjene, nasumičnih polja stvorenih dopiranim nečistoćama i termičkih fluktuacija. Takva faza u raspršenjima s neutronima ne ostavlja potpis preko Braggovih maksimuma što znači da ga ne prati nikakvo feromagnetsko ili antiferomagnetsko dugodosežno uređenje. Snižavanjem temperature prema T_f vremena relaksacije (povratka u ravnotežno stanje) pobuđenih spinova postaju ekstremno duga zbog čega tu temperaturu nazivamo temperaturom smrzavanja. Ovakvo uređenje zbog toga posjeduje histerezu i ovisi o povijesti sustava. Ako se sustav ohladi u magnetskom polju ispod T_f te se to polje zatim isključi, sustav će ostati magnetiziran. Kompleksni spinski „uzorci“ različitih orijentacija nastoje minimizirati utjecaj nasumičnih interakcija pa je osnovno stanje takvog sustava jako teško odrediti čak i numerički. Nadalje, u spinskom staklu se mogu pronaći veće nakupine različitih, energijski ekvivalentnih, spinskih stanja koja se vrlo lako mogu narušiti (klustersko spinsko uređenje). Takav sustav je jako osjetljiv na promjene temperature. Proizvoljno mala promjena rezultira reorganizacijom većih dijelova sustava i nasumičnom relativnom orijentacijom prostorno udaljenih spinova. Ovakav fenomen zapravo onemogućuje postizanje ravnoteže sustava. Iako teorijski opisi pronalaze divergenciju susceptibilnosti ovakvog sustava, postojanje stvarnog faznog prijelaza spinskog stakla nije postiglo konsenzus. Napomenimo da su u kupratima izmjerene temperature zamrzavanja samo parametri na kojima takva dinamička stanja postaju stacionarna za korištene probe. Sama mionska proba detektira lokalne dinamičke procese koji zadovoljavaju njenu karakterističnu vremensku skalu između 10^{-8} s i 10^{-5} s. U mjerenjima NQR tehnikom također postoji vremenski prozor reda mikrosekunde. Zbog toga nije isključeno postojanje stvarnog termodinamičkog prijelaza na drugim temperaturama.

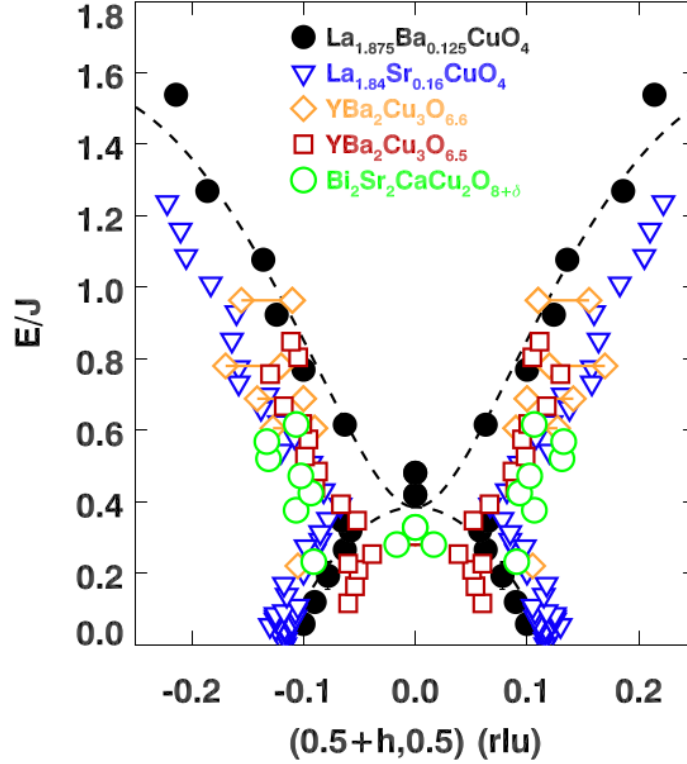
Dodatan uvid u magnetske korelacije šupljinski dopiranih kuprata nudi neelastično raspršenje neutrona koje je osjetljivo na prostorne i dinamičke fluktuacije spina. Daljnjim dopiranjem LSCO iznad $x = 2\%$ (nakon narušenja dugodosežnog antiferomagnetskog uređenja) dolazi do stvaranja stanja s dinamičkim spinskim korelacijama koje nazivamo modulirane spinske korelacije ili nesumjerljive (IC) spinske fluktuacije. Konkretnije, izmjeren je vrh neelastičnog raspršenja na niskim temperaturama koji se pomakao s valnog vektora antiferomagneta $Q_{AF} = (1/2, 1/2)$ na



Slika 2.7: Ovisnost nesumjerljivost δ i kuta α (za definiciju pogledati [16]) o dopiranju Sr. Puni kružići predstavljaju mjerenja dijagonalne, a prazni paralelne komponente. Preuzeto iz [16].

nesumjerljiv valni broj $q_\delta = (1/2 \pm \delta, 1/2)$, $(1/2, 1/2 \pm \delta)$. Takvo stanje koegzistira sa supravodljivošću te postoji uska veza nesumjerljivosti δ i T_C -a. Na koncentracijama $0.02 < x < 0.12$, nesumjerljivost je proporcionalna efektivnom dopiranju $\delta \propto x$ te saturira na višim vrijednostima od $x \approx 1/8$. Također je pokazano da temperatura supravodljivog prijelaza proporcionalno prati δ do koncentracije $x_{eff} \approx 0.15$ [15]. Nadalje, za kritično dopiranje $x \approx 1/8$, na istim vrijednostima valnih brojeva (u nekim kupratima), dolazi do pojave tzv. pruga (nesumjerljivih (IC) spinskih i nabojnih valova gustoće). Iako nema konsenzusa o formaciji pruga, uzrok takve faze vjerojatno je pokušaj snižavanja kinetičke energije dopiranih šupljina uz očuvanje jakih antiferomagnetskih spinskih korelacija koje bi rezultiralo prostornim razdvajanjem u obliku metalnih pruga između antifaznih domenskih zidova antiferomagneta [3]. S druge strane, vrijedi spomenuti da postoje teorije koje pojavu pruga objašnjavaju gnježđenjem Fermijeve površine (eng. nesting) [17].

Prugasto uređenje u nekim kupratnim sustavima kao LSCO za kritična dopiranja od $x = 1/8$ stvara spinsku modulaciju u smjeru Cu-O veza i takvo IC magnetsko



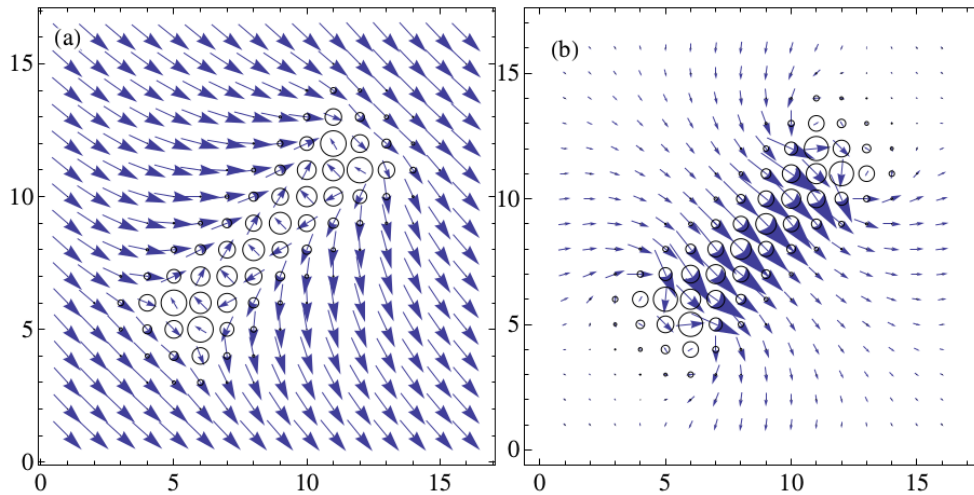
Slika 2.8: Magnetska disperzija različitih optimalno dopiranih kuprata za valne vektore paralelne Cu-O vezama. Energija je skalirana na J nedopiranog spoja. Preuzeto iz [18].

uređenje nazivamo paralelnim. Daljnja su istraživanja [16] na nižim dopiranjima ($x < 0.05$) otkrila dijagonalno pozicionirane IC vrhove i pokazala da je takva vrsta spinske modulacije svojstvo cijelog područja spinskog stakla te se jasno razlikuje od paralelne spinske modulacije pronađene u supravodljivoj fazi. Očito dolazi do drastičnog zakretanja vektora spinske modulacije za supravodljivo kritično dopiranje $x_C \approx 0.055$. Iako imamo jasno definiranu paralelnu IC modulaciju u području supravodljivosti s njom i dalje koegzistira dijagonalna IC modulacija u fazi spinskog stakla na prvim višim dopiranjima iznad x_C . Dodatno, nesumjerljivost δ se za obje komponente vrhova monotono spaja na kritičnom supravodljivom dopiranju $x = x_C$ (Slika 2.7). Dubljim ulaskom u područje supravodljivosti paralelna komponenta postaje dominantna.

Iz mjerenja neelastičnog raspršenja neutrona dodatno se može dobiti magnetski spektar kuprata. Iako se sam spektar mijenja s dopiranjem, uočeno je slično ponašanje disperzije (oko valnog broja Q_{AF} u smjeru Cu-O veza) u obliku pješčanog sata za više različitih spojeva iz porodice kuprata (Slika 2.8). Spektar jasno možemo odijeliti na dva dijela, iznad i ispod energije suženja pješčanog sata E_{cross} . Iznad

E_{cross} spektar se raspršuje prema van i više-manje izotropno slijedi antiferomagnetski spektar nedopiranog uzorka. Ispod E_{cross} dolazi do raspršenja pobuđenja prema dolje, vrlo različitog od onog za antiferomagnet. To znači da ono reflektira utjecaj dopiranih šupljina na magnetsko uređenje. Nadalje, takvo se nisko energetska pobuđenje raspršuje u nesumjerljiv valni vektor za $E = 0$, što nas podsjeća na pruge. U LSCO-u, kao što je rečeno (Slika 2.7) pronalazimo režim spinskog stakla čiji je nesumjerljiv vektor uređenja zakrenut za 45° u odnosu na spinsku modulaciju koju pronalazimo u supravodljivoj fazi. Unatoč rotaciji, disperzija prati oblik pješčanog sata [18]. Zašto nisko energetska pobuđenja nisu drastično izmijenjena promjenom orijentacije pruga nije sasvim jasno. S druge strane, mjerenja u dijagonalnom smjeru imaju komensurabilan odgovor ispod E_{cross} pa magnetski spektar u tom smjeru ima „Y“ oblik. Ovi eksperimenti otkrivaju nam jako anizotropno ponašanje spinskih pobuđenja na niskim energijama koje lomi C_4 simetriju CuO_2 ravnine.

