

ЗАВИСИМОСТЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ КЕРАМИК $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ОТ ТИПА РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ИОНА R

*Н.В. Аншукова, Ю.В. Бугославский, В.Г. Веселаго, А.И. Головашкин,
О.В. Ершов, И.А. Зайцев, О.М. Иваненко,
А.А. Кордюк, А.А. Минаков, К.В. Мицен*

Обнаружена сильная зависимость линейного по температуре вклада в низкотемпературную теплоемкость высокотемпературных сверхпроводников при замещении немагнитного Y на магнитные редкоземельные ионы. Показано, что низкотемпературная аномалия в фоновой теплоемкости описывается моделью одноосного кристалла.

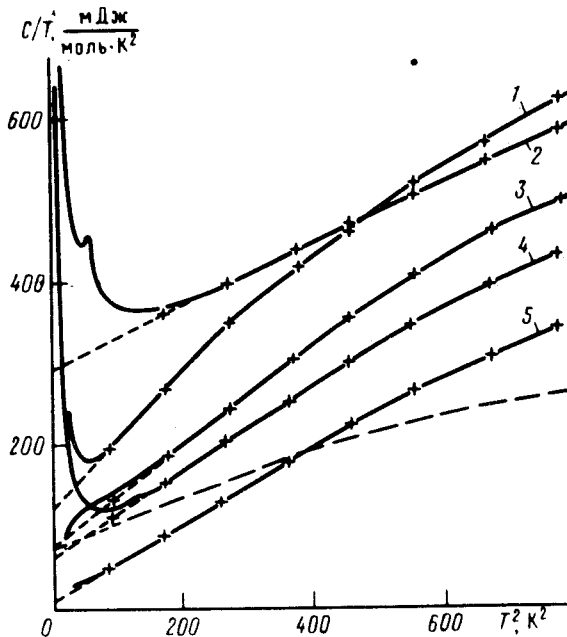
У высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+\delta}$ наблюдался ¹⁻³ заметный линейный по температуре T вклад в их низкотемпературную теплоемкость $C = \gamma T + VT^3 + \dots$. Величина γ зависит от δ , как это показано в работе ³, и составляет $\sim 5 - 20$ мДж · моль⁻¹ · К⁻², превышая электронный вклад в теплоемкость нормальных металлов. Такая зависимость теплоемкости от температуры не характерна для обычных сверхпроводников, у которых в сверхпроводящем состоянии электронный вклад в низкотемпературную теплоемкость экспоненциально мал. Наличие такого вклада в теплоемкость ВТСП можно было бы объяснить присутствием в образцах $\sim 1\%$ неконтролируемой несверхпроводящей фазы с γ в сто раз большей, чем у нормальных металлов, однако сам факт существования вещества с таким большим γ требует объяснения. С другой стороны, в работе ⁴ такая зависимость теплоемкости от температуры объясняется наличием в ВТСП спиновых квазичастиц без заряда и со спином $1/2$, т. е. фермионов. Эти фермионы могли бы взаимодействовать с магнитными примесями посредством дипольных или обменных взаимодействий, что в свою очередь могло бы приводить к зависимости эффективной массы спинов, а следовательно, и γ от концентрации этих примесей. Можно ожидать, что величина γ в ВТСП будет зависеть от замещений немагнитного Y на магнитные редкоземельные (РЗ) ионы. В работах ⁵⁻⁷ исследовалась теплоемкость ВТСП керамик с различными магнитными РЗ ионами, где основное внимание было направлено на изучение аномалий теплоемкости вблизи температуры T_N перехода образцов в антиферромагнитное состояние. В работе ⁸ исследовалась аномалия в фоновой теплоемкости образцов $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при $T = 20 - 25$ К. Аналогичные аномалии были замечены в работе ² при исследовании образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$.

В данной работе мы нашли способ описания этой аномалии, учтя анизотропию кристаллической решетки ВТСП, и, выделив линейный по температуре вклад в $C(T)$, изучили влияние замещения немагнитного Y магнитными РЗ ионами на величину γ в керамиках $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+\delta}$ с $R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$.