Iako se ovakvo ponašanje može dobro objasniti dinamikom nesumjerljivih pruga, problem se javlja kod jako poddopiranih kuprata gdje izostaje nabojno uređenje. Određene teorije u tom području predviđaju formiranje spinskih spirala koje lome rotacijsku simetriju jednako kao i pruge, ali bez popratnih nabojnih korelacija. Takvo bi se dugodosežno spiralno uređenje stabiliziralo dipolarnim narušenjem antiferomagnetske pozadine koje nastaje zbog šupljinskog vezanja s nečistoćama u fazi spinskog stakla. Vrlo recentni teorijski modeli [19] [20] [2] predlažu stanje za jako poddopirane kuprate koje dijeli karakteristike dipolarnog i prugastog slučaja. Šupljine dopirane na antiferomagnetsku pozadinu se gomilaju u prugaste segmente čiji krajevi tvore vir-antivir (VA) parove koji podsjećaju na parove nematika slomljene rotacijske simetrije (Slika 2.9). Pojedini kratki segment stvara dipolarno narušenje antiferomagnetske pozadine, a u odgovarajućim uvjetima stvorena konačna gustoća takvih orijentiranih segmenata bez prostornog uređenja globalno bi slomila C_4 rotacijsku i inverzijsku simetriju. Takvo dugodosežno spiralno uređenje naziva se feroneematikom. U LSCO-u je C_4 simetrija već slomljena zbog ortorombske strukture, no sama strukturalna distorzija uzrokuje malu redistribuciju težina u spektru i ne može objasniti eksperimentalno detektirana magnetska pobuđenja [20]. Nadalje, feroneematik ne posjeduje uređenje naboja, ali inducira nesumjerljive magnetske vrhove. Predviđena magnetska nesumjerljivost ferone matske faze poklapa se s onom dobivenom za statičko prugasto uređenje. Ovdje vidimo poveznicu s prugastim uređenjem



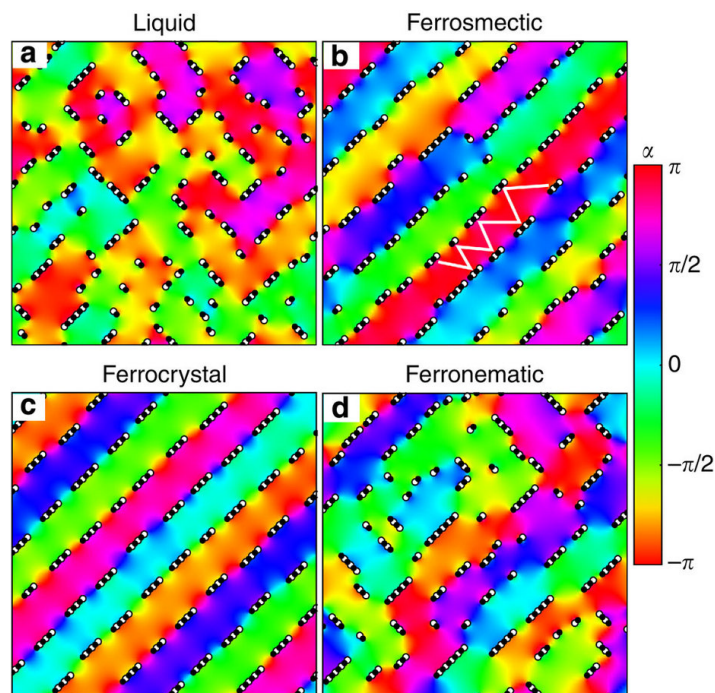
Slika 2.9: a) Segment od 8 šupljina (4 VA para). Radijus kružića je proporcionalan gustoći dodanih šupljina, a strelice označavaju smjer magnetskog uređenja. b) Prikaz spinske struje koja je u limesu kontinuuma proporcionalna gradijentu faze magnetskog uređenja. Preuzeto iz [19].

na dopiranju $x=1/8$. Potraga za takvim feronematskim uređenjem bila je motivacija za ovaj rad.

2.3 Feronematik

Male koncentracije dopiranih šupljina na antiferomagnetskoj pozadini stvaraju topološka pobuđenja u obliku virova (V) i antivirova (A) spinskog uređenja koji vrlo brzo narušavaju dugodosežni antiferomagnetizam. Naboj je segregiran i usko vezan uz V i A spinske teksture. Virovi i antivirovi su spareni u stabilne VA dimere ili „nematogene“. Rezultati numeričkih simulacija [2] za realne parametre LSCO strukture pronalaze konfiguraciju dvije šupljine duž dijagonale CuO_2 ravnine kao najpovoljniju. Distribucija lokaliziranih šupljina stvara anizotropnu kratkodosežnu interakciju među VA parovima zbog koje dimeri teže slaganju u lance. Polimeriziranjem dimera jednog za drugim u istom smjeru dobivamo segmente čiji vir i antivir na krajevima doprinose dugodosežnom narušenju antiferomagnetske pozadine. Takva sposobnost samoorganizacije stvara efekte specifične za meku materiju. Uz to, ovakvi segmenti mogu lomiti inverzijsku simetriju zbog čega takvo stanje nazivamo feronematik, a prati ga spinsko spiralno stanje koje podržava spinsku struju (Slika 2.9).

Provedene Monte Carlo simulacije [2], na visokim temperaturama pronalaze klasičnu tekućinu dimera koji snižavanjem temperature tvore sve duže polimere. U čistim sus-

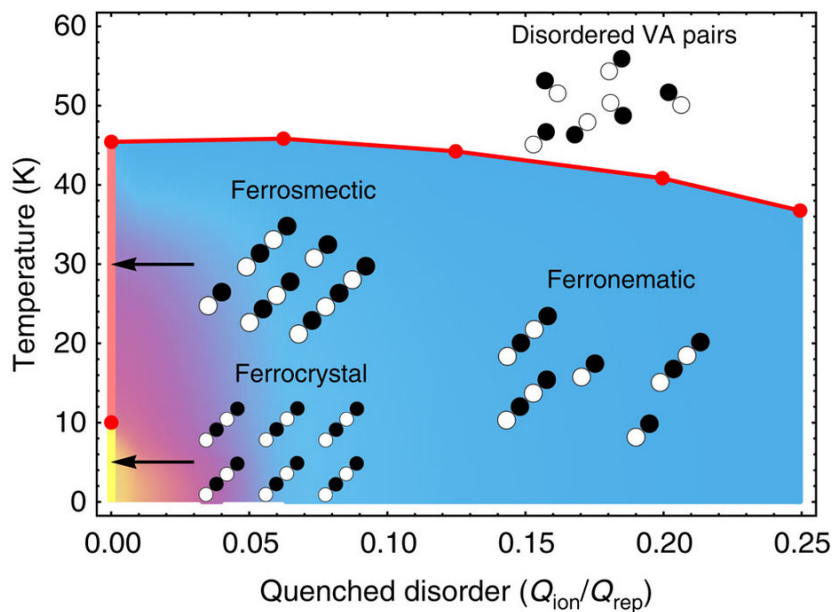


Slika 2.10: Nabojne i spinske konfiguracije u različitim fazama. Bijele i crne točke predstavljaju pozitivne i negativne topološke naboje, a različite boje prikazuju kut magnetizacije. Snimke $a - c$ prikazuju sustav bez nereda u termički uneređenoj fazi na $T=50\text{K}$ za sliku a , $T=38\text{K}$ za sliku b te $T=8\text{K}$ za sliku c . Slika feronematske faze dobivena je za nered veličine $Q_{ion}/Q_{rep} = 0.125$ te temperature $T=40\text{K}$. Preuzeto iz [2].

tavima ($Q_{ion}=0^1$) ponašanje nabojnih i spinskih konfiguracija slijedi prikaz na Slici 2.10, $a - c$. Snižavanjem temperature, kao posljedica interakcije uzrokovane anti-feromagnetskom pozadinom, segmenti se polimeriziraju u duge lance alternirajućih topoloških naboja. Takvo ponašanje odgovara smektičkoj fazi u kojoj sustav posjeduje dugodosežno uređenje u jednom smjeru, ali ostaje „tekućina“ u drugom smjeru. Zbog jednakih orijentacija takvih topoloških dimera ovakvo stanje nazivamo ferro-smektikom. Također, može se primijetiti (Slika 2.10, b bijele linije) da model preferira kratkodosežno triangularno pozicioniranje segmenata. Segmenti u jednom redu preferiraju „gledati“ praznine u susjednom. Daljnjim snižavanjem temperature ispod 10K formira se Wignerov kristal dugodosežnog nabojnog i spinskog uređenja, tzv. ferokristal.

S druge strane, među šupljinama postoji dugodosežno trodimenzionalno kulonsko odbijanje Q_{rep} koje razbija duge lance polimera. Uvođenjem nereda u sustav dugodosežno uređenje se gubi, a prijelaz iz ferosmektika u ferokristal razmazuje.

¹ Q_{ion} predstavlja ionski potencijal nereda koji djeluje na dopirane šupljine. Q_{rep} opisuje dugodosežno kulonsko odbijanje među šupljinama.



Slika 2.11: Fazni dijagram kao funkcija temperature i jačine nereda. Žuto područje odgovara kratkodosežnom ferokristalnom uređenju, a ružičasto kratkodosežnom ferrosmektičnom uređenju. Za konačne vrijednosti nereda pronalazimo feronematsku fazu, a tekućina polimera nalazi se iznad temperatura označenih crvenom linijom. Preuzeto iz [2].

Iznenadujuće, simulacije za konačnu razinu nereda ukazuju na postojanje dugodosežnog nematskog uređenja popraćenog lomom inverzijske simetrije, tj. faza sustava tada odgovara feronematiku (Slika 2.10, *d*). Iako je nabojno uređenje gotovo sasvim uništeno, kratkodosežno spinsko uređenje opstaje i ostavlja potpis u obliku nesumjerljivih vrhova u spektru. Fazni dijagram u ovisnosti o veličini nereda [2] prikazan je na Slici 2.11.

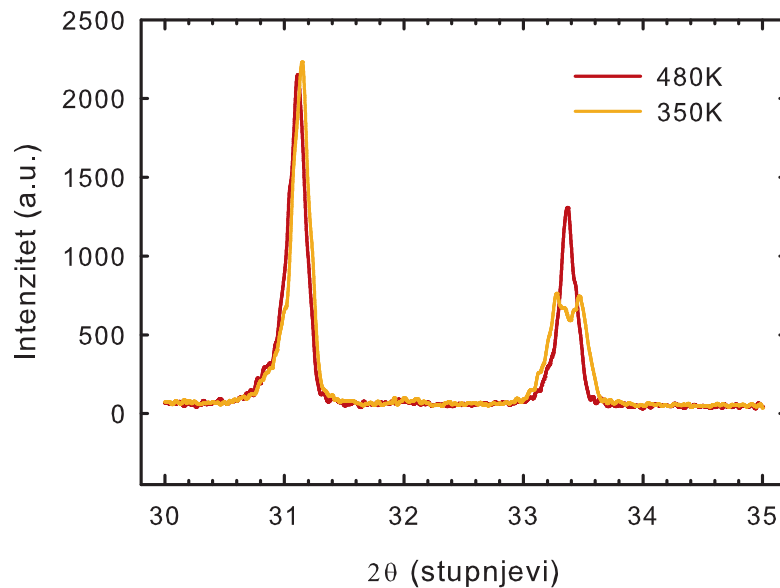
Pri modeliranju ovakvog uređenja uvedena je polarizacija [19] [2] kao normalizirana suma topoloških dimera. Ona nadalje karakterizira lom inverzijske simetrije te odgovara parametru uređenja feronematske faze. Proučavanje ponašanja polarizacije i parametra nematskog uređenja, za prijelaz iz stanja feronematika u stanje otopljenog polimera, nagovještava stvaran termodinamički prijelaz prvog reda. Nadalje, nesumjerljivost spinskog uređenja dobivena ovim modelom povezana je s mjerom polarizacije u sustavu te tako služi kao parametar uređenja. Upravo bi promjena magnetskog strukturnog faktora s nesumjerljivog u sumjerljiv trebala signalizirati termodinamičku temperaturu prijelaza. Takvo ponašanje jest detektirano u nekim neutronske mjerenjima i slaže se s predviđenim temperaturama od $\approx 45\text{K}$. Numerički je također predviđena linearna ovisnost temperature feronematskog prijelaza o dopiranju [2] $T \approx 1500\text{K} \cdot x$ koja prati eksperimentalno utvrđeno ponašanje

$T_f \approx 815K \cdot x$ [13].

Predloženo feronematsko uređenje u jako poddopiranim kupratima objašnjava nesumjerljive magnetske vrhove dobivene mjerenjem neutronske raspršenja te dodatno objašnjava izostanak nabojnog uređenja tog dijela faznog dijagrama. Kao što smo već spomenuli (Slika 2.6), na puno nižim temperaturama od predviđenog feronematskog prijelaza pronalazimo stanje klusterskog spinskog stakla. Ono se opisuje jako vezanim spinovima u grozdove između kojih postoji puno slabije vezanje, a to nas upravo podsjeća na feronematik. Nadalje, feronematska faza ima potencijala za objasniti nastanak smektičkih korelacija (pruga) iz nematskih segmenata na višim dopiranjima.

Cilj ovog rada je kalorimetrijskom metodom, pomoću termodinamičke probe, provjeriti postoji li fazni prijelaz u jako poddopiranim kupratima koji bi se mogao povezati s predviđenim feronematikom. Time bismo provjerili opravdanost teorije te bolje razumjeli ponašanje dopiranih šupljina na antiferomagnetskoj pozadini.

3 Uzorci i njihova sinteza

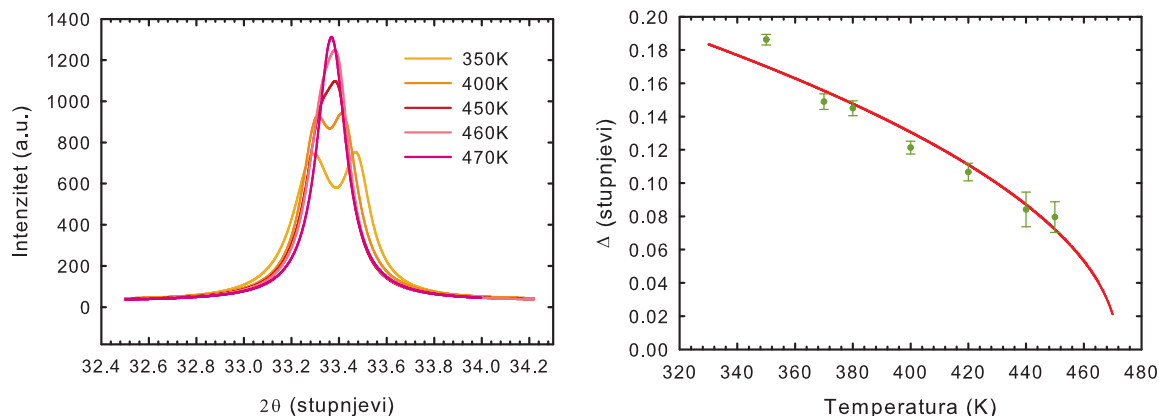


Slika 3.1: Izgled dobivene slike pri difrakciji rendgenskih zraka na praškastom uzorku LSCO-a dopiranja $x=2.5\%$ za dvije različite temperature. Lijevi vrh odgovara parametru jedinične ćelije u c smjeru, a desni u a i b smjeru.

Zbog blizine antiferomagnetske faze odabrali smo jako poddopirane uzorke LSCO-a kao kandidate za pronalazak feronematika. Iskoristili smo postojeće uzorke dopiranja $x=1.5\%$ i 3% koje je izradila mag. phys. Marija Vučković te smo sintetizirali nove s dopiranjima 2.5% i 3.5% .

Odabrali smo keramičku metodu [21] za sintezu uzoraka LSCO dopiranja 2.5% i 3.5% . Pomoću vage osjetljivosti 1mg, precizno smo odredili mase prahova La_2O_3 , SrCO_3 i CuO potrebnih za pojedina dopiranja. Navedene reaktante smo zatim izmiješali te pomoću tarionika ručno usitnili. Pri ovakvoj sintezi vrlo je bitno što bolje usitniti smjesu kako bi bila što homogenija. Zbog toga je taj proces trajao sat vremena za svaki uzorak. Dobivene smjese smo postavili u dobro očišćene safirne „kalice“. Uzorke smo zatim u visokotemperaturnoj peći pekli 12 sati u atmosferi kisika na temperaturi od 1050°C . Postupak detaljnog usitnjavanja i pečenja ponovili smo još 4 puta za svaki uzorak.

Kvaliteta sintetiziranih uzoraka dopiranja $x=2.5\%$, $x=3\%$ i $x=3.5\%$ ispitana je kristalografskom metodom mjerenja difrakcije rendgenskih zraka na dobivenom prahu. Ova mjerenja provela je grupa doc. dr. sc. Željka Skoke s Fizičkog odsjeka PMF-a u Zagrebu. Ovom metodom mjeri se interferencija upadne i raspršene zrake. Interfe-



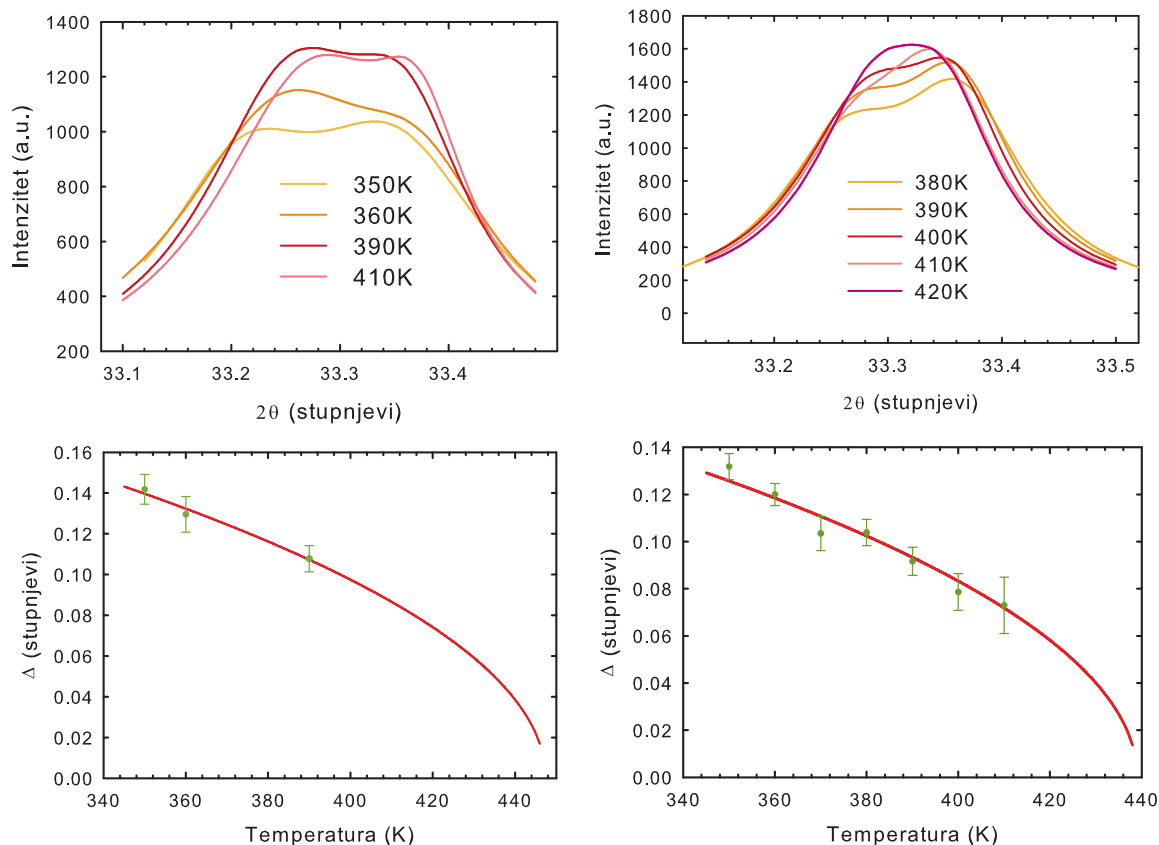
Slika 3.2: Lijevo, dio difrakcijske slike uzorka s 2.5% dopiranja na kojem se vidi prijelaz iz ortorompske strukture (dva vrha) u tetragonsku strukturu (jedan vrh) s povećanjem temperature. Desno, ekstrapolacija razlike maksimuma dva vrha ortorompske strukture u ovisnosti o temperaturi ovog uzorka. Prijelaz odgovara temperaturi $T=(472\pm 6)\text{K}$.

rencija je konstruktivna za one kutove raspršenja koji zadovoljavaju Braggov zakon:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.1)$$

gdje je d udaljenost između ravnina na kojima se zraka raspršuje, θ je kut upadne zrake u odnosu na promatranu ravninu, a λ je valna duljina rendgenskog zračenja. Rezultantni spektar difrakcije na uzorku LSCO dopiranja $x=2.5\%$ za dvije različite temperature prikazan je na Slici 3.1. Na nižoj temperaturi jasno vidimo 3 vrha konstruktivne interferencije za točno definirane kuteve raspršenog zračenja. Oni odgovaraju raspršenju na pojedinim ravninama jedinične ćelije. Viši vrh odgovara raspršenju na ravninama okomitim na c os, a niža dva vrha na osima a i b . Na višoj temperaturi dva manja vrha se stapaju u jedan. To je znak da je struktura postala tetragonska, odnosno širine jedinične ćelije u a i b smjeru su se izjednačile.

U slici dobivenoj za uzorak dopiranja 2.5% (Slika 3.2, lijevo) jasno razlikujemo dva ortorompska difrakcijska maksimuma te njihov prijelaz u jedan vrh na temperaturi od oko 470K. Ekstrapoliranjem razlika vrijednosti maksimuma, dobivenih prilagodbom Lorentzovih funkcija na podatke, potvrdili smo da one iščezavaju na $T=(472\pm 6)\text{K}$ (Slika 3.2, desno). Funkcija koju smo koristili za ovu prilagodbu posjeduje korijensku ovisnost o temperaturi [22]. Tu temperaturu strukturnog prijelaza usporedili smo s literaturom [7] (Slika 2.2). Dobivena temperatura se vrlo dobro slaže što potvrđuje kvalitetu i dopiranje ovog uzorka. S druge strane, di-



Slika 3.3: Gornji grafovi prikazuju izgled dobivene difrakcijske slike. Lijevi donji graf prikazuje razliku maksimuma dva vrha ortorompske strukture za LSCO dopiranja $x=3\%$ u ovisnosti o temperaturi, a desni donji graf za $x=3.5\%$.

frakcijska slika uzoraka dopiranja 3.5% i 3% (Gornji grafovi na Slici 3.3) ima puno slabiju razlučivost dvaju vrhova. Dobivene su temperature $T=(450\pm 10)\text{K}$ za 3% i $T=(439\pm 3)\text{K}$ za 3.5%. Temperature se također dobro slažu s literaturom, no zbog jako loše razlučivosti vrhova u uzorku dopiranja 3% pri prilagodbi korištena su mjerenja na samo 3 temperature. Taj uzorak sintetiziran je tako da je proces usitnjavanja između pečenja proveden samo jednom te se pekao dvaput u vremenskim intervalima od 24h i 12h. Također, difrakcija je napravljena na tabletiranom uzorku zbog čega je možda došlo do loše termalizacije pri mjerenju. Možemo zaključiti da je sinteza uzoraka bolja što se postupak usitnjavanja i pečenja više puta ponavlja. S druge strane, nije nam poznato postoji li korelacija između razlučivosti difrakcijskih maksimuma i kvalitete samog uzorka.

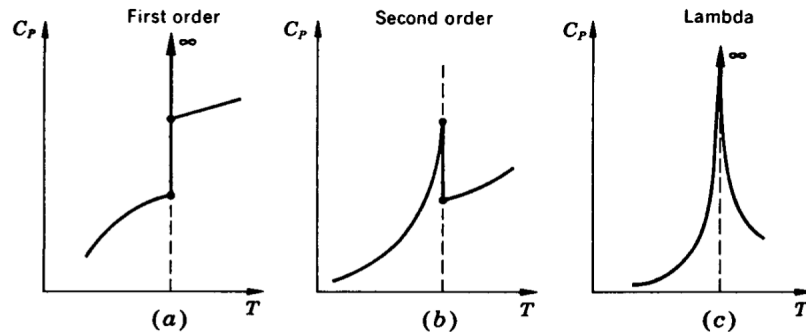
U ovom radu mjerenja smo proveli na uzorcima prikazanim u Tablici 3.1 s pripadnim masama. Uzorci za dopiranja 2% i 12.5% se posebno ističu jer su monokristali, a ne prahovi. Monokristal dopiranja 2% sintetiziran je u grupi profesora Martina Gre-

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	
x (%)	m (mg)
1.5	90
2 (monokristal)	60
2.5	70
3	130
3.5	100
12.5 (1/8, monokristal)	7

Tablica 3.1: Uzorci korišteni u eksperimentu s pripadnim masama.

vena na Sveučilištu Minnesota u Sjedinjenim Američkim Državama. Supravodljivi uzorak dopiranja 12.5% sintetiziran je u grupi profesora Sasagawe iz Tokyo Institute of Technology, Kanagawa, Japan, a njegova kvaliteta potvrđena je u nizu radova [23]. Praškasti uzorci bili su tabletirani uz pomoć preše dostupne u laboratoriju.

4 Eksperimentalni postav i mjerenje toplinskog kapaciteta



Slika 4.1: Shematski prikaz promjene u toplinskom kapacitetu za fazne prijelaze prvog i drugog reda.