Измерения теплоемкости проводились при помощи модуляционного микрокалориметра ⁹ в режиме линейного увеличения температуры со скоростями $0,1 - 1$ К · мин⁻¹. Амплитуды модуляции температуры образцов изменялись в пределах $10^{-3} - 10^{-1}$ К при частотах модуляции $10 - 60$ Гц и температурах $3 - 30$ К. Теплоемкость микроподложки образца составляла $10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$ Дж · К⁻¹ при $3 - 100$ К и ее величина учитывалась при измерениях. Абсолютная погрешность измерений теплоемкости не превышала 5% , а относительная $\sim 1\%$. Исследуемые образцы весом ~ 10 мГ имели форму дисков $\Phi 3$ мм толщиной $0,3$ мм. Однофазность образцов, приготовленных по стандартной технологии спекания окислов соответствующих материалов, устанавливалась при помощи рентгеноструктурного анализа с погрешностью $\sim 1 - 2\%$. Все исследованные образцы с $T_c = 91 - 94$ К и шириной перехода в сверхпроводящее состояние $\Delta T \sim 1 - 2$ К имели в T_c скачок теплоемкости $\Delta C/C \approx$

$\approx 2,5\%$. Температуры T_c , величины ΔT определялись из температурных зависимостей теплоемкости, диамагнитного момента, а также действительной и мнимой частей динамической магнитной восприимчивости.

Результаты измерений в координатах C/T от T^2 представлены на рисунке. Можно видеть, что кроме низкотемпературного магнитного вклада C_M в теплоемкость C имеется значительный линейный по T вклад с коэффициентом γ , определяемым по отсечке на оси ординат



Температурные зависимости теплоемкости образцов $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+\delta}$ при $\delta \approx 0,5$ и $\text{R} = \text{Yb}$ — кривая 1, Ho — 2, Tm — 3, Gd — 4, Y — 5. Крестиками обозначены расчетные значения теплоемкости, вычисленные по формуле (1). Температурная зависимость теплоемкости образцов BaCuO_2 — штриховая линия

при $T \rightarrow 0$. Величина C_M велика вблизи температуры магнитного перехода и быстро убывает при увеличении T . Например, у гадолиниевых образцов $T_N = 2,2 \text{ K}^{5-8}$ и при $T > 10 \text{ K}$ зависимость $C/T = \gamma + \beta T^2 + C_M/T$ от T^2 линейна, т. е. вклад C_M при этих температурах пренебрежимо мал. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается излом в зависимостях C/T от T^2 , особенно заметный у образцов с Yb и Tm . Оказалось, что хорошим приближением для описания фононной теплоемкости этих образцов является модель одноосного кристалла, у которого упругость вдоль длинной оси кристаллической решетки заметно меньше, чем в плоскости перпендикулярной к этой оси. Это означает, что решетка легко деформируется при относительном сдвиге слоев, перпендикулярных к этой оси, т. е. у поперечных колебаний распространяющихся вдоль оси, скорость звука v_{\parallel} наименьшая, а в направлениях перпендикулярных к этой оси скорость звука v_{\perp} заметно выше. В связи с этим можно ввести две температуры Дебая $\Theta_1 = \hbar v_{\parallel} \pi c^{-1} k^{-1}$ и $\Theta_2 = \hbar v_{\perp} 2\sqrt{\pi} a^{-1} k^{-1}$, где k и \hbar — постоянные Больцмана и Планка, c и a — параметры решетки вдоль и перпендикулярно к длинной оси ($c \approx 3a$), $\Theta_1 \ll \Theta_2$. Тогда при $T < \Theta_1$ возбуждаются колебания с волновыми векторами q внутри эллипсоида $q_{\parallel}^2 v_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2 v_{\perp}^2 = (kT/\hbar)^2$, а при $T > \Theta_1$ — внутри диска с высотой $2\pi/c$ и с радиусом $q_{\perp} = kT/\hbar v_{\perp}$. Теплоемкость, соответствующую поперечным колебаниям, удобно представить в виде суммы двух интегралов по этим двум областям. Для описания низкотемпературной теплоемкости, связанной с продольными колебаниями, ограничимся изотропным приближением, введя Дебаевскую температуру Θ_3 . Можно показать, что $\Theta_3 \sim \Theta_2 \gg \Theta_1$, т. к. продоль-