Promjenom vanjskih parametara mijenjamo stanja sustava. Takve promjene (npr. snižavanje temperature) uglavnom sa sobom nose lom određene simetrije gdje sustav prelazi iz stanja više simetrije i entropije u stanje neke vrste slomljene simetrije. Promjena entropije s temperaturom se nadalje reflektira u toplinskom kapacitetu materijala. Landauova teorija faznih prijelaza za opis stanja slomljene simetrije uvodi parametar uređenja čija vrijednost iznad faznog prijelaza iščezava. Kako njegova vrijednost u blizini faznog prijelaza postaje proizvoljno mala, slobodnu energiju sustava možemo opisati razvojem u Taylorov red po parametru uređenja. Minimum slobodne energije definira stanje sustava, a skokovi u njenim derivacijama fazne prijelaze. Razlikujemo fazne prijelaze prvog i drugog reda. Kod faznih prijelaza prvog reda postoji latentna toplina koja se koristi za promjenu stanja sustava, a reflektira se u naglom skoku derivacije slobodne energije po temperaturi, odnosno entropije. Tada parametar uređenja skokovito mijenja vrijednost, a u toplinskom kapacitetu (promjeni entropije s temperaturom) vidimo diskontinuitet čija vrijednost odgovara latentnoj toplini. S druge strane, fazne prijelaze drugog reda nazivamo kontinuiranim jer nema naglog skoka u parametru uređenja. Tada slobodna energija ima skok u drugoj derivaciji po temperaturi koja odgovara toplinskom kapacitetu. U nekim faznim prijelazima drugog reda (kao što je feromagnetizam-paramagnetizam, suprafluidnost,...) toplinski kapacitet na prijelazu nema konačnu vrijednost te poprima karakterističan λ oblik (Slika 4.1). Precizno mjerenje toplinskog kapaciteta nudi dubok uvid u prirodu faznog prijelaza.

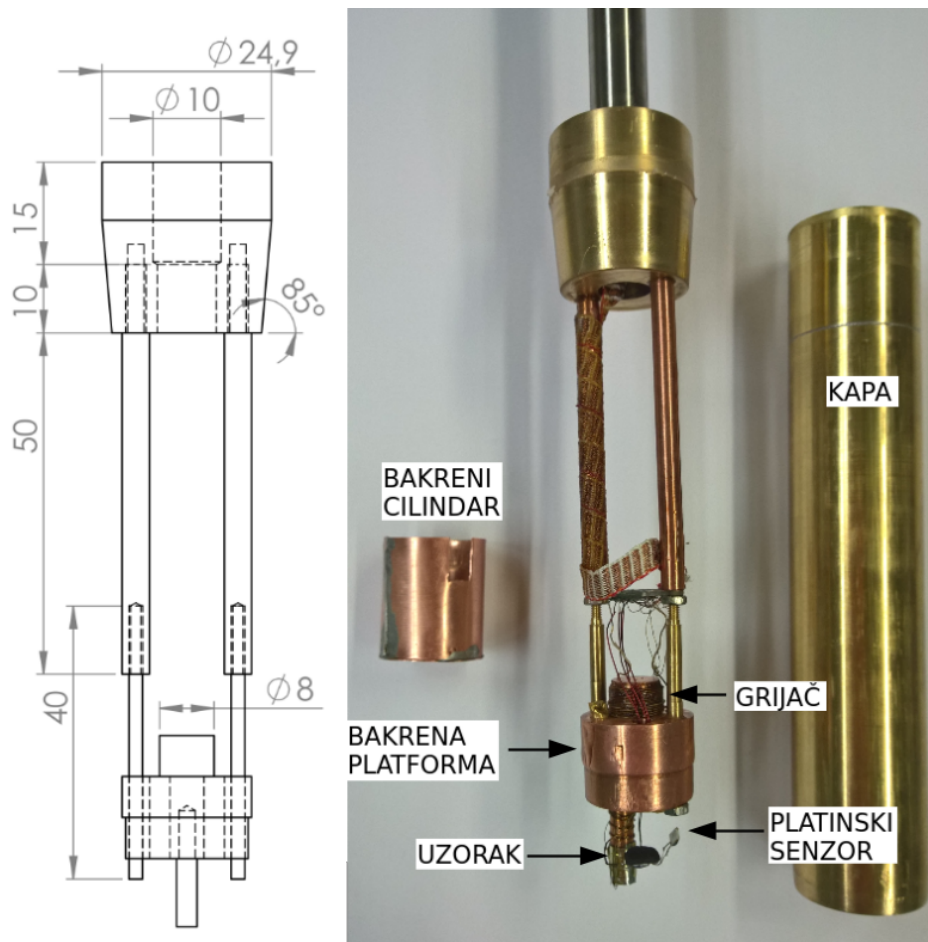
Toplinski kapacitet je ekstenzivna veličina koja odražava promjenu energije sustava s promjenom temperature dok su ostali parametri konstantni. U mjerenjima kristala gotovo je nemoguće održavati konstantan volumen, stoga se uvijek mjeri toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku. Kako bi se izmjerila ova veličina potrebno je postići kvazi-adijabatski režim u kojem se unesenoj toplini ne dopušta da izađe iz sustava. U eksperimentima je stoga potreban visoki vakuum kojim se uzorak toplinski izolira te postavlja na konstantan tlak.

U svrhu mjerenja toplinskog kapaciteta kuprata izradili smo posebnu probu (Slika 4.2) koja zadovoljava potrebe diferencijalne termalne analize (DTA) [24] - osjetljive metode mjerenja malih toplinskih kapaciteta ispod sobne temperature. DTA bazira se na metodi često korištenoj u kemiji pod nazivom diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) [25]. Razlika u ovim tehnikama je u tome da se pri DTA dovodi konstantan tok topline na dva uzorka od kojih je jedan referentni (poznatog toplinskog kapaciteta), dok se u DSC mjeri energija potrebna da se oba uzorka zadrže na istim temperaturama.

4.1 Eksperimentalna realizacija postava za DTA uzoraka

Metoda DTA bazira se na mjerenju malog disbalansa napona između dva otporna termometra, od kojih je jedan u dobrom termičkom kontaktu s uzorkom od interesa. Potrebno je imati rezervoar topline kojem možemo linearno kontrolirati temperaturu. Njime precizno unosimo toplinu u naš sustav preko termički slabo vodljivih žica koje spajaju rezervoar s otpornim termometrima. Cijeli sustav mora biti dobro termički izoliran od okoline, što se postiže visokim vakuumom. Toplinski kapacitet uzorka uzrokovat će proporcionalno kašnjenje temperature otpornog senzora na kojem se nalazi. Takvo kašnjenje će nadalje stvoriti razliku potencijala između dva termometra koje reflektira ponašanje toplinskog kapaciteta uzorka.

Rezervoar topline u postavu mora biti rigidan pri kontroli temperature, stoga je realiziran u obliku masivne platforme načinjene od bakra. Bakar posjeduje dobru toplinsku vodljivost, a masivnost same platforme dodatno osigurava minimizaciju oscilacija topline pri njenom grijanju. Grijanje se postiže postavljanjem malih napona na otpornu žicu omotanu oko platforme. Temperatura sustava se određuje preko poluvodičkog CERNOX temperaturnog senzora postavljenog na platformu. Kako naša



Slika 4.2: Lijevo, nacrt s mjerama dijela probe na koji se postavlja uzorak. Desno, eksperimentalna realizacija probe za DTA.

metoda diferencijalno određuje promjene u toplinskom kapacitetu, za otporne termometre korišteni su platinski senzori čije je ponašanje otpora identično na cijelom rasponu temperatura. Nedostatak korištenja platinskih termometara je taj što njihova osjetljivost naglo pada u našem interesnom području temperatura ispod 40K [26]. S druge strane, pokazalo se da osjetljivost ipak postoji do temperatura od oko 10K. Slab toplinski kontakt platina s platformom postignut je korištenjem žica načinjenih od legure platine i volframa vrlo loše toplinske vodljivosti. Te žice su s ostatkom elektroničkog dijela postava povezane preko konstantanskih žica. Otpor konstantana se vrlo slabo mijenja s temperaturom što uz dobru termalizaciju žica omatanjem oko bakrene platforme pomaže suzbiti termičke oscilacije. Na konstantanske žice se od platforme nastavljaju bakrene žice koje povezuju vanjski dio probe. One su također dobro termalizirane omatanjem oko bakrenih šipki kako bi se onemogućilo grijanje sustava zbog kontakta s dijelom probe na sobnoj temperaturi. Bakrena platforma je spojena na ostatak probe preko tankih šipki od mjedi i bakra koje se nastavljaju

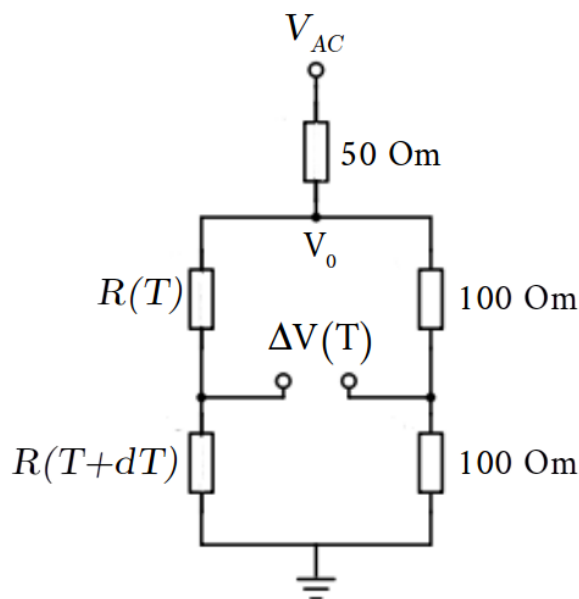


Slika 4.3: Gornji dio probe s vakuumskim izlazom i konektorom za spajanje instrumenata na pripadne vodiče.

na „glavu“ od mjedi. Ona je nadalje zalemljena posebnim srebrom na čeličnu cijev. „Glava“ od mjedi je u direktnom kontaktu s tekućim helijem pa se šipkama nastoji smanjiti termička vodljivost koja bi odvodila toplinu s platforme. Duljine šipki su posebno određene kako bi za razumne vrijednosti napona na grijaču postigli potrebne brzine grijanja. Cijela proba se zatvara pomoću mjedene kape kako bi se omogućilo stvaranje visokog vakuuma u njenoj unutrašnjosti. Turbomolekularna pumpa spaja se na probu preko posebnog izlaza na njenom drugom kraju (Slika 4.3). Nadalje, kako bismo minimizirali utjecaj termičkog zračenja na uzorak, dodatno oko platforme postavljamo bakreni cilindar.

Vrijedi naglasiti da smo prije izrade probe napravili nacrt (Slika 4.2 lijevo) s točnim mjerama. Sve komponente smo ručno izradili obradom potrebnih materijala na tokarskom stroju. Također, koristili smo mjed, bakar i nemagnetizirajući čelik kako bi se ova proba mogla koristiti u magnetskom polju.

Elektronička realizacija sklopa za DTA očituje se u postavljanju platinskih termometara u most s vanjskim otpornicima (100Ω) (Slika 4.4). Vanjski otpornici su izrađeni od posebnih tankih filmova vrlo dobre tolerancije i zanemarivog temperaturnog koeficijenta na sobnim temperaturama. Fazno osjetljivim pojačalom zatim mjerimo disbalans napona na mostu ΔV . Taj napon, uz to što oslikava ponašanje



Slika 4.4: Shema sklopa za DTA.

toplinskog kapaciteta mjerenog uzorka, jako ovisi i o brzini grijanja platforme te promjeni otpora platina s temperaturom:

$$\Delta V \propto C_p \frac{dT}{dt} \frac{dR}{dT} \quad (4.1)$$

4.2 Princip mjerenja

Na jedan od platinskih senzora pomoću *Apiezon N* masti, koja omogućava dobar termički kontakt, lijepimo uzorak kojeg mjerimo. Nakon što se u probi postigne visoki vakuum, ona se hladi u tekućem heliju. Pomoću fazno osjetljivog pojačala postavljamo 50mV napona frekvencije 1282Hz na most strujnog kruga. Napon smo odabrali po specifikacijama korištenih platinskih senzora te kako bismo smanjili dodatno zagrijavanje uzorka, a frekvenciju kako bismo izbjegli višekratnike frekvencije napona gradske mreže od 50Hz. Uzorku je potrebno duže vremena da se ohladi na temperaturu tekućeg helija nego bakrenoj platformi na kojoj mjerimo temperaturu. Ovo je jedan od razloga zašto je mjerenje pri hlađenju uzorka otežano. Općenito, temperatura koju mjerimo nije stvarna temperatura uzorka što je potrebno uzeti u obzir pri interpretaciji dobivenih mjerenja. Iz karakteristika senzora procijenjeno je kašnjenje (tj. sistematska pogreška) od nekoliko kelvina, no veća masa uzorka može povećati tu razliku. S druge strane, preciznost (tj. statistička pogreška) je bolja od 1mK. Uzorak je termaliziran jednom kada razlika napona na mostu padne ispod vri-

jednosti od $100\mu\text{V}$.

Za određivanje i kontrolu temperature pri mjerenju koristili smo *Lakeshore 336* temperaturni kontroler. On se direktno spaja na grijač i ima mogućnost kontrole brzine i vremena grijanja. Pri mjerenjima u kojima je na uređaju korištena postojeća opcija linearnog grijanja, primijećene su velike oscilacije temperature koje unose dodatne neželjene oscilacije napona. Uzrok tome su (za naša mjerenja) veliki diskretni koraci pri povećanju napona na grijaču. Zbog toga smo modelirali vlastitu funkciju snage u ovisnosti o vremenu te pomoću *LabView* programa, njom kontrolirali snagu grijača na uređaju.

$$P(t) = \frac{\xi t^2}{1 + \eta t} \quad (4.2)$$

Funkcijski parametri ξ i η su modelirani da daju linearnu promjenu temperature u vremenu, a ovise o vrijednostima raspona snage grijača postavljenom na temperaturnom kontroleru.

Iako nam ovakav postav ne omogućuje određivanje apsolutnih vrijednosti toplinskog kapaciteta, visoka osjetljivost ove metode uspješno detektira jako male promjene uzrokovane faznim prijelazima. Zbog toga ovakav eksperimentalni postav može poslužiti za brzo određivanje parametara od interesa za neke druge detaljnije tehnike.

Na kraju vrijedi spomenuti da smo određeni dio vremena proveli pokušavajući detektirati fazne prijelaze u kupratima pomoću drugih tehnika i postava probe.

Za početak, umjesto platinskih senzora postavili smo poluvodičke CERNOX senzore različitih dimenzija, ali istog modela. U takvom postavu primijećen je velik disbalans napona na mostu zbog čega nije bilo moguće provesti mjerenje.

Nakon toga, probu smo prilagodili kako bismo ispitali uzorke AC kalorimetrijskom metodom [27] (Slika 4.5). Koristili smo malenu bakrenu pločicu na koju se postavlja uzorak. S njene druge strane zalijepili smo maleni otpornik (100Ω) i CERNOX temperaturni senzor. Kroz otpornik puštali smo izmjenični napon amplitude 100mV , dok je CERNOX senzor bio spojen na konstantan napon od 8V . Ideja ovakvog postava je koristiti promjene napona na otporniku kao referentni signal za napon izmjeren pomoću CERNOX temperaturnog senzora. Faza oscilatorne komponente koja se grijanjem generira na senzoru obrnuto je proporcionalna toplinskom kapacitetu uzorka $\propto 1/C_p$. Takva faza detektira se mjerenjem 2. harmonika generiranog napona na

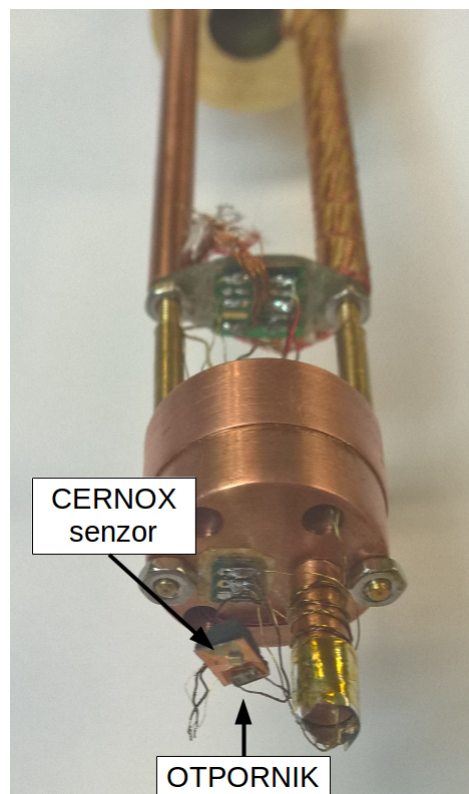
CERNOX-u. Razlog tomu je taj što je grijanje uzorka proporcionalno snazi stvorenoj prolaskom izmjenične struje kroz otpornik. To možemo vidjeti na primjeru kosinusne ovisnosti izmjenične struje:

$$P \propto I^2 \propto (\cos \omega t)^2 \propto 1 + \cos 2\omega t \quad (4.3)$$

Kako bismo olakšali detekciju takvog ponašanja fazno osjetljivim pojačalom, pomoću uređaja za generiranje oblika signala (*Agilent WaveformGenerator*) izmjeničnom naponu na otporniku dodali smo konstantan napon od 50mV. Time smo postigli da rezultatni napon uvijek bude pozitivan te da oscilatorno ponašanje grijanja uzorka ima član s prvim harmonikom postavljene frekvencije.

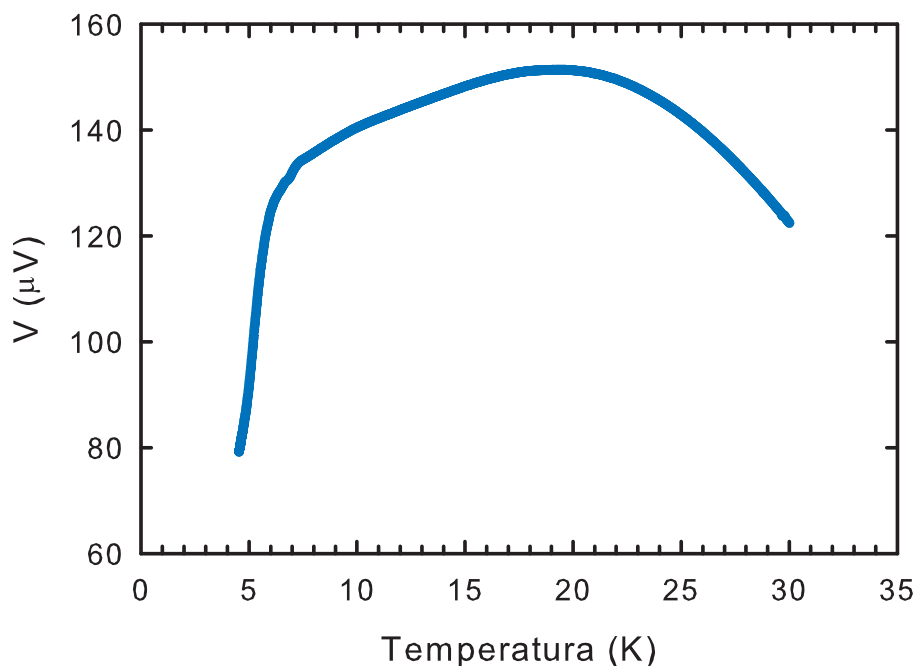
$$P \propto (1 + \cos \omega t)^2 \propto 1 + 2 \cos \omega t + \cos^2 2\omega t \quad (4.4)$$

Prvi harmonik referentnog signala je puno lakše detektirati. Mjerenja smo proveli za različite frekvencije (reda kHz) napona na otporniku, ali zbog velikog broja mikro-oscilacija ova metoda nije bila dovoljno osjetljiva za detekciju malih signala faznih prijelaza.



Slika 4.5: Proba prilagođena za AC kalorimetrijsko mjerenje.

5 Rezultati mjerenja i rasprava

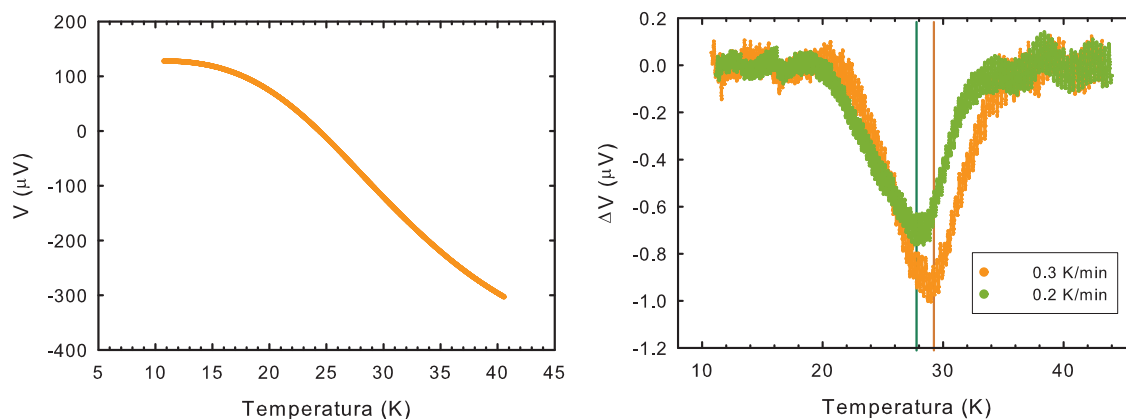


Slika 5.1: Ovisnost napona o temperaturi za mjerenje bez uzorka.

5.1 Provjera osjetljivosti metode

Mogućnost kalorimetrijske detekcije feronematskog faznog prijelaza prvog reda otežana je činjenicom da u takvoj fazi sudjeluje jako mali broj nosioca naboja. Nadalje, uzorci koje mjerimo su najčešće tabletirani prahovi i nije poznato koliko se brzo termaliziraju. Zbog toga očekujemo da će signali koje tražimo biti „razmazani“ i vrlo mali.

Za početak provjerili smo ponašanje napona u mjerenju bez uzorka kako bismo potvrdili da naš postav ne posjeduje neželjene artefakte. Napon (Slika 5.1) izmjeren u rasponu do 30K ne prelazi $150\mu\text{V}$ te se ponaša vrlo glatko u ovisnosti o temperaturi. Sama pojava napona rezultat je više različitih doprinosa. Unatoč gotovo identičnom ponašanju platina s promjenom temperature, realno postoji konačna razlika u njihovom otporu. Nejednaka duljina žica (Pt-W) koje stvaraju termički kontakt između platinskih termometara i platforme može uzrokovati različite brzine grijanja senzora što također uzrokuje pojavu disbalansa napona na mostu. Skok napona na temperaturi od 7K primijećen je i u ostalim mjerenjima te se pripisuje supravodljivom prijelazu legure 60Sn-40Pb koja se koristi pri lemljenju žica.



Slika 5.2: Lijevo, neobrađeno mjerenje ovisnosti napona o temperaturi za uzorak LSCO $x=1/8$. Desno, signali supravodljivog prijelaza za dvije različite brzine grijanja.

Supravodljiva faza uzrokuje malu promjenu energije sustava te kao takva ostavlja slab potpis u toplinskom kapacitetu. Dodatno, kako bismo potvrdili osjetljivost našeg postava, mjerenje smo proveli na vrlo malom monokristalu LSCO-a, koncentracije dopanada $x=1/8$ i mase $m \approx 7\text{mg}$ sa supravodljivom kritičnom temperaturom oko 27K. U neobrađenom mjerenju nije moguće golim okom detektirati prijelaz (Slika 5.2, lijevo). Zbog postava, mjerena razlika napona u granama mosta je takva da daje negativan signal od uzorka. Vrhove faznih prijelaza stoga očekujemo u negativnom smjeru. Kako bismo iz ukupnog mjerenja detektirali malu promjenu kapaciteta induciranu supravodljivim prijelazom, na ukupno mjerenje prilagodili smo funkciju koja modelira pozadinu i mali doprinos od supravodljivosti po primjeru iz [28] (Za numeričke detalje pogledati Dodatak A). Takva funkcija je konstruirana kao zbroj polinoma devetog reda i Gausove funkcije oblika $a \exp(-\frac{(x-T_0)^2}{\Delta^2})$. Polinom visokog reda bio je potreban kako bismo što točnije opisali pozadinu i detektirali jako mali signal koji nije bilo moguće dobiti s drugim funkcijama prilagodbe. Vrh supravodljivog prijelaza zatim nalazimo oduzimanjem dobivenog polinoma od ukupnog mjerenja (Slika 5.2, desno). Oblik dobivenog signala nas dodatno uvjerava da smo izmjerili supravodljivi prijelaz. S porastom temperature vidimo blagi porast napona s nešto strmijim padom nakon maksimuma, kao što bismo očekivali za fazni prijelaz drugog reda. Na grafu su prikazana dva mjerenja različitih brzina grijanja. Kao referentnu temperaturu vrhova koristili smo onu dobivenu prilagodbom Gausijana. Ona je za oba mjerenja označena pripadnim vertikalnim linijama. U sporijem grijanju vrh odgovara temperaturi 27.2K, a u bržem 28.6K. Unatoč maloj razlici, jasno se vidi da

brzina grijanja utječe na jačinu signala, kao što smo očekivali. Također vidimo da postoji određeno kašnjenje u termalizaciji uzorka za višu brzinu grijanja. Zbog toga je prilagodba brzine grijanja za različite uzorke jedna od poteškoća za detektiranje jako malih signala faznih prijelaza ovim eksperimentom.