ные колебания всегда связаны с деформациями во всех трех направлениях. Таким образом, фононную теплоемкость ВТСП можно представить в виде:

$$C_{\Phi} = pR_0 \left\{ 4 \left[\frac{T^3}{\Theta_1 \Theta_2^2} F(z_1) + \frac{T^2}{\Theta_2} (\phi(z_2) - \phi(z_3)) \right] + 3 \left(\frac{T}{\Theta_3} \right)^2 F(z_4) \right\}, \quad (1)$$

где $p = 13$ — число ионов в элементарной ячейке $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, R_0 — газовая постоянная,

$F(z) = \int_0^z x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx$, $\phi(z) = \int_0^z x^3 e^x (e^x - 1)^{-2} dx$, $z_1 = \Theta_1/T$, $z_2 = \Theta_2/T$, $z_3 = \sqrt{2}/3 \Theta_1/T$, $z_4 = \Theta_3/T$. Из (1) можно видеть, что первые два члена при $T \ll \Theta_1$ дают величину $\sim T^3/\Theta_1 \Theta_2^2$, а при $T \gg \Theta_1$ — величину $\sim T^2/\Theta_2$. При $T \gg \Theta_2$, Θ_3 выполняется закон Дюлонга и Пти: $C_{\Phi} = 3pR_0$. Зависимость (1) испытывает излом в координатах C/T от T^2 при $T_0 \approx \Theta_1/3,9$. Поэтому из экспериментальных значений T_0 можно сразу определить Θ_1 . Из рис. 1 можно видеть, что экспериментальные зависимости $C(T)$ хорошо согласуются со значениями $\gamma T + C_{\Phi}$, вычисленными по формуле (1) при $\Theta_1 = 90, 83, 86, 62$ К; $\Theta_2 = 850, 810, 740, 515$ К; $\Theta_3 = 295, 299, 279, 320$ К и $\gamma = 10, 60, 70, 100$ мДж·моль $^{-1}$ К $^{-2}$ для образцов с $R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tm}, \text{Yb}$ соответственно. Из этого ряда выпадают результаты для образцов с Ho , у которых теплоемкость можно описать изотропной моделью с температурой Дебая $\Theta = 404$ К и $\gamma = 290$ мДж·моль $^{-1}$ К $^{-2}$.

Итак, аномалия фононной теплоемкости ВТСП хорошо описывается моделью одноосного кристалла и эта аномалия зависит от порядкового номера РЗ иона. Зная Θ_1 и Θ_2 , можно оценить анизотропию скорости поперечного звука $v_{\perp}/v_{\parallel} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{a}{c} \Theta_2/\Theta_1 \approx 2,5 - 3$ при $c/a = 3$. Оказалось, что величина γ в десятки раз возрастает при замещении немагнитного Y на магнитные РЗ ионы. Для того, чтобы объяснить измеренные значения γ присутствием в образцах фазы BaCuO_2 (см. рисунок), приходится предполагать, что например, в $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ этой фазы содержится не менее 40%, а в $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ — не менее 90%, что противоречит данным рентгеноструктурного анализа. Зависимость γ от типа РЗ иона можно объяснить, предполагая, что вклад γT в теплоемкость ВТСП обусловлен андерсоновскими спинонами⁴, взаимодействующими с флуктуациями намагниченности РЗ подрешетки.

Литература

1. Phillips N.E., Fisher R.A., Lacy S.E. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, Sup. 26 – 3, 1115.
2. Junod A., Bezinge A., Cattani D. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, Sup. 26 – 3, 1119.
3. Matsushita A., Oguchi T., Kimura K. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, L1953.
4. Anderson P.W., Baskaran G., Zou Z., Hsu T. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2790.
5. Brown S.E., Thompson J.D., Willis J.O. et al. Phys. Rev. B., 1987, 36, 2298.
6. Kohara T., Oda Y., Konori Y. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, L1672.
7. Ramirez A.P., Schneemeyer L.F., Waszczak J.V. Phys. Rev. B., 1987, 36, 7145.
8. Reeves M.E., Gitrin D.S., Pazol B.G. et al. Phys. Rev. B., 1987, 36, 6915.
9. Ершов О.В., Минаков А.А., Веселаго В.Г. Препринт ФИАН, 1983, №233, с. 31.