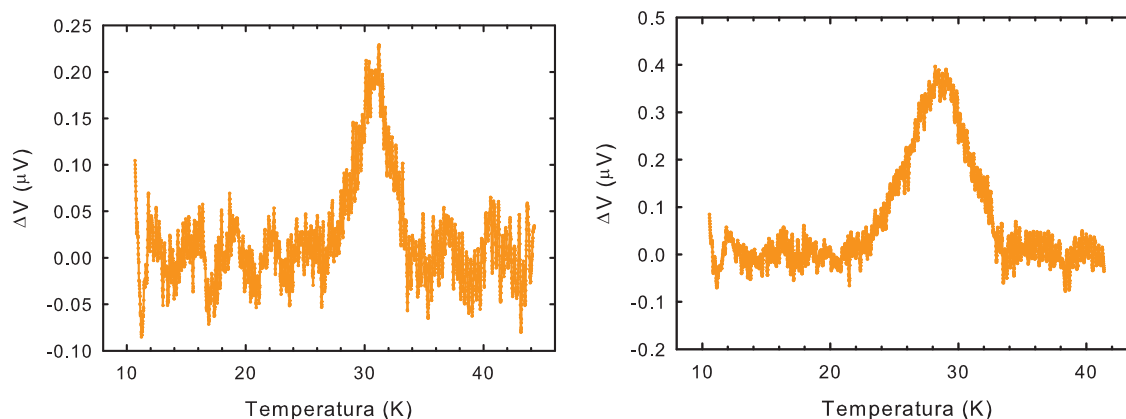
Uspješna detekcija supravodljivog prijelaza koji ostavlja jako slab potpis u toplinskom kapacitetu za ovako maleni uzorak nas ohrabruje u potrazi za feromagnetikom. Iako bi feromagnetna faza u toplinskom kapacitetu bila potisnuta samom činjenicom da u njoj sudjeluje puno manji broj nosioca naboja [19], mase uzorka koje smo odabrali za mjerenje su cijeli red veličine više od mase supravodljivog uzorka. Zbog toga postoji mogućnost da opazimo fazni prijelaz koji je na granici detekcije.

5.2 Rezultati mjerenja jako poddopiranih uzoraka LSCO-a

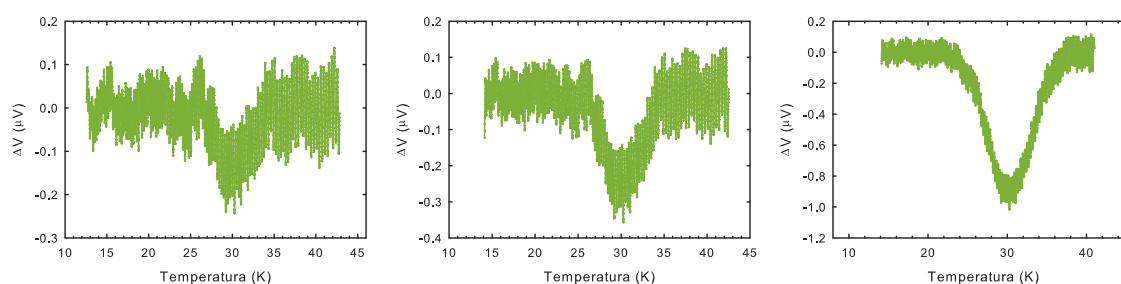
Sada ćemo diskutirati proces analize dobivenog mjerenja na monokristalnom uzorku LSCO-a dopiranog s 2% šupljina s ciljem detekcije feromagnetne faze. U ovako osjetljivom eksperimentu male promjene u okolini mogu jako utjecati na mjerenje i stvoriti neželjene oscilacije. Kako bi se uzorci koje mjerimo dobro termalizirali potrebno je sporo mijenjati temperaturu sustava u vremenu. Dugotrajnija mjerenja izlažu sustav riziku da promjene u okolini utječu na rezultate. Fluktuacije temperature sobe te isparavanje helija se jasno očituju u trendovima izmjerenih napona i nisu poželjni.

Detekcija ovako malih signala, veličina pola μV , jako ovisi i o funkciji koju se prilagođava na dobivene podatke. Samo „odrezivanje“ raspona podataka za obradu utječe na konačan izgled dobivenog signala. Zbog toga smo uveli kriterije kojima nastojimo odrediti stvaran vrh faznog prijelaza u našem mjerenju. U grijanju signale od faznih prijelaza očekujemo u smjeru porasta napona. To nam jako pomaže u odbacivanju lažnih vrhova koji su produkt prilagodbe, a ne stvarnog signala. Nadalje, kriterij nam treba biti veličina vrha. Amplituda signala trebala bi biti reda $1\mu\text{V}$, a širina na pola visine vrha ne bi smjela biti puno veća od 7K.

Unatoč tomu, potraga za signalima stvarnog faznog prijelaza vrlo je problematična. Mjerenja smo proveli za dvije konfiguracije platinskih termometara i uzorka. Prvo smo mjerenje proveli postavljanjem uzorka na jedan platinski senzor, a zatim na drugi. Ovo nam daje dodatnu sigurnost da se radi o stvarnom signalu jer za uzorak na različitim senzorima imamo različit smjer porasta napona, pa tako i suprotne



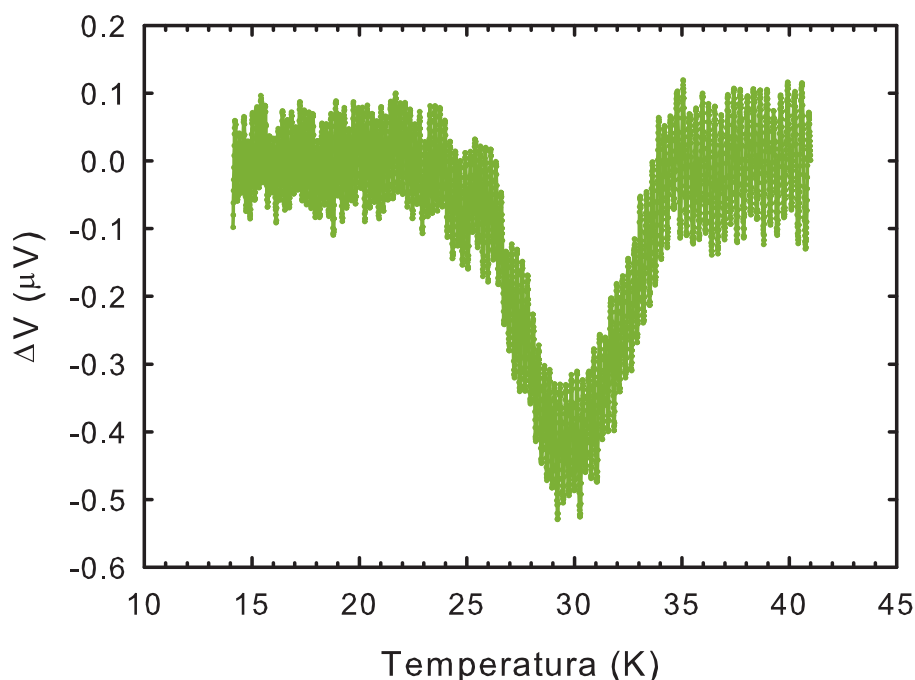
Slika 5.3: Dva mjerenja monokristalnog uzorka LSCO dopiranog s $x=2\%$ šupljina. Uzorak postavljen na senzor tako da generira pozitivan porast napona.



Slika 5.4: Proces analize mjerenja za drugu konfiguraciju platinskih termometara i uzorka (LSCO $x=2\%$). S lijeva na desno, prikazani su rezultati prilagodbe na različito odrezane podatke: $[12.5\text{K}, 42.8\text{K}]$ ($T_0=30.2\text{K}$), $[14.1\text{K}, 42.5\text{K}]$ ($T_0=30.2\text{K}$) i $[14.1\text{K}, 41\text{K}]$ ($T_0=30.3\text{K}$).

predznake vrhova faznog prijelaza. Detektirani signal nalazi se na temperaturi od oko 30K (Slika 5.3). Njega zatim tražimo u drugoj konfiguraciji senzora i uzorka koja generira suprotan trend napona. Dobiveni podaci za novu konfiguraciju također pronalaze vrh na sličnim temperaturama te u suprotnom smjeru. Suprotan predznak vrha je dobra indikacija da se stvarno radi o signalu koji je generiran promjenama toplinskog kapaciteta uzroka. To mjerenje je provedeno u sporijem grijanju uzorka te ćemo ga iskoristiti kako bismo demonstrirali poteškoće koje nastaju pri prilagodbi funkcije na podatke.

Kao što smo rekli, funkcija prilagodbe sadrži polinom devetog reda i Gausovu funkciju. Numerički tražimo najbolju prilagodbu funkcije zadavanjem početnih uvjeta slobodnih parametara dok je vrijednost temperature T_0 fiksirana (Dodatak A). Rezultat oduzimanja dobivenog polinoma od ukupnog mjerenja jako ovisi o rasponu uzetih podataka koji se obrađuju. Na Slici 5.4 prikazani su vrhovi dobiveni prilagod-

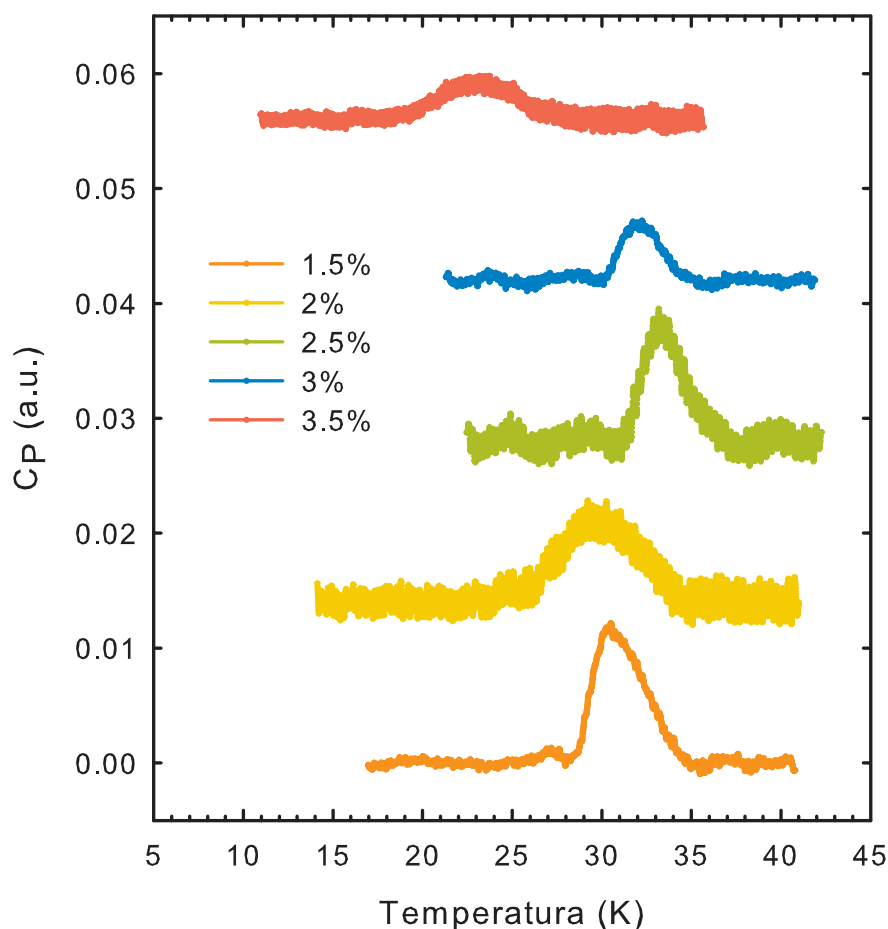


Slika 5.5: Signal dobiven u mjerenju na uzorku LSCO $x=2\%$ za podatke između [14.1K, 41K] na temperaturi $T_0=29.5\text{K}$.

bom iste funkcije na različito odrežanim podacima. Pri analizi smo uvijek nastojali prilagođavati funkciju na što širem rasponu temperatura kako bismo što vjerodostojnije opisali pozadinu. S druge strane, ovo izrazito otežava potragu za potpisom faznog prijelaza te dodatno ograničava diskusiju dobivenih rezultata. Naime, ako je feromagnetik stvarno fazni prijelaz prvog reda, omjer latentne topline i mase uzorka bi nam mogao otkriti trend porasta takvog signala s dopiranjem. Oblik i jačina signala jako ovise o funkciji prilagodbe i ne smatramo da nam mogu dati vjerodostojnu informaciju o takvoj ovisnosti. Na Slici 5.5 prikazan je vrh koji smo odabrali za konačnu diskusiju rezultata.

Ovakva usporedba mjerenja dobivenih postavljanjem uzorka na suprotne senzore nije uvijek moguća iz više razloga. Vjerujemo da u različitim mjerenjima termički kontakt uzorka i platine nije uvijek jednak što može deformirati i pomaknuti traženi signal. Razlog tomu može biti različita količina *N masti*, narušenje vakuuma ili jednostavno loše postavljen uzorak zbog kojeg može doći do kontakta žica s ostatkom probe. Također, vrijedi dodati da smo u mjerenjima znali naići na neobjašnjiv oštar pad napona reda pola μV zbog kojeg je analiza podataka znala biti otežana.

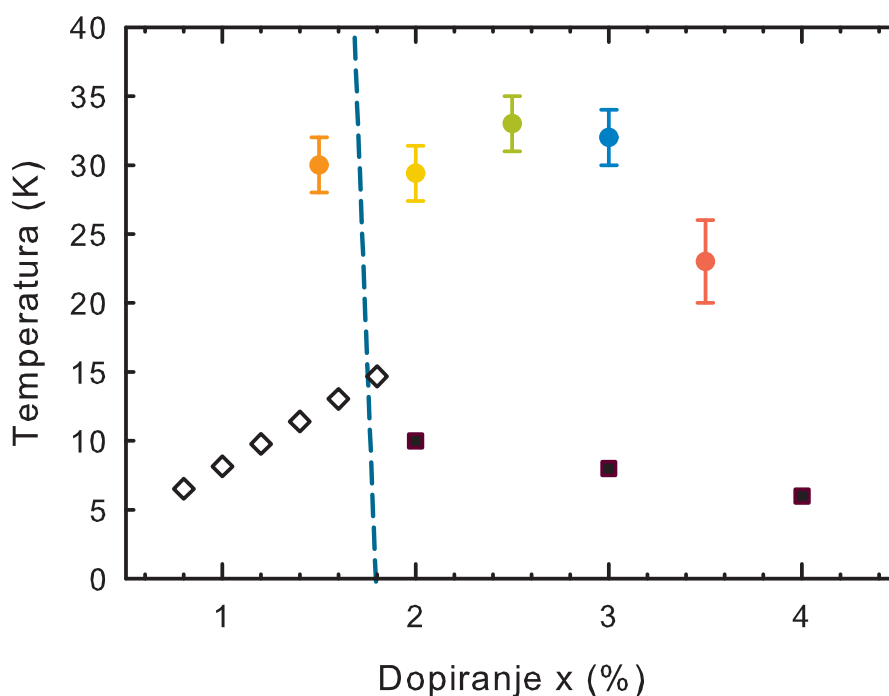
Proveli smo mjerenja na uzorcima LSCO-a u prahu za dopiranja $x=1.5\%$, 2.5% ,



Slika 5.6: Rezultati mjerenja prikazani preko specifičnog toplinskog kapaciteta različito dopiranih uzoraka LSCO-a.

3% i 3.5% te na monokristalu $x=2\%$. Rezultati analize dobivenih podataka za ove uzorke prikazani su na Slici 5.6. Dobivena mjerenja dodatno smo skalirali na pripadne mase uzoraka kako bismo dobili specifični toplinski kapacitet. Nadalje, konstruirali smo izgled faznog dijagrama s rezultatima za pripadna dopiranja (Slika 5.7).

Primijetimo da dobiveni signali poprimaju sličan oblik, ali nemaju sasvim jednake vrijednosti temperatura što doprinosi njihovoj vjerodostojnosti. Možemo uočiti da je ponašanje uzorka za 3.5% dopiranja drastično drugačije od ostalih. Iako difrakcijski vrhovi dobiveni raspršenjem rendgenskih zraka za taj uzorak nisu jednako oštri kao za 2.5% dopiranja vjerujemo da se radi o dobro sintetiziranom uzorku. Ako dobiveni signali odgovaraju teorijski predviđenom feronematiku, pitanje je kako se takva faza ponaša s obzirom na narušenje antiferomagnetske pozadine. Postoji li kakva kupolasta ovisnost temperature prijelaza u faznom dijagramu kao kod supravodljivosti? Nadalje, nije nam poznata razlika u termalizaciji uzoraka koji su u prahu i

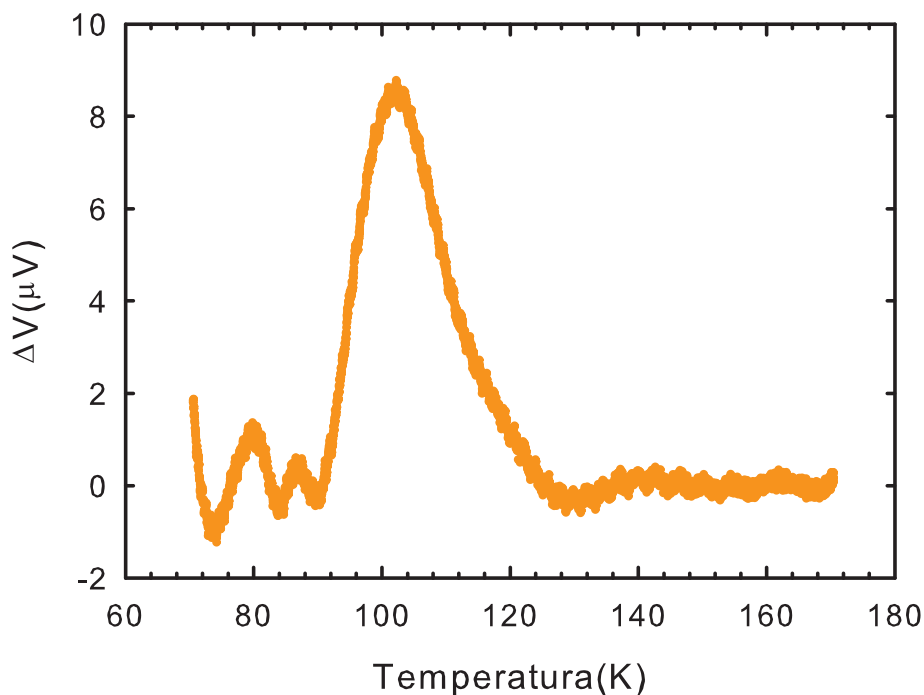


Slika 5.7: Fazni dijagram konstruiran iz dobivenih mjerenja. Različitim bojama prikazane su temperature i pripadne greške (širina vrha na polovici visine) vrhova sa Slike 5.6. Plava iscrtkana linija označava Neelovu temperaturu ispod koje sustav posjeduje antiferomagnetsko uređenje. Prazni kvadratići odgovaraju T_f temperaturama spinskog uređenja, a puni kvadratići klsterskom spinskom uređenju T_g izmjenom NQR tehnikom [13] (Slika 2.6).

monokristalnog uzorka dopiranja od 2%. Postoji mogućnost da bi vrijednost temperature prijelaza izmjerene ovom metodom mogle biti različite za uzorke pripremljene u prahu i kao monokristale.

Dodatna potvrda postojanja signala, ali i kvalitete spoja za uzorak dopiranja $x=1.5\%$ jest izmjeren antiferomagnetski prijelaz na temperaturi od 104K ovom tehnikom (Slika 5.8). Kako za njega nemamo mjerenje strukturnog prijelaza difrakcijom rendgenskih zraka, usporedba s poznatim vrijednostima Neelove temperature (Slika 2.2 i Slika 2.6) potvrđuje kvalitetu uzorka. Iako je osjetljivost platinskih senzora konstantna, na višim temperaturama vidimo puno veći doprinos šuma zbog rezolucije CERNOX termometra na bakrenoj platformi koji koristimo za detekciju temperature. Za razliku od platinskih senzora, osjetljivost CERNOX termometara pada s porastom temperature. Unatoč tome, detekcija ovog prijelaza potvrdila je primjenu naše metode na vrlo širokom rasponu temperatura.

Izmjerene temperature dobivenih signala su red veličine više od poznatih vrijed-



Slika 5.8: Signal antiferomagnetskog prijelaza u uzorku LSCO-a dopiranja $x=1.5\%$.

nosti za spinsko staklasto uređenje. Zbog ograničene osjetljivosti platinskih senzora nismo mogli ispitati ponašanje ovih uzoraka na temperaturama nižim od 10K. Unatoč tomu, rezultati mjerenja su kvalitativno u skladu s postojanjem feronematika kao dobro definirane elektronski uređene faze u jako poddopiranim kupratima, ali za konačnu potvrdu tvrdnje trebalo bi provesti dodatna mjerenja.

5.3 *Budući planovi i poboljšanje metode*

Kako bismo opravdali naše indicije za postojanje faznog prijelaza u jako poddopiranom režimu kupratnih spojeva, buduća mjerenja namjeravamo provesti na uzorcima jednakih masa. Uz detaljniju analizu ponašanja mjerenja s brzinom grijanja mogli bismo utvrditi korelaciju između termalizacije uzoraka i njihove mase te provjeriti ponašanje dobivenih signala za monokristalne uzorke i uzorke u prahu istih dopiranja. To bi nam dalo jasniji uvid u najefikasniju brzinu grijanja kojom bismo detektirali kvalitetnije signale.

Zbog lošije osjetljivosti platinskih senzora u području temperatura od interesa, trebalo bi pronaći za njih adekvatnu zamjenu. Bilo bi poželjno da takav senzor ima dobro definiranu osjetljivost i na nižim temperaturama od 10K. CERNOX tempera-

turni senzori se nameću kao opcija u slučaju da se njihov otpor relativno identično ponaša s temperaturom. Time bismo dobili uvid u ponašanje mjerenja ispod 10K i provjerili ostavlja li spinsko staklasto uređenje svoj potpis u toplinskom kapacitetu.

Nadalje, pri analizi dobivenih podataka, bilo bi poželjno konstruirati novu funkciju prilagodbe koja preciznije opisuje pozadinu i ponašanje toplinskog kapaciteta ovih uzoraka. Također, trebalo bi ispitati uzorke s poznatim faznim prijelazom prvog reda. Oni bi nam poslužili kao primjer na kojem bismo mogli odrediti najbolju funkciju prilagodbe za takav tip faznog prijelaza.

Ako se potvrdi vjerodostojnost dobivenih rezultata, sljedeći korak bi bio utvrđivanje veze s pretpostavljenom feronematskom fazom. Feronematik posjeduje slomljenu inverzijsku simetriju, stoga bi daljnja ispitivanja trebalo provesti tehnikom koja je osjetljiva na takav lom simetrije i usporediti dobivene temperature. Detekcija piezo efekta u ovim uzorcima mogla bi poslužiti u toj namjeri.

6 Zaključak

Izrađena proba za diferencijalno mjerenje toplinskog kapaciteta na malim uzorcima ispod sobne temperature pokazala se osjetljivom metodom detekcije faznih prijelaza. Mjerenja smo proveli na praškastim uzorcima LSCO-a dopiranja $x=1.5\%$, 2.5% , 3% i 3.5% te monokristalnim uzorcima dopiranja $x=2\%$ i 12.5% . Od navedenih uzoraka sami smo sintetizirali $x=2.5\%$ i 3.5% . Kvalitetu i dopiranje uzoraka $x=2.5\%$, 3% i 3.5% potvrdili smo mjerenjem temperature strukturnog prijelaza iz ortorompske u tetragonsku strukturu pomoću raspršenja rendgenskih zraka. Lošija razlučivost difrakcijskih vrhova ortorompske stukture u uzorcima dopiranja 3% i 3.5% ostavila je otvoreno pitanje poveznice s kvalitetom samog uzorka.

Primijenili smo poseban postupak analize dobivenih podataka pri kojem pozadinu modeliramo polinomom devetog stupnja, a traženi vrh faznog prijelaza Gaussovom funkcijom. Ovakav postupak učinio je ovu metodu detekcije malih promjena u toplinskom kapacitetu mogućom. Uspješno smo odredili temperaturu supravodljivog prijelaza LSCO-a dopiranja $x=12.5\%$. Odabrani uzorak, svojom vrlo malom masom od samo 7mg , potvrdio je visoku osjetljivost naše probe. Za uzorak dopiranja $x=1.5\%$ dodatno smo potvrdili antiferomagnetski prijelaz s Neelovom temperaturom od oko 104K koja se jako dobro slaže s literaturom. Detekcijom takvog signala na relativno visokim temperaturama, pokazali smo primjenu ove metode na velikom rasponu temperatura.

U mjerenjima provedenim na jako poddopiranim uzorcima LSCO kuprata detektirani su slabi signali koji možda otkrivaju novo elektronsko uređenje. Signali su pronađeni u uskom rasponu temperatura oko 30K i kvalitativno se slažu s opisom teorijski predviđenog feronematskog uređenja.

Vjerujemo da bi uz primjenu drugih tehnika, bilo vrijedno ispitati jako poddopirani režim faznog dijagrama kuprata u potrazi za novim uređenjima. Time bismo bolje razumjeli normalno stanje kupratnih spojeva i njihovu poveznicu sa supravodljivošću. Detekcija feronematika dala bi vrlo važno objašnjenje raspada Mottovog izolatora s dopiranjem te nastanka određenih zanimljivih uređenja koje pronalazimo na višim dopiranjima.

Dodaci

Dodatak A Programski kod za prilagodbu

Programski kod napisan za Wolfram Mathematica, pomoću kojeg smo tražili najbolju prilagodbu funkcije na podatke.

```
podaci = Import["c:/.../mjerenje.txt", "Data"];
T0 = 30; (fiksirana konstanta)
funkcija =
  y0 + a1*x + a2*x^2 + a3*x^3 + a4*x^4 + a5*x^5 + a6*x^6 + a7*x^7 +
  a8*x^8 + a9*x^9 +
  a*(Exp[-(x - T0)^2/Delta^2])
mod = FindFit[
  podaci, {funkcija}, {{y0, -500}, {a1, 10}, {a2, 1}, {a3, 0}, {a4,
    0}, {a5, 0}, {a6, 0}, {a7, 0}, {a8, 0}, {a9,
    0}, {a, -1}, {Delta, 2}}, x, MaxIterations -> 1000];
model = {y0, a1, a2, a3, a4, a5, a6, a7, a8, a9, a,
  T0, Delta} /. mod
Show[Plot[funkcija /. mod, {x, 0, 60}],
  ListPlot[podaci, PlotRange -> All]]
i = 1;
aa = Length[podaci];
razlika = Array[1, aa];
TT = Array[1, aa];
While[i < aa,
  razlika[[i]] =
  podaci[[i,
    2]] - (model[[1]] + model[[2]]*podaci[[i, 1]] +
    model[[3]]*podaci[[i, 1]]^2 + model[[4]]*podaci[[i, 1]]^3 +
    model[[5]]*podaci[[i, 1]]^4 + model[[6]]*podaci[[i, 1]]^5 +
    model[[7]]*podaci[[i, 1]]^6 + model[[8]]*podaci[[i, 1]]^7 +
    model[[9]]*podaci[[i, 1]]^8 + model[[10]]*podaci[[i, 1]]^9);
  TT[[i]] = podaci[[i, 1]];
  i = i + 1;
];
data2 = Thread[{TT, razlika}];
ListLinePlot[data2, PlotRange -> All]
```

Literatura

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller Possible high T_C superconductivity in the BaLa- CuO system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64, 189–193 (1986).
- [2] Capati, S. Caprara, C. Di Castro, M. Grilli, G. Seibold, J. Lorenzana, Electronic polymers and soft-matter-like broken symmetries in underdoped cuprates. *Nat. Commun.* 6, 7691 (2015); doi:10.1038/ncomms8691
- [3] N. Plakida, High-Temperature Cuprate Superconductors. Springer series in solid-state science 166, 2010.
- [4] J. Zaanen, B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida, From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature* 518, 179–186 (2015).
- [5] M. R. Norman, D. Pines, C. Kallin, The pseudogap: friend or foe of high T_C ? *Advances in Physics* 54, 715–733 (2005).
- [6] J. M. Tranquada, Spins, Stripes, and Superconductivity in Hole-Doped Cuprates. *Lectures on the Physics of Strongly Correlated Systems XVII* AIP Conf. Proc. 1550, 114-187 (2013); doi: 10.1063/1.4818402
- [7] B. Keimer, N. Belk, R. J. Birgeneau, A. Cassanho, C. Y. Chen, M. Greven, M. A. Kastner, Magnetic excitations in pure, lightly doped, and weakly metallic La_2CuO_4 . *Phys. Rev. B* 46, 14034 (1992).
- [8] Patrick A. Lee, Naoto Nagaosa, Xiao-Gang Wen, Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev. Mod. Phys.* 78, 17 (2006).
- [9] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, S. Tajima, Optical spectra of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: Effect of carrier doping on the electronic structure of the CuO_2 plane. *Phys. Rev. B* 43, 7942 (1991).
- [10] Yoichi Ando, Seiki Komiya, Kouji Segawa, S. Ono, Y. Kurita, Electronic Phase Diagram of High- T_C Cuprate Superconductors from a Mapping of the In-Plane Resistivity Curvature. *Phys. Rev. Lett.* 93, 267001 (2004).

- [11] Yoichi Ando, G. S. Boebinger, A. Passner, Logarithmic Divergence of both In-Plane and Out-of-Plane Normal-State Resistivities of Superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ in the Zero-Temperature Limit. *Phys. Rev. Lett.* 75, 4662 (1995).
- [12] Ch. Niedermayer, C. Bernhard, T. Blasius, A. Golnik, A. Moodenbaugh, J. I. Budnick, Common Phase Diagram for Antiferromagnetism in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ as Seen by Muon Spin Rotation. *Phys. Rev. Lett.* 80, 3843 (1998).
- [13] F. C. Chou, F. Borsa, J. H. Cho, D. C. Johnston, A. Lascialfari, D. R. Torgeson, J. Ziolo, Magnetic Phase Diagram of Lightly Doped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ from ^{139}La Nuclear Quadrupole Resonance. *Phys. Rev. Lett.* 71, 2323 (1993).
- [14] D. S. Fisher, G. M. Grinstein, Anil Kurana. Theory of Random Magnets, *Phys. Today* 56, Dec. 1988.
- [15] K. Yamada, C. H. Lee, K. Kurahashi, J. Wada, S. Wakimoto, S. Ueki, H. Kimura, Y. Endoh, S. Hosoya, G. Shirane, R. J. Birgeneau, M. Greven, M. A. Kastner, Y. J. Kim, Doping dependence of the spatially modulated dynamical spin correlations and the superconducting-transition temperature in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* 57, 6165 (1998).
- [16] M. Fujita, K. Yamada, H. Hiraka, P. M. Gehring, S. H. Lee, S. Wakimoto, G. Shirane, Static magnetic correlations near the insulating-superconducting phase boundary in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* 65, 064505 (2002).
- [17] W. Tabis, B. Yu, I. Bialo, M. Bluschke, T. Kolodziej, A. Kozłowski, Y. Tang, E. Weschke, B. Vignolle, M. Hepting, H. Gretarsson, R. Sutarto, F. He, M. Le Tacon, N. Barišić, G. Yu, M. Greven, New insight into cuprate charge order from X-ray measurements of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. arxiv :1702.03348 (2017).
- [18] M. Fujita, H. Hiraka, M. Matsuda, M. Matsuura, J. M. Tranquada, S. Wakimoto, G. Xu, K. Yamada, Progress in Neutron Scattering Studies of Spin Excitations in High- T_C Cuprates. *J. Phys. Soc. Jpn.* 81, 011007 (2012).
- [19] G. Seibold, M. Capati, C. Di Castro, M. Grilli, J. Lorenzana, Hidden ferronematic order in underdoped cuprates. *Phys. Rev. B* 87, 035138 (2013).

- [20] G. Seibold, C. Di Castro, M. Grilli, J. Lorenzana, Spin excitations of ferronematic order in underdoped cuprate superconductors. *Sci. Rep.* 4, 5319 (2014).
- [21] C. N. R. Rao, R. Nagarajan i R. Vijayaraghavan, Synthesis of cuprate superconductors. *Supercond. Sci. Technol.* 6, 1-22 (1993).
- [22] S.-H. Baek, P. C. Hammel, M. Hücker, B. Büchner, U. Ammerahl, A. Revcolevschi, B. J. Suh, Structural transitions in a doped lanthanum cuprate. *Phys. Rev. B* 87, 174505 (2013).
- [23] T. Sasagawa, K. Kishio, Y. Togawa, J. Shimoyama, K. Kitazawa, First-Order Vortex-Lattice Phase Transition in $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ Single Crystals: Universal Scaling of the Transition Lines in High-Temperature Superconductors *Phys. Rev. Lett.* 80, 4297 (1998).
- [24] A. Schilling, O. Jeandupeux, High-accuracy differential thermal analysis: A tool for calorimetric investigation on small high-temperature-superconductor specimens. *Phys. Rev. B* 52, 9714 (1995).
- [25] B. Wunderlich, Thermal Analysis, Academic Press, New York, 1990.
- [26] LakeShore, cryogenic temperature sensors, platinum rtd, <http://www.lakeshore.com/products/cryogenic-temperature-sensors/platinum-rtds/models/pages/overview.aspx>
- [27] Paul F. Sullivan, G. Seidel, Steady-State, ac-Temperature Calorimetry. *Phys. Rev.* 173, 679 (1968).
- [28] Minoru Nohara, Takashi Suzuki, Yoshiteru Maeno, Toshizo Fujita, Isao Tanaka, Hironao Kojima, Unconventional lattice stiffening in superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ single crystals. *Phys. Rev. B* 52, 570 (1995)
- [29] S. A. Kivelson, E. Fradkin, V. J. Emery, Electronic liquid-crystal phases of a doped Mott insulator. *Nature* 393, 550-553 (1998).
- [30] E. Fradkin, S. A. Kivelson, John M. Tranquada, Theory of intertwined orders in high temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.* 87, 457 (2015).
- [31] F. C. Chou, N. R. Belk, M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, A. Aharony, Spin-Glass Behavior in $\text{La}_{1.96}\text{Sr}_{0.04}\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* 75, 2204 (1995).

- [32] D. Haug, V. Hinkov, Y. Sidis, P. Bourges, N. B. Christensen, A. Ivanov, T. Keller, C. T. Lin, B. Keimer, Neutron scattering study of the magnetic phase diagram of underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *New J. of Phys.*, 12, 105006 (2010).
- [33] Z. Viskadourakis, I. Radulov, A. P. Petrović, S. Mukherjee, B. M. Andersen, G. Jelbert, N. S. Headings, S. M. Hayden, K. Kiefer, S. Landsgesell, D. N. Argyriou, C. Panagopoulos, Low-temperature ferroelectric phase and magnetoelectric coupling in underdoped $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$. *Phys. Rev. B* 85, 214502 (2012).
- [34] D. Pelc, M. Vučković, H. J. Grafe, S. H. Baek and M. Požek, Unconventional charge order in a co-doped high- T_c superconductor. *Nat. Commun.* 7, 12775 (2016